

立 S22-05

NEXAFS によるポリイミド薄膜表面の構造解析 (3)

Surface structure of polyimide films studied by NEXAFS (3)

富永 哲雄¹, 泉 謙一¹, 滝沢 優², 難波 秀利³**Tetsuo Tominaga¹, Ken-ichi Izumi¹, Masaru Takizawa², Hidetoshi Namba³**¹JSR 株式会社, ²立命館大学総合理工学研究機構, ³立命館大学理工学部物理科学科¹JSR Corporation, ²Research Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University,³Department of Physical Science, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

ラビング処理によるポリイミド薄膜表面の分子配向について調べるため, X 線吸収端微細構造 (NEXAFS)による構造解析を行った. 芳香族部位の平面性が高いポリイミドについてラビングによる異方性が大きいことが分かった.

Surface structure of polyimide films has been investigated using near-edge X-ray fine structure (NEXAFS) in order to study molecular orientation at the surface of rubbed polyimide films. An anisotropy induced by rubbing reveals to be large for polyimide with flat aromatic units.

Keywords: ポリイミド, ラビング, X 線吸収端微細構造

背景と研究目的: 液晶ディスプレイにおいて, 液晶配向膜用の高分子材料としてポリイミドが広く使われている. 液晶配向膜では液晶分子を一定方向に配向させるため, 表面を布でこするラビング処理が行われる. このラビング処理によりポリイミド分子が配向し, それにより液晶分子が配向すると考えられている.

ポリイミドは, テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮重合により得られる, 繰り返し単位にイミド結合を持つ高分子の総称で, 液晶配向膜用途においても様々な構造のポリイミドが実用化されている. ラビング処理によるポリイミド分子の配向に関する基礎データを得るため, 芳香族部位の平面性が異なるポリイミド薄膜 (PI-A および PI-B)について NEXAFS による構造解析を行った.

実験: 測定試料は, PI-AおよびPI-Bのポリイミド前駆体溶液をITO(Indium Tin Oxide)蒸着ガラス基板上に塗布し, 230°Cで熱処理することにより作製した. ラビング処理は, レーヨン製ラビング布を用い回転数400rpm, ステージ速度30min/sec, 押し込み長0.4mmで行った.

NEXAFS 測定は, 立命館大学 SR センター BL-8の NEXAFS 測定装置を用いて行った. C-K 吸収端スペクトルは, バイアス電圧 150V の部分電子収量法で測定した.

結果、および、考察: Fig.1 に芳香族部位の平面性が高いPI-A, Fig.2 に芳香族部位の平面性が低いPI-BのNEXAFSスペクトルの入射角依存性を示す. それぞれ上段はラビング処理していない試料, 中段はラビング方向と放射光の電場ベクトルが平行な試料配置, 下段は同じく

垂直な試料配置に対応し、実線は垂直入射、破線は入射角 30 度、点線は入射角 60 度のスペクトルである。PI-A および PI-B の NEXAFS スペクトルにおいて、285.3 eV、286.5 eV のピークはベンゼン環に含まれる炭素の 1s から π^* への遷移と帰属される。PI-A のラビング処理していない試料において、垂直入射に比べ斜入射のピーク強度が強いことから、ベンゼン環は表面に平行なものが多いことが分かる。一方、PI-B のラビング処理していない試料では、スペクトルの入射角変化が PI-A に比べ小さい。PI-A は芳香族部位の平面性が高いため膜表面において表面に平行なベンゼン環が多いのに対し、PI-B は芳香族部位の平面性が低いため表面における異方性が低下したと考えられる。

PI-A のラビング処理した試料では、平行配置におけるスペクトルの入射角変化がラビングなしに比べ大きくなるのに対し、垂直配置における入射角変化が小さくなることが分かる。PI-B でも平行配置におけるスペクトルの入射角変化はラビングなしに比べ大きく、垂直配置における入射角変化が小さくなっているが、PI-A に比べると変化は小さい。このようにラビングによる異方性は PI-B に比べ PI-A が大きい。この異方性はポリイミド分子がラビングにより再配向することで発現するが、芳香族の部位の平面性が高い PI-A では、ラビングによるベンゼン環の配向変化が、平面性が低い PI-B と比較して大きいことに起因する。ラビングによるベンゼン環の平面配向性およびそのラビング方向に対する異方性は、ポリマーの分子直線性、ひいては構成するモノマーユニットの一次構造平面性が大きく寄与することが示唆された。

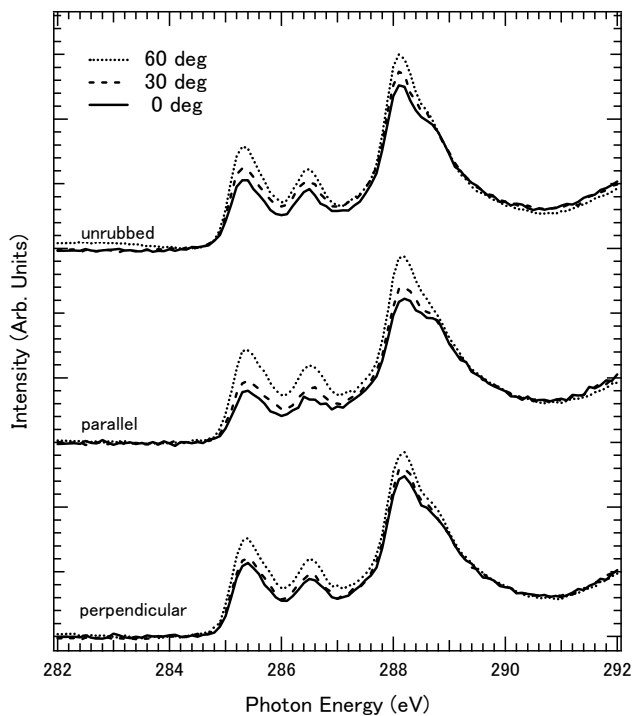


Fig.1 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-A.

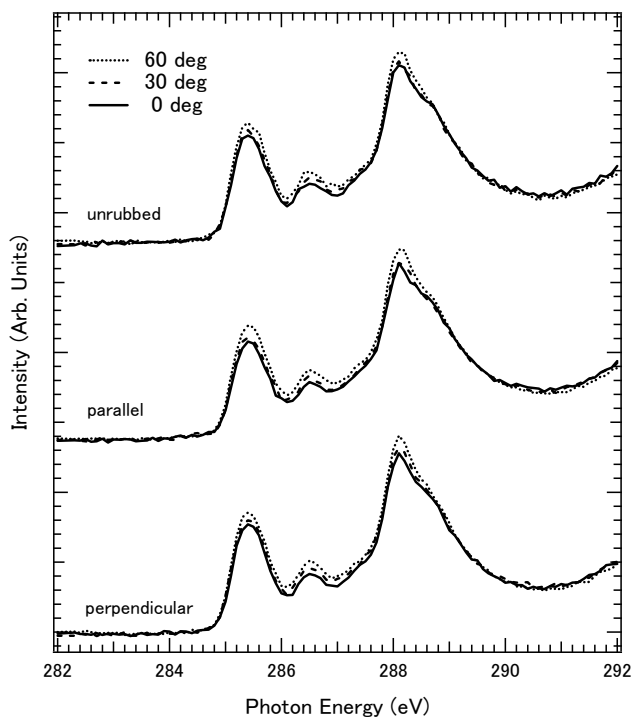


Fig.2 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-B.