

NEXAFS によるポリイミド薄膜表面の構造解析 (4)

Surface structure of polyimide films studied by NEXAFS (4)

富永 哲雄¹, 平井 剛¹, 滝沢 優², 難波 秀利³**Tetsuo Tominaga¹, Tsuyoshi Hirai¹, 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

液晶配向膜として用いられるポリイミド膜について、ポストバーク過程における熱イミド化反応を調べる目的で、焼成温度を変えた脂環式骨格を持つポリイミド膜について NEXAFS によるイミド化率の評価を行った。脂環式構造を持つポリイミドは、芳香族ポリイミドに比べイミド化反応が進行する温度が高いことが分かった。

The imidization ratio of alicyclic polyimide films post-baked at different temperatures was evaluated by NEXAFS, in order to study the thermal imidization reaction of polyimide films, which were used as alignment films, during post-baking process. It reveals that the temperature that imidization reaction proceeds is higher for alicyclic polyimide than aromatic polyimide.

Keywords: ポリイミド, イミド化, 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。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、液晶配向膜用途に様々な構造のポリイミドが実用化されている。

液晶配向膜は表面処理等により液晶を配向させる機能が付与されるが、そのメカニズムについてはまだ解明されていないことが多い。液晶の配向に影響を与える因子としては、ポリイミドの分子構造、表面処理の方法などが挙げられるが、ポリイミドのイミド化率は重要な因子の一つと考えられている。

ポリイミド膜は、一般に前駆体のポリアミック酸溶液よりスピンコートまたは印刷法で製膜した後、加熱して(ポストバーク)熱イミド化させることにより作製される。ここで、イミド化率は、焼成温度および時間により制御される。膜厚数十 nm の配向膜におけるイミド化率の評価

法として NEXAFS は非常に有効であり、以前の研究(S 立大 H17-013)で芳香族ポリイミドにおけるイミド化率の焼成温度変化を評価した。今回は脂環式骨格を持つポリイミド膜について同様の評価を行った。

実験: 試料は、ポリアミック酸溶液を ITO(Indium Tin Oxide)蒸着ガラス基板上にスピンコート法で塗布し、予備加熱(80°C/1分)により溶媒を除去したポリアミック酸膜(膜厚約 60nm)について、ホットプレートにより焼成温度 100~350°C で 20 分間加熱したものをを用いた。比較試料として、ポリイミド前駆体について溶液中でイミド化したものを ITO 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ポリイミド膜(PI-A)を用意した。

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PI-Aおよび焼成温度の異なる試料のC-K吸収端スペクトルを示す。焼成温度を上げるに従ってスペクトル形状が予備加熱のみのポリアミック酸膜(PAA)から大きく変化していることが分かる。最も大きな変化として、288 eV付近のピークの低エネルギーシフトがあげられる。このピークは、炭素の 1s軌道からカルボニルの π^* 軌道への遷移に対応し、イミド環の生成により π 電子の共役効果で低エネルギー側にシフトしたものと考えられる。同様のピークシフトは芳香族ポリイミドでも観察されている。

イミド化によるスペクトル変化は焼成温度 100~150 °Cでは顕著でなく、200 °C以上で大きく変化している。350 °Cで焼成した試料のスペクトルは、イミド化率がほぼ 100%と考えられるPI-A に近い形状となっている。焼成温度によるイミド化率変化を定量的に評価するため、各スペクトルを、

$$I = (1 - p)I_{PAA} + pI_{PI}$$

により PAA のスペクトル I_{PAA} と PI-A のスペク

トル I_{PI} の合成スペクトルとして表し、PI 成分の比率 p をイミド化率と定義する。各焼成温度におけるスペクトルについて、上記の合成を行ったところ全ての温度でスペクトルを再現することができた。このようにして得られたイミド化率の焼成温度依存性を Fig.2 に示す。Fig.1 のスペクトル形状の変化に対応し、200 °C以上でイミド化率の値が増加している。

以前の研究で求めた芳香族ポリイミドのイミド化率は、125~250°Cの範囲で大きく変化し、250°Cでイミド化反応がほぼ完了している結果であった。脂環式骨格を持つポリイミドは、芳香族ポリイミドに比べイミド化反応が進行する温度が高く、温度変化も小さいことが分かる。脂環式骨格のポリアミック酸は芳香族系のポリアミック酸に比べ分子運動の自由度が大きいので、イミド化反応の開始温度が高く、高温でも反応が進みにくいと考えられる。

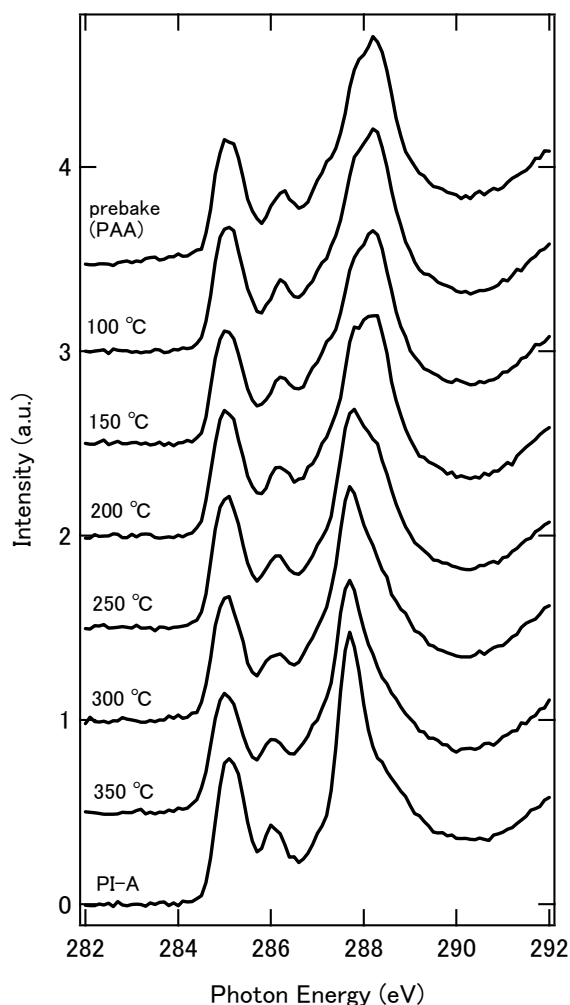


Fig.1 NEXAFS Spectra of alicyclic polyimide films post-baked at different temperatures.

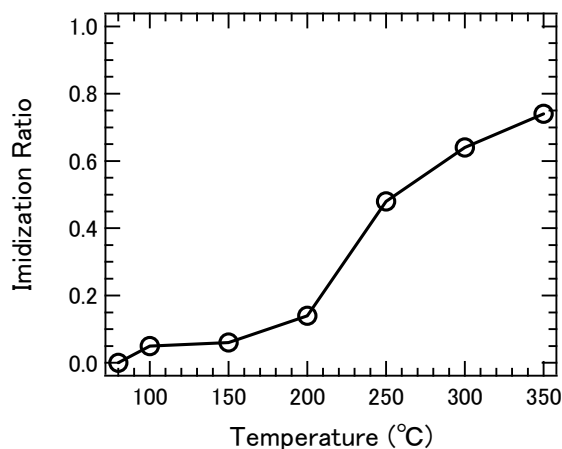


Fig. 2 Imidization ratio of alicyclic polyimide films determined by NEXAFS.