

NEXAFS によるポリイミド薄膜表面の配向解析～焼成温度の効果検討

Surface structure of polyimide films baked at different temperatures studied by NEXAFS

片桐 寛¹, 冨永 哲雄¹, 滝沢 優², 難波 秀利²
Hiroshi Katagiri¹, Tetsuo Tominaga¹, Masaru Takizawa², Hidetoshi Namba²

¹JSR 株式会社, ²立命館大学理工学部物理科学科

¹JSR Corporation, ²Department of Physical Sciences, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University

熱処理温度違いで作製したポリイミド薄膜のラビング処理を施した後の分子配向性を調べるため、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はポストバーク温度に依らずほぼ一定であったが、ラビングによる異方性はポストバーク温度が高い程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 baked at different temperatures. Flatness of aromatic units of polyimide films baked at different temperatures remains unchanged. On the other hand, an anisotropy is induced by rubbing for polyimide baked at higher-temperature.

Keywords: ポリイミド、ラビング、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用されている。ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの重縮合により得られる、繰り返し単位にイミド結合をもつ高分子の総称で、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。

液晶配向膜では、液晶分子を一定方向に配向させるため、膜表面を布でこするラビング処理を施している。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。液晶配向に影響を与える因子として、ポリイミドの分子構造や表面処理方法等が挙げられるが、イミド化率も重要な因子の一つと考えられている。しかし、イミド化率の違いが、液晶配向性に影響を及ぼすメカニズムについては明らかになっていない。

熱イミド化率の違いにおける、ラビング処理を施したポリイミド膜の分子配向性を調べるため、ポストバーク温度の異なる芳香族ポ

リイミド薄膜(PI-A)について NEXAFS による構造解析を行った。

実験: 熱イミド化率の異なる試料は、PI-Aのポリイミド前駆体(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コート法により塗布し、180°Cと300°Cで熱処理することにより作製した。180°Cで作製した試料をPI-A180、300°Cで作製した試料をPI-A300とする。ラビング処理は、レーヨン製ラビング布を用い回転数1000rpm、ステージ速度40mm/sec、押込み長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、及び、考察: Fig.1にPI-A180、Fig.2にPI-A300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を施していない試料、中段はラビング方向と

放射光の電場ベクトルが垂直な試料配置、下段は同じく平行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-A180 と PI-A300 のスペクトル形状を比較した時に最も大きく変化している 288eV 付近のピークは、炭素の 1s 軌道からカルボニルの π^* 軌道への遷移に対応する。この付近のピークでは、イミド環が生成すると、 π 電子の共役効果により高エネルギー側から低エネルギー側へピークシフトする。PI-A180 では、低エネルギー側へのピークシフトがあまり起こっていないことから、イミド化率が低いことが分かる。一方、PI-A300 では低エネルギー側へのピークシフトが見られることから、イミド化がかなり進行していることが分かる。

285.3eV、286.5eV 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-A180 及び PI-A300 のラビングしていない試料(Fig.1(a)、Fig.2(a))において、入射角に対するピーク強度の変化量はほぼ同等であることが分かる。このことから、PI-A180 及び PI-A300 の芳香族部位の膜表面に対する平面性は、イミド化率に依らず変化しないことが示唆される。

PI-A180 のラビング処理した試料(Fig.1(b)、(c))について、垂直配置及び平行配置におけるスペクトルの入射角変化は、ラビングなしとほぼ同等であり変化していないことが分かる。つまり、PI-A180 ではラビング処理による異方性が発現していない。一方、PI-A300 のラビング処理した試料(Fig.2(b)、(c))では、平面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て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っている。つまり、PI-A300 ではラビング処理により異方性が発現していることが分かる。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、イミド化率の上昇、即ちイミド環の形成がこの分子配向に大きく寄与することが示唆される。

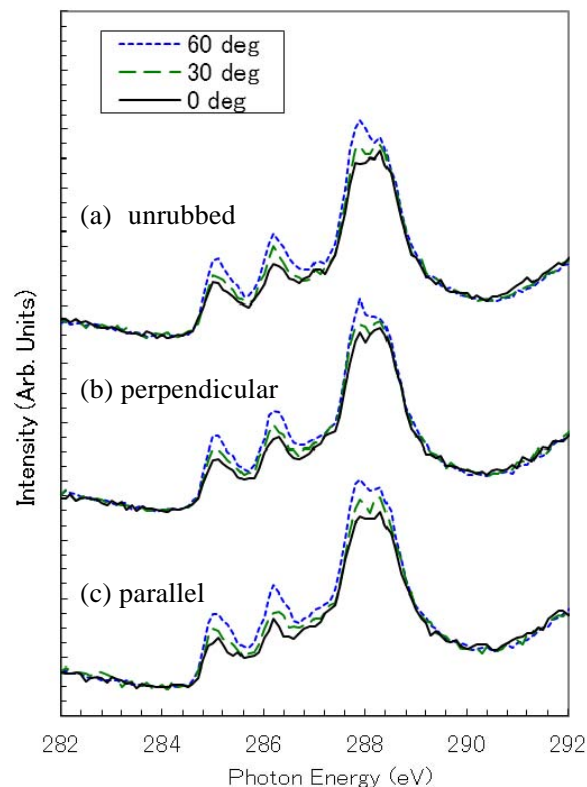


Fig. 1 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-A180.

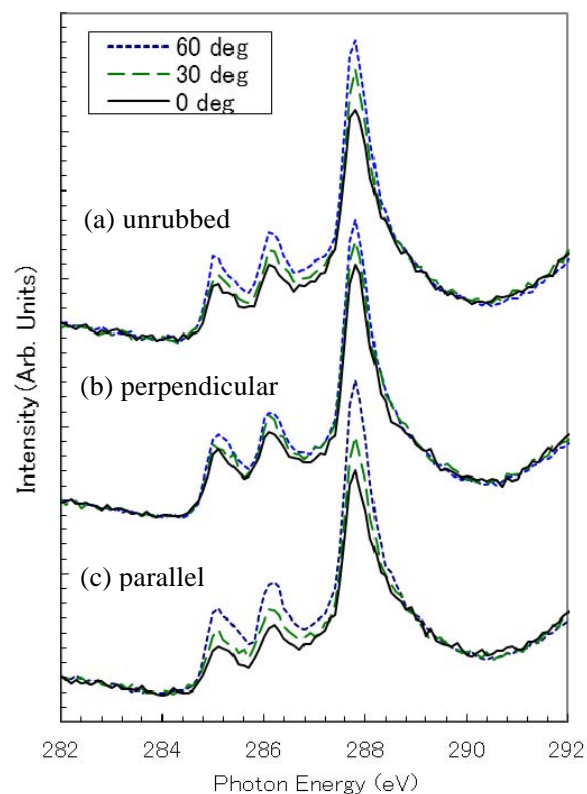


Fig. 2 Incident angle dependence of NEXAFS spectra of PI-A300.