

## すれすれ入射 X 線散乱法によるポリイミド薄膜表面の高次構造評価 Surface Structures of Polyimide Thin Films by Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering

小寺 賢<sup>a</sup>, 馬路 哲<sup>b</sup>, 杉岡 由梨<sup>a</sup>, 堀元 章弘<sup>c</sup>, 和泉 篤士<sup>c</sup>, 妹尾 政宣<sup>c</sup>  
Masaru Kotera<sup>a</sup>, Satoshi Maji<sup>b</sup>, Yuri Sugioka<sup>a</sup>, Akihiro Horimoto<sup>c</sup>, Atsushi Izumi<sup>c</sup>, Kazunobu Senoo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>神戸大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>住ベリサーチ株式会社, <sup>c</sup>住友ベークライト株式会社  
<sup>a</sup>GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIV., <sup>b</sup>S.B.RESEARCH CO., LTD.,  
<sup>c</sup>SUMITOMO BAKELITE CO.,LTD.

入射 X 線と試料表面とのなす角度が微小角であるすれすれ入射 X 線散乱法 (GISAXS) を用いることにより, 液晶配向膜として知られるポリイミド薄膜中の高次構造 (結晶/非晶領域からなる長周期構造) について検討を行った。その結果, 今回用いた BPDA-PPD タイプのポリイミドは高結晶性高分子であるため, 結晶領域と非晶領域との電子密度差に由来する長周期構造の存在は認められなかった。

キーワード: ポリイミド薄膜, 長周期構造, すれすれ入射 X 線散乱法

### 背景と研究目的:

液晶ディスプレイ (LCD) の基本性能を決定づける最重要部材として液晶配向膜が挙げられ, 現在では厚み約 50-100nm 程度のポリイミド薄膜が用いられている。このポリイミド系液晶配向膜には, ①膜表面における高い結晶化度およびイミド化反応率, ②前駆体ポリアミド酸溶液からポリイミドへの焼成プロセス低温化, ③高い液晶配向制御性, などが要求されている。一般に延伸処理を施した高分子材料は, 結晶/非晶領域からなる高次構造 (長周期構造) を形成することが知られている。つまり③については, 液晶配向膜作製過程で行われるラビング処理が膜表面での延伸処理に相当することから, 延伸物同様の長周期構造を形成すると考えられる。この長周期と液晶の相関長 (約 1000nm 程度のため, 長周期構造に対しては平均場として影響を及ぼすと考えられる) との関係は, LCD 表示特性を大きく左右する液晶の配向規制力に大きな影響を及ぼすと考えられる。

一般に高分子薄膜材料については, 薄膜化とともにバルクとは大きく異なる構造・物性を有する事が知られており, 大きな膜厚依存性を有するとも考えられる[1]。従って, 液晶配向膜としてのポリイミド薄膜については, 膜全体としての構造・特性のみならず, 特にその最表面における液晶性や結晶/非晶という高次構造などを詳細に検討する必要がある。

本課題では, すれすれ入射 X 線散乱法 (GISAXS) を用いることにより, 膜厚を異にするポリイミド薄膜について, その長周期構造の相違を検討した。

### 実験:

3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride - *p*-phenylene diamine (BPDA-PPD) ポリアミド酸の *N*-メチル-2-ピロリドン溶液 (3.5 or 6.0wt%) を, 4 インチシリコンウエハ (厚み:1mm) 上へスピンコート法 (回転条件:1000rpm, 10 秒 +4000rpm, 90 秒) により製膜し, 60°C にて 30 秒間熱処理後, 200°C および 400°C にて各温度 1 時間ずつ熱イミド化させた薄膜を測定試料に用いた。

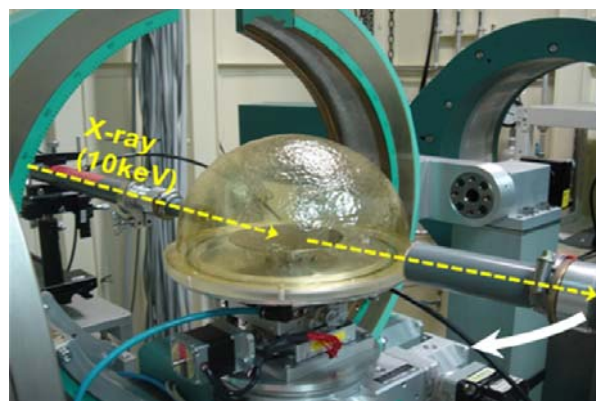


図 1. BL19B2 での測定セットアップ

GISAXS 測定は、X 線エネルギー10keVにて行い、BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて行った (図 1)。なお、空気散乱によるバックグラウンドの低減を目的に、試料周りを He ガスにて置換した。予備測定として、反射率測定により試料の全反射臨界面角 ( $\alpha_c$ ) を求め、この角度よりもわずかに大きい入射角 ( $\alpha$ ) を設定することにより、薄膜全体の情報を得た。試料面内の情報を得るために、試料面とほぼ平行な散乱ベクトルを捉えるように検出器 (シンチレーションカウンター) を面内方向にスキャンした。この際、検出器の出射角は  $\alpha$  と等しくなるように設定した。

前駆体ポリアミド酸からポリイミドへのイミド化反応の確認は、透過法による赤外線吸収スペクトル測定により行った。フーリエ変換赤外線分光器 ((株) パーキンエルマー製, FT-IR4200) を用い、試料室内を乾燥空気により置換した状態で分解能  $2\text{cm}^{-1}$ 、積算 200 回にて測定を行った。

### 結果および考察：

図 2 には、 $400^\circ\text{C}$  までの熱処理前後におけるポリアミド酸薄膜 (溶液濃度:6.0wt%) の赤外線吸収スペクトルを示した。 $1670\text{cm}^{-1}$  付近の amide I ( $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動) および  $1550\text{cm}^{-1}$  付近の amide II ( $\text{CNH}$  伸縮振動) の吸収が熱イミド化後では消滅し、イミド環に起因する  $1780\text{cm}^{-1}$  付近の imide I ( $\text{C}=\text{O}$  面内伸縮振動) および  $1380\text{cm}^{-1}$  付近の imide II ( $\text{CNC axial}$  伸縮振動) の吸収が新たに出現した [2]。また、溶液濃度 3.5wt% の薄膜試料についても同様の傾向であった。

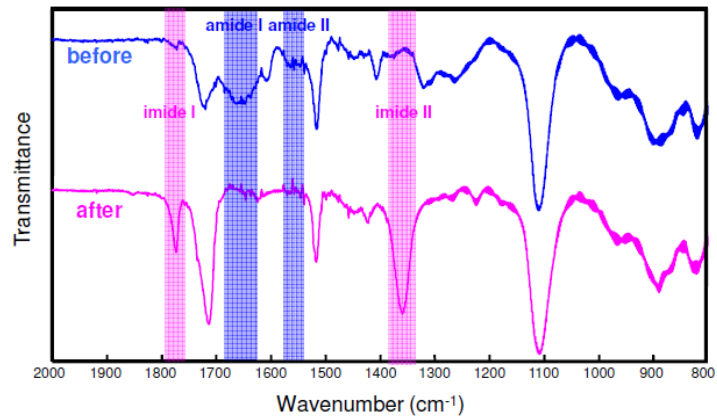


図 2. 熱処理前後におけるポリアミド酸薄膜 (溶液濃度:6.0wt%) の赤外線吸収スペクトル

これらのことから、薄膜試料についても  $400^\circ\text{C}$  まで熱処理を施すことにより最終的にイミド基が生成しており、目的とする BPDA-PPD タイプのポリイミドが生成していることが明らかとなった。

図 3 には、製膜時における溶液濃度を異にしたポリイミド薄膜試料の X 線反射率プロファイルを示した。図より、溶液濃度を変化させることで Kiessig フリンジの周期は大きく異なった。(株) リガク製 X 線反射率ソフトウェア GXRR を用いてプロファイルフィッティングさせた結果、膜厚は  $38\text{nm}$  (3.5wt%) および  $160\text{nm}$  (6.0wt%) であった。ただし、 $\alpha_c$  はそれぞれ  $0.150\text{deg}$  および  $0.135\text{deg}$  であり、膜厚が薄いほど  $\alpha_c$  は大きくなった。ここで、薄膜中での密度分布は存在しないと仮定すると、この  $\alpha_c$  より求めた薄膜密度はそれぞれ  $1.65\text{g/cm}^3$  および  $1.34\text{g/cm}^3$  となり、薄膜化に伴い試料密度が大きくなっている。

ところで、前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの熱イミド化過程においては、脱水反応を伴うイミド基の生成のみならず、結晶化や溶媒の蒸発などさまざまな現象が競争的に進行する。本実験のように比較的低濃度の溶液から作製した試料では、最終的な熱処理温度が  $400^\circ\text{C}$  と用いた

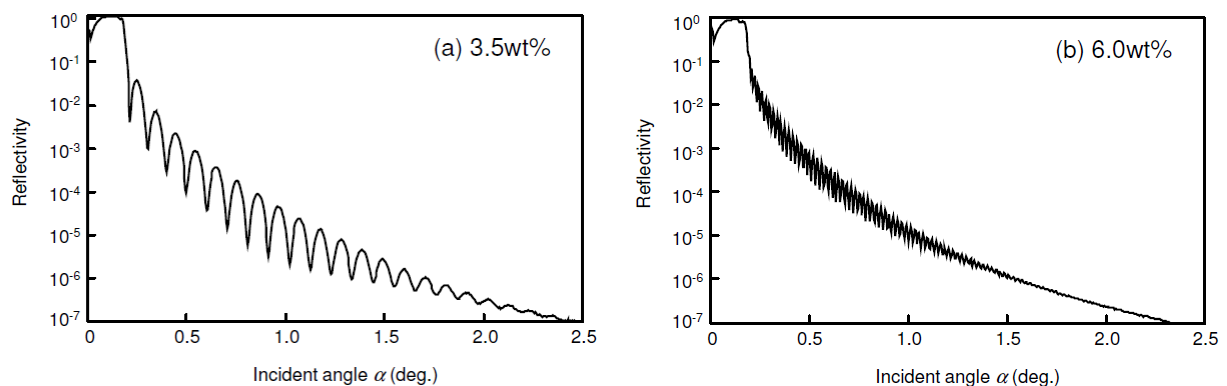


図 3. 製膜時の溶液濃度を異にするポリイミド薄膜の X 線反射率プロファイル (a) 3.5wt%, (b) 6.0wt%

溶媒の沸点以上にも関わらず、高分子鎖との何らかの相互作用により試料中には溶媒が残存していることが知られている[3,4]。このため、熱イミド化過程においては、試料作製濃度つまり初期膜厚に依存した溶媒蒸発速度を有し、薄膜化による体積効果のため溶媒が蒸発しやすくなり、見かけ上密度が高くなったと考えられた。

図4には、溶液濃度 6.0wt% (膜厚:160nm) から作製したポリイミド薄膜の GISAXS プロフィールを示した。しかしながら、高分子材料が有する長周期構造としての明確な散乱ピークは確認出来なかった。2009B2025 課題にて、われわれは同試料でのすれすれ入射 X 線回折法により結晶性を評価したが、今回用いた BPDA-PPD タイプのポリイミドは比較的剛直な分子鎖骨格構造を有するために、良好な結晶性 (高結晶化度および大きな結晶サイズ) であることを明らかにしてきた。従って、高結晶性ポリイミド構造のため、電子密度差のコントラストに依存した明確な長周期構造が得られなかったと考えられた。

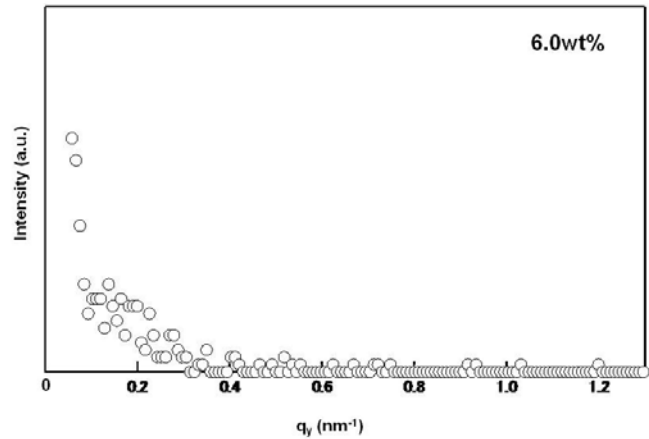


図4. ポリイミド薄膜 (6.0wt%) の面内小角 X 線散乱プロフィール

#### 今後の課題：

GISAXS 法により、BPDA-PPD タイプのポリイミド薄膜について、その長周期構造の有無について評価した。膜厚 160nm の試料については、結晶領域と非晶領域との電子密度差に由来する長周期構造の存在は認められず、このことは今回用いた BPDA-PPD タイプのポリイミドが、高結晶性高分子であるためと考えられた。

#### 参考文献：

- [1] C.B.Roth and J.R.Dutcher, *Eur.Phys.J.E.*, **12**, s01 (2003).
- [2] J.T.Young, W.H.Tsai and F.J.Boerio, *Macromolecules*, **25**, 887 (1992).
- [3] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 3615 (2000).
- [4] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 6913 (2000).