

熱イミド化過程におけるポリイミド薄膜表面の結晶化 *in-situ* 評価 In-situ Measurement of Surface Crystallization for Polyimide Thin Films during Thermal Imidization

小寺 賢^a, 馬路 哲^b, 杉岡 由梨^a, 妹尾 政宣^c
Masaru Kotera^a, Satoshi Maji^b, Yuri Sugioka^a, Kazunobu Senoo^c

^a神戸大学大学院工学研究科, ^b住ベリサーチ株式会社, ^c住友ベークライト株式会社
^aGRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, KOBE UNIV., ^bS.B.RESEARCH CO., LTD.,
^cSUMITOMO 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 線回折法 (GIXD) を用いることにより, 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ける薄膜中での結晶形成過程を検討した。その結果, まず先に溶媒の蒸発とともにイミド化反応が進行し, 反応がほぼ終息する 250°C 付近より結晶化が開始・進行することが明らかとなった。

キーワード: ポリイミド薄膜, 熱イミド化過程, すれすれ入射 X 線回折法

背景と研究目的:

液晶ディスプレイ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。

一般にポリイミドは, ポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液の加熱・脱水反応 (イミド化) により生成され。この際, 単なる脱水反応のみならず溶媒の蒸発・結晶化が競争的に進行し, 最終的に得られるポリイミドの構造および物性は, この熱イミド化反応過程に大きく依存することが知られている[1,2]。従って, 液晶配向膜としてのポリイミド薄膜についても, 最終的に得られる配向膜の構造・物性のみならず, 特にこれらの形成過程をその場観察などにより詳細に検討する必要がある。

本課題では, すれすれ入射 X 線回折法 (GIXD) を用いた前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの加熱 *in-situ* 測定により, 熱イミド化過程について検討を行った。

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, 6.0wt%) を, 4 インチシリコンウエハ (厚み:1mm) 上へスピニングコート法 (回転条件: 1000rpm, 10 秒+4000rpm, 90 秒) により製膜し, 60°C にて 30 秒間熱処理した薄膜を測定試料に用いた。

GIXD 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 社製多軸回折計上の Anton Paar 社製 DHS1100 加熱セルに試料を設置し, ステップ上に昇温させながら各温度にて測定を行った (図 1)。なお, 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, 検出器の出射角は入射角の値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, フーリエ変換赤外線分

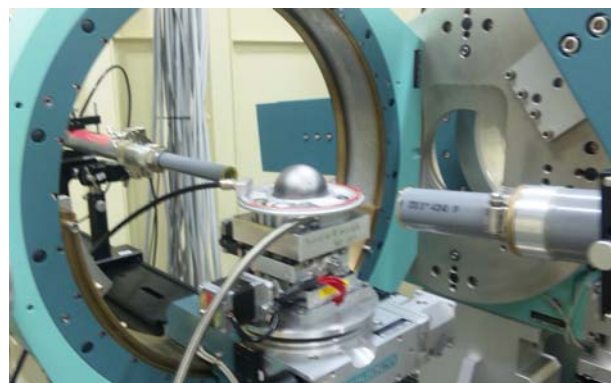


図 1. BL19B2 での測定セットアップ

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 2cm^{-1} ，積算 200 回にて，透過法による赤外線吸収スペクトルにより測定を行った。

結果および考察：

図 2 には， 400°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。 1670cm^{-1} 付近の amide I（ $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動）および 1550cm^{-1} 付近の amide II（ 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 1780cm^{-1} 付近の imide I（ $\text{C}=\text{O}$ 面内伸縮振動）および 1380cm^{-1} 付近の imide II（ CNC axial 伸縮振動）の吸収が新たに出現した [3]。また，溶液濃度 3.5wt% の薄膜試料についても同様の傾向を示した。これらのことから，薄膜試料についても 400°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。

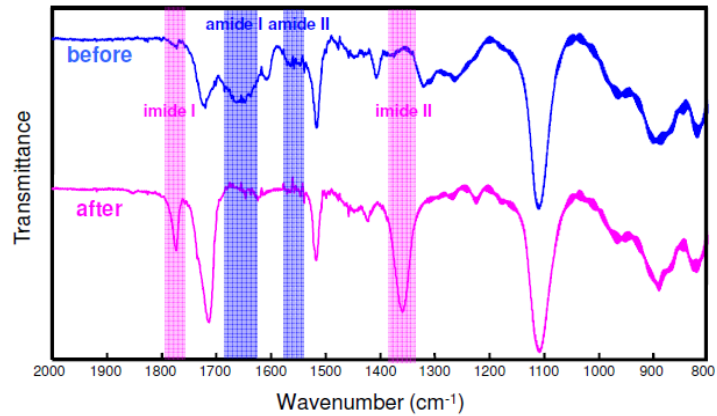


図 2. 熱処理前後におけるポリアミド酸薄膜（溶液濃度:6.0wt%）の赤外線吸収スペクトル

図 3 には，溶液濃度 6.0wt% からのポリアミド酸薄膜試料について，熱イミド化過程におけるイミド化度と膜厚の変化を示した。ここで，イミド化度は赤外線吸収スペクトルにより，imide I の吸光度を， 1500cm^{-1} のフェニル環の吸光度で規格化した相対比より求めた。図より， 100°C 付近よりイミド化は急激に進行し， 250°C 付近で反応はほぼ終息している。また，膜厚についてもイミド化度と同様に 100°C 付近より急激に減少し， 250°C 付近でその減少率は小さくなっている。このことより，熱イミド化過程においては溶媒蒸発に伴う膜厚の減少とともに，イミド化反応が進行していることが明らかとなった。

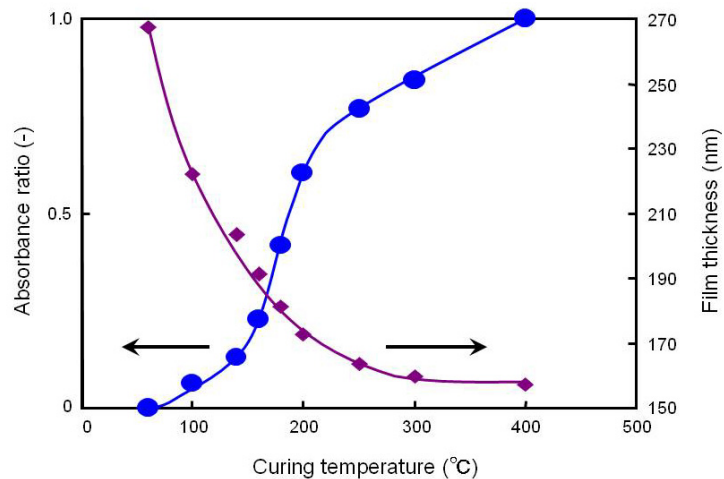


図 3. 熱イミド化過程におけるイミド化度と膜厚の変化

図 4 には，各温度における面内回折プロファイルを示した。ここでは X 線入射角 $\alpha=0.17\text{deg.}$ とし，薄膜全体からの回折情報を得た。回折プロファイルより 200°C 付近まで変化は見られないが， 250°C 以上の温度では $2\theta=9\text{deg.}$ の BPDA-PPD タイプポリイミド 004 反射が現れており，温度の上昇とともにその回折強度は大きくなった。また，高次の 006，0010，0014 反射も確認することが出来た。このことより，結晶化は約 250°C 付近から開始し，成長することが明らかとなっ

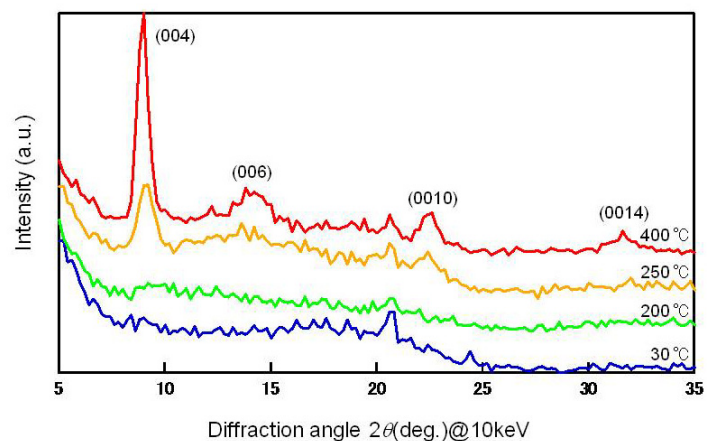


図 4. 熱イミド化過程におけるポリイミド薄膜の面内回折プロファイル

た。さらに、図 3 の結果と合わせると、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、まず 100°C 付近から溶媒の蒸発を伴ったイミド化反応が開始し、250°C 付近で反応がほぼ終息してから次に結晶化が開始すると考えられた。

今後の課題：

GIXD 法により、BPDA-PPD タイプのポリイミド薄膜について、その熱イミド化過程を加熱 in-situ 測定により評価した。その結果、まずイミド化反応が開始し、反応がほぼ終息する 250°C 付近より結晶化が開始し、温度の上昇とともに結晶化が進行することが明らかとなった。今後は膜厚を異にする測定により、溶媒の蒸発速度等を含めた熱イミド化過程の詳細な解析を行う予定である。

参考文献：

- [1] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 3615 (2000).
- [2] M.Kotera, T.Nishino and K.Nakamae, *Polymer*, **41**, 6913 (2000).
- [3] J.T.Young, W.H.Tsai and F.J.Boerio, *Macromolecules*, **25**, 887 (1992).