

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(2) *In-situ* Measurement of Surface Crystallization for Polyimide Thin Films during Thermal Imidization(2)

小寺 賢^a, 馬路 哲^b, 杉岡 由梨^a, 駒田 めぐみ^a, 野田 実希^c, 妹尾 政宣^c
 Masaru Kotera^a, Satoshi Maji^b, Yuri Sugioka^a, Megumi Komada^a, Miki Noda^c, 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ポリイミド薄膜の結晶形成過程を検討した。その結果, まず 100°C 付近より溶媒の蒸発を伴うイミド化反応が進行し, 反応中期である 200°C 付近よりポリイミドの結晶化が開始・進行することが明らかとなった。また, 膜厚が薄いほど高密度膜を形成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:

芳香族ポリイミドは, 優れた耐熱性・寸法安定性・強靱性を有するため, 近年では薄膜形態により液晶ディスプレイ用の液晶配向膜として利用されている。弊社においても, その他に半導体パッケージ基板樹脂・バッファコート材として開発し, 市場から高い評価を頂いている。このポリイミド薄膜の物性発現メカニズムを解明することで高機能化を実現させ, さらなる市場拡大を目指す。

一般にポリイミドは, 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)により生成される(図1)。この際, 単なる脱水反応のみならず溶媒の蒸発・結晶化などが競争的に進行し, 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]。また高分子薄膜は, 薄膜化とともにバルクとは異なる特異的な構造・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考えられている。従って, たとえば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, 6.0 wt%)を, シリコンウエハ上へスピンコート法(回転条件: 1000 rpm, 10秒+4000 rpm, 90秒)により製膜し, 60°Cにて30秒間熱処理したポリアミド酸薄膜を出発試料として測定に用いた。

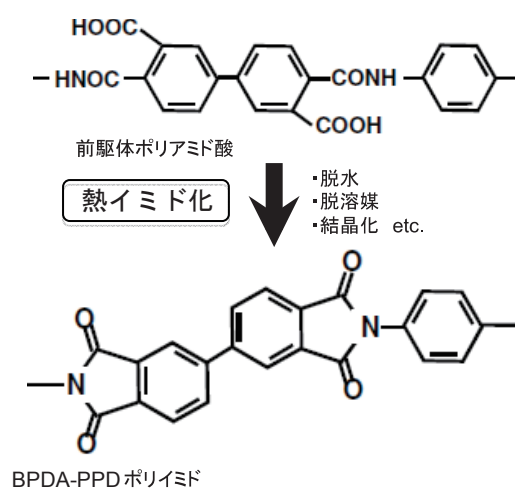


図1. 前駆体ポリアミド酸からポリイミドへの熱イミド反応

GIXD 測定は、X 線エネルギー10 keV 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、大気中にて室温から 400°C までステップ状に昇温させながら各温度にて測定を行った (図 2)。なお、試料面内からの情報を得るために、入射角と出射角が等しくなるよう検出器 (シンチレーションカウンター) を面内方向にスキャンし、発散角 0.2 deg. の受光側ソーラースリットでコリメートした回折 X 線を検出した。

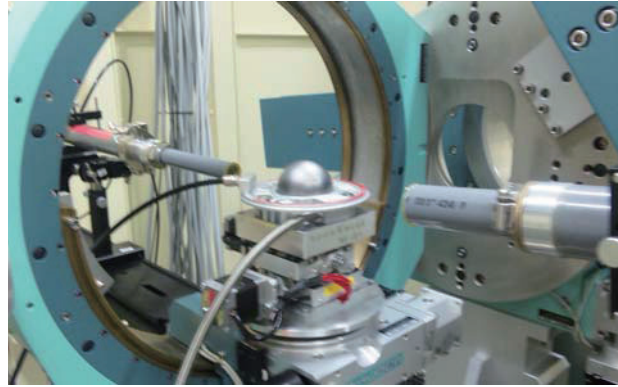


図 2. BL19B2 での測定セットアップ

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 cm^{-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 3 には、400°C までの熱処理前後におけるポリイミド薄膜 (溶液濃度:6.0 wt%) の赤外線吸収スペクトルを示した。1670 cm^{-1} 付近の amide I (C=O 伸縮振動) および 1550 cm^{-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 1780 cm^{-1} 付近の imide I (C=O 面内伸縮振動) および 1380 cm^{-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 3.5 wt% 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確認出来た。

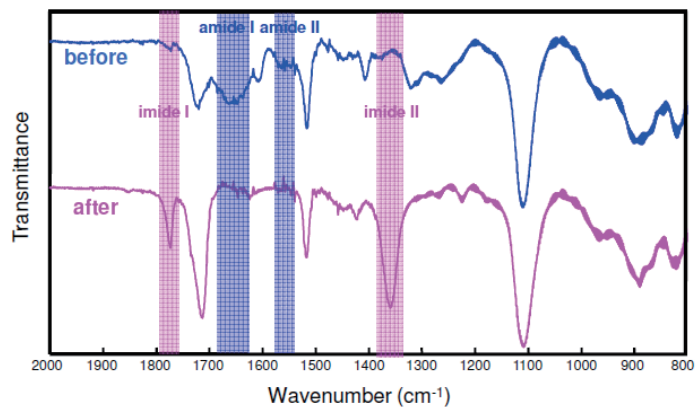


図 3. 熱処理前後におけるポリイミド酸薄膜 (溶液濃度:6.0 wt%) の赤外線吸収スペクトル

図 4 には、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 を用いてプロフィールフィッティングさせた結果、膜厚は 37 nm(3.5 wt%)および 172 nm(6.0 wt%)であった。ただし、X 線全反射臨界面角(α_c)はそれぞれ 0.148 deg.および 0.135 deg.であり、膜厚が薄いほど α_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 α_c より求めた薄膜密度はそれぞれ 1.51 g/cm^3 および 1.43 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。なお、ここで BPDA-PPD タイプポリイミドの結晶構造から算出した結晶密度は 1.64 g/cm^3 で

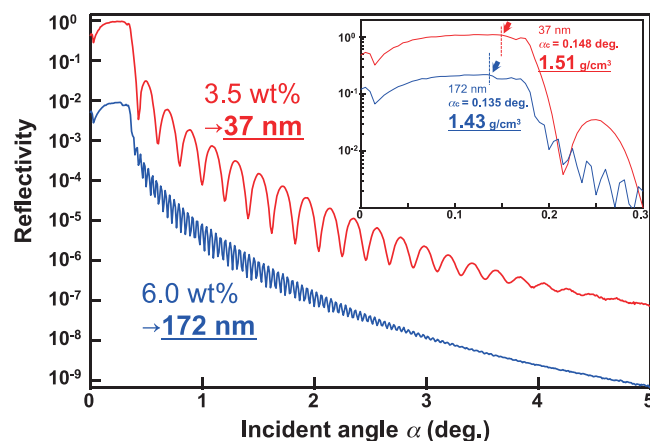


図 4. 溶液濃度を異にしたポリイミド薄膜の X 線反射率プロファイル

なお、ここで BPDA-PPD タイプポリイミドの結晶構造から算出した結晶密度は 1.64 g/cm^3 で

あるので[4], これより結晶化度はそれぞれ 92 %および 87 %といずれも高い値を有する事が明らかとなった。

図 5 には, 400°C までの熱イミド化過程におけるポリイミド薄膜 (溶液濃度:6.0 wt%(膜厚:172 nm)) について, 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 線入射角を $\alpha=0.170$ deg. とし, 薄膜全体からの回折情報を得た。室温から 200°C 付近まで変化は見られなかったが, それ以上の温度では $2\theta=9$ 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 200°C 付近から開始し, 成長することが明らかとなった。

図 6 には, 厚みを異にする薄膜試料の熱イミド化過程における相対的なイミド化度を示した。なお, イミド化度は赤外線吸収スペクトルから, imide I の吸光度を熱処理によっても吸収がほとんど変化しないと考えられるフェニル環の吸光度(1500 cm^{-1})で規格化し, 最終の 400°C における値を 1.0 とした相対強度比で示した。いずれの試料も, 100°C 付近よりイミド化は急激に進行し, 250°C 以上ではその変化率が小さく反応はほぼ終結している。従って, 熱イミド化過程においては, まず 100°C 付近より溶媒の蒸発および脱水反応を伴うイミド化反応が進行し, 50%以上反応が進行した 200°C 付近以上の温度で結晶化が開始することが明らかとなった。

しかし, 同じ熱処理温度でも薄膜化するほど相対的なイミド化度は大きくなった。そのため, 膜厚が薄いほどイミド化反応率および結晶化度が高く, ひいては高密度化をもたらしたと考えられた。

今後の課題：

溶媒の蒸発速度等を含めた熱イミド化過程の詳細な追跡を行い, さらに X 線入射角 α を X 線全反射臨界角 α_c 未満で入射することにより薄膜最表面のみの情報取得や, 面外回折も併せて総合的にポリイミド薄膜の構造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).
- [4] T.W.Poon, B.D.Silverman, R.F.Saraf and A.R.Rossi, *Phys.Rev. B*, **46**, 11456 (1992).

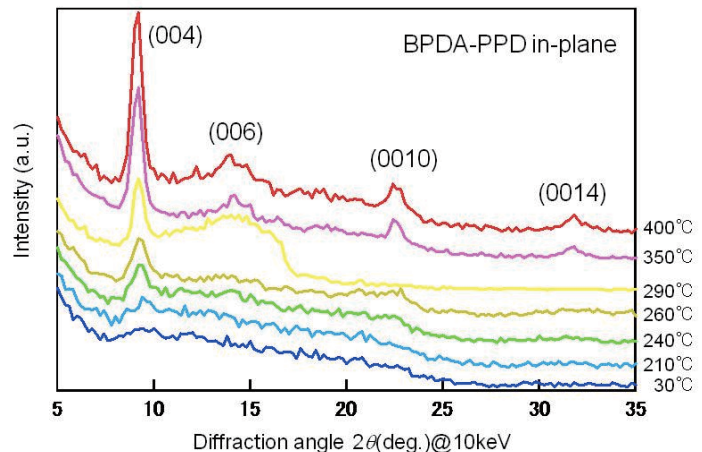


図 5. 熱イミド化過程におけるポリイミド薄膜の面内回折プロファイル

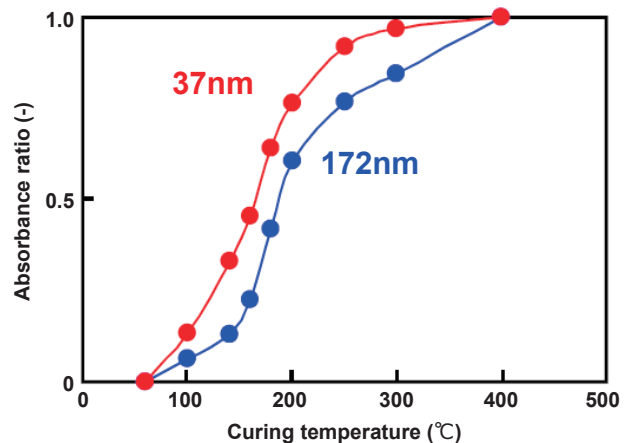


図 6. 熱イミド化過程におけるポリイミド薄膜のイミド化度変化