

偏光多角入射分解赤外分光（pMAIRS）法に基づく有機高分子 薄膜の三次元配向解析法の開発

所属： 東京工業大学 物質理工学院 応用科学系

助成対象者：石毛亮平

概要

水溶性を示し，かつ水溶液中でリオトロピック液晶を発現する剛直芳香族ポリイミドを基盤材料として，非晶質を含まない均一な二軸配向薄膜を作製し，これを標準試料として赤外 p 偏光多角入射分解分光（赤外 pMAIRS）法に基づく二軸配向試料の三次元分子配向の決定法を新たに開発した．配向軸と試料基板の回転軸を直交させる h 配置，および直交させる v 配置の 2 つの配置で pMAIRS 測定を実施し，h 配置で得られる面内および v 配置で得られる面内と面外スペクトルの計 3 つのスペクトルから，分子配向を記述する 3 つの平均二乗余弦値を決定することが可能であることを実証し，対象としたポリイミド塗膜については分子鎖配向が幅方向に比べて膜厚方向に強く規制され，かつイミド環面が基板に垂直に配列することを見出した．

abstract

A new method to determine the three-dimensional orientation of biaxially oriented films based on infrared p-Polarized Multiple-angle Incidence Resolution Spectroscopy (IR pMAIRS) has been developed using a water-soluble rigid aromatic polyimide, which exhibits lyotropic liquid crystal in aqueous solutions. It was found that the molecular orientation of the polyimide film on a substrate was more restricted in the thickness direction than in the width direction and the imide ring plane was aligned perpendicular to the substrate, by using three spectra; in-plane (IP) spectrum acquired with the rotation axis perpendicular to the orientation direction and IP and out-of-plane spectra with the rotation axis parallel to the orientation direction.

研究内容

【背景と目的】

近年、太陽電池やディスプレイのフレキシブル化に向けて、機能性高分子薄膜の研究が著しく活発化しており、その性能を左右する薄膜中の分子鎖配向、形態、高次構造を簡易かつ精密に定量分析可能な手法の確立が強く望まれている。そこで本研究は **p 偏光多角入射分解赤外分光 (pMAIRS)** 法に基づいた、高分子薄膜内部における分子鎖の三次元配向解析法の確立を目的とする。近年、開発された **pMAIRS 法**^[1]は、複数の入射角度 (9 ~ 44°, 7°毎) で赤外 **p 偏光** を試料に照射し、得られた透過シングルビームスペクトルから、Si 基板上の薄膜の面内および面外方向の吸収スペクトルを各々同時かつ同一の縦軸スケールで得られる手法であり、薄膜内の分子配向評価に極めて有効である。分光法に基づいた従来の薄膜配向解析法 (分光エリプソメトリーなど) では、試料の表面・界面に高い平滑性が要求され、解析はモデルに依存し、かつ得られる情報は系全体の平均値であった。一方、**pMAIRS** は表面・界面の凹凸の影響を受けず、かつ赤外分光法特有の高い官能基選択性から膜中の特定成分を前提条件無しに抽出して解析可能な点が極めて優れている。多くの実用薄膜材料は表面・界面が必ずしも平滑ではなく、かつ多成分からなる複合材料であるため、**pMAIRS** 法は最適な配向解析手法になると期待される。ただし **pMAIRS** 法は開発以来、その解析対象は面外一軸配向性 (対称軸が面外方向に一致した試料、例えばスピコート膜) 薄膜に限られ、それ以外の複雑な配向 (面内一軸配向、二軸配向性) を有する薄膜試料に関しては、試料の作製例も少なく、**pMAIRS** に基づく配向解析例の報告はない。しかし、面内の電気伝導性向上や偏光蛍光発光の発現などのさらなる高機能性を備えた高分子薄膜材料の開発には面内一軸または二軸配向制御が必須であり、分子の三次元配向を簡易かつ精密に評価可能な手法の開発が強く期待される。したがって、適切な二軸配向薄膜試料を標準試料として **pMAIRS** の有効性を検証・実証することが急務である。筆者らは、一般的な**全芳香族ポリイミド (PI)** を対象として、分光エリプソメトリーとの比較により面外一軸配向膜に対する **pMAIRS** 法に基づく配向解析の有効性を初めて実験的に実証し、さらに温度可変装置を組み合わせた実験系を新たに構築することで、**PI** 薄膜が焼成過程において厚膜で報告されてきた結果とは全く異なる配向挙動を示すことを解明している^[2]。そこで本研究では液晶性ポリイミドを基盤材料として、膜面内の特定方向に分子鎖が高度に配列制御された薄膜を調製し、任意方向に配向軸を有する一般的な薄膜試料に対して有効な **pMAIRS** 解析法を開発することを目的とした。

【実験】

図 1 a に示す **PI** リオトロピック液晶水溶液 (8–12wt%) を基板上 (厚み約 0.5 mm の両面研磨 Si または Ge 基板) にバーコータで塗布し、直ちに 80°C のホットプレート上で速乾させることにより、配向膜を調製した。触針式プロファイリングシステムにより計測された塗膜の厚みは 100–500 nm であった。中赤外域の **pMAIRS** 測定は真空試料室を備えた赤外分光光度計 FT/IR-6100 に AM-4000 試料回転ステージ (ともに日本分光製) を設置し

て実施した．また，リオトロピック液晶溶液を同様の方法でガラス基板上に塗布・製膜した配向膜を調製し，偏光顕微鏡観察を実施した．いずれの基板も紫外線・オゾン処理により親水化して用いた．塗膜試料の屈折率は，プリズムカプラ（メトリコン社，PC-2000）を用いて異なる4波長（633，845，1310，1558 nm）のレーザー光に対して計測した．さらに，斜入射 X 線回折（GI-XRD）測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設，フotonファクトリーのビームライン BL-10C にて実施した．X 線波長は 1.0 Å，カメラ長は 250 mm とした（課題番号：2017G693，2019G673）．

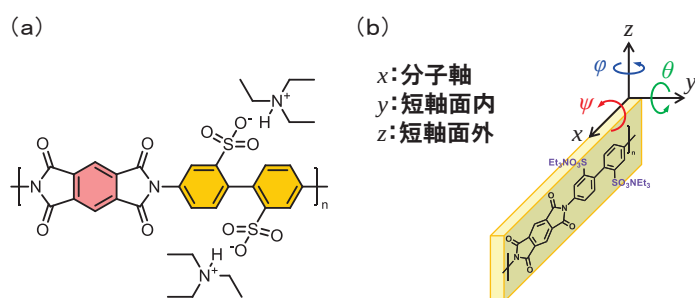


図 1 (a) 水溶性全芳香族ポリイミドの構造式, (b) 分子鎖配向を記述する Tait-Bryan 角の模式図．

【結果と考察】

偏光顕微鏡観察より，ガラス基板上に作製した塗膜は複屈折性を示し，さらに鋭敏色板（レタデーション値 = 530 nm）を挿入した観察により，流動方向（バーを移動した方向）により大きい屈折率を有することを確認した．ここで，塗膜の流動方向，幅方向（バーの軸方向），厚み方向をそれぞれ X, Y, Z 軸と定義する．プリズムカプラで入射面が X 軸，または Y 軸に直交する配置で s 偏光を入射した際に得られる屈折率 n_x , n_y ，ならびに p 偏光を入射して得られる屈折率 n_z をコーシーの式によるフィッティングにより中赤外域へ外挿すると，各々 1.53, 1.46, 1.45 となった．この結果より，塗膜はわずかに二軸配向性を有することが判明した．さらに，塗膜に対して入射 X 線が YZ 面内となる配置で実施した GI-XRD の二次元像では，繰り返し単位長に対応する鋭い回折斑点が X 軸方向に観測されたことから，分子軸が X 軸周りに強く配向していることを確かめた．すなわち，塗膜の配向状態を決定するには，X, Y, Z 軸方向に偏光する赤外光に対する 3 つの吸光度スペクトル $A(X)$, $A(Y)$, $A(Z)$ が必要となる．なお，本研究では分子の配向状態を記述するために Tait-Bryan 角； θ , ϕ , ψ （図 1 b）を用いる．ここで分子軸を x，イミド環に垂直および平行な軸をそれぞれ y, z 軸とする直交座標を定義すると，3 つの角 θ , ϕ , ψ は各々 z, y, x 軸周りの回転に対応する．ここで， $k_i(J)$ を J 軸方向に偏光した赤外光を入射した際の，i 軸方向に平行な遷移双極子モーメントを有する振動による吸収の強度（消衰係数）と定義すると，Tait-Bryan 角の平均二乗余弦と消衰係数の関係は式 (1) - (4) で与えられる [1]．なお，(3), (4) は本研究を通じて新たに導出した関係式である．

$$\frac{k_x(Y)}{k_x(X)} = \frac{1}{\langle \cos^2 \phi \rangle} \quad (1), \quad \frac{k_x(Z)}{k_x(Y)} = \left(\frac{1}{\langle \cos^2 \theta \rangle} - 1 \right) \frac{1}{1 - \langle \cos^2 \phi \rangle} \quad (2)$$

$$\frac{k_z(X)}{k_z(Z)} = \langle \cos^2 \phi \rangle \left(1 - \frac{1}{\langle \cos^2 \theta \rangle} \right) + \frac{(1 - \langle \cos^2 \phi \rangle)(1 - \langle \cos^2 \psi \rangle)}{\langle \cos^2 \psi \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle} \quad (3)$$

$$\frac{k_z(Y)}{k_z(Z)} = (1 - \langle \cos^2 \phi \rangle) \left(1 - \frac{1}{\langle \cos^2 \theta \rangle} \right) + \frac{\langle \cos^2 \phi \rangle(1 - \langle \cos^2 \psi \rangle)}{\langle \cos^2 \psi \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle} \quad (4)$$

複屈折計測の結果に基づき，**図 2** に示す 2 つの配置で pMAIRS 測定を実施した．1 つは X 軸を基板回転軸に垂直に，もう 1 つは X 軸を基板回転軸に水平になるように試料を設置する配置であり，前者（h 配置）では X 方向と Z 方向，後者（v 配置）では Y 方向と Z 方向に偏光する赤外光に対する吸収スペクトルが得られる．**図 3** に代表例として膜厚 260 nm の塗膜に対して得られた，h および v 配置での赤外 pMAIRS スペクトル（IP は面内，OP は面外を表す），および透過配置で得た赤外吸収スペクトルを示す．h および v 配置で得られた各 IP スペクトルと透過スペクトルは完全に一致しており，二軸配向試料においても IP スペクトルから $A(X)$ ， $A(Y)$ を正確に評価可能であることが確認された．一方，OP スペクトルは h，v 配置で一致しなかった．特に， 1470 ， 1380 cm^{-1} に観測される吸収帯で両者の不一致の程度が大きい．一方， 1730 cm^{-1} の吸収帯は両者の強度はほぼ一致している．

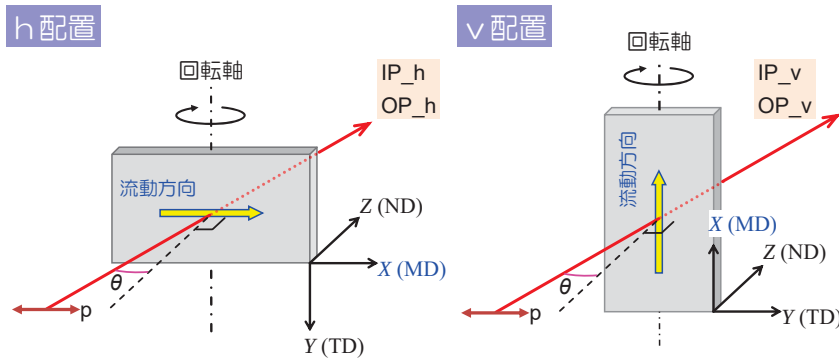


図 2 二軸配向試料の配向評価のための pMAIRS 測定配置．左側は配向軸（塗工時）の流動方向と試料回転軸を垂直にした h 配置，右側は配向軸と回転軸を直交させた v 配置．

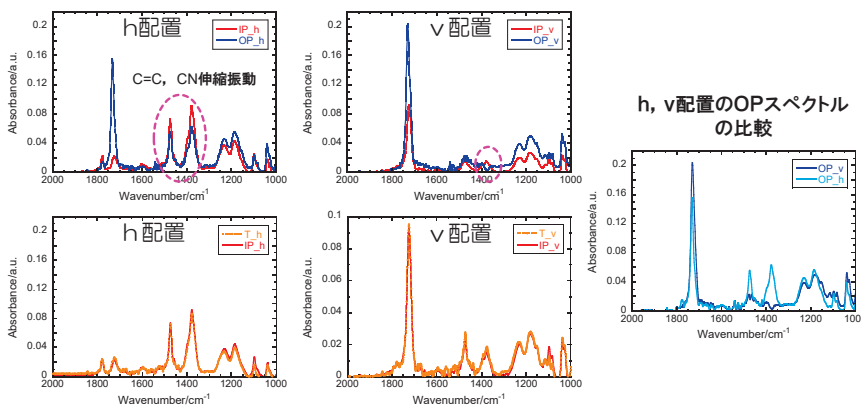


図 3 図 2 に示す h，および v 配置にて測定した面内（IP）および，面外（OP）スペクトル（上側）．各 IP スペクトルと透過スペクトルの比較（下側）．2 つの配置で得た OP スペクトルの比較（最右）．

各スペクトルで観測された吸収帯の帰属，ならびに遷移双極子モーメントを評価するために，密度半関数法（DFT）に基づく計算を実施した．観測された 1470 ， 1380 cm^{-1} の吸収帯は各々 C=C 結合の伸縮およびイミド基と 2 置換ビフェニル部位を結ぶ CN 結合の伸縮振動に帰属され，いずれの遷移双極子モーメントも分子軸に平行であり $k_x(J)$ を与える．また， 1730 cm^{-1} の吸収帯はイミド環のカルボニル基の逆対称伸縮振動に帰属され，遷移双極子モ

ーメントは分子軸に垂直であり $k_z(J)$ を与える．前述の GI-XRD, および $k_x(X) \gg k_x(Y)$ となった結果を式 (1), (2) を合わせると, $k_x(X) \gg k_x(Z)$ が期待されるが, h 配置における結果は $k_x(X) \approx k_x(Z)$ であった．したがって h および v 配置で取得した OP スペクトルが一致しなかった理由は, h 配置において $k_x(Z)$ が正しく評価できないためと考えられる．

ここで $k_x(Z)$ の異常性について考察する．表面ポラリトン (連成振動) の生成により, 特定の振動数領域において全反射 (Reststrahlen 反射[3]) が生じ, 見かけ上の異常吸収が観測されることが知られている[4]．連成振動が生じる場合, 縦波 (LO) モードである $k_x(Z)$ の振動数は, 電荷の集団運動に伴う膜厚方向への復元力によって, 横波 (TO) モードである $k_x(X)$ に比べて高波数シフトする．図 3 のスペクトルでは h 配置において, C=C および CN 結合伸縮振動バンド, すなわち $k_x(Z)$ と $k_x(X)$ のピーク位置は同一である．一方, カルボニル基の逆対称伸縮振動に着目すると $k_z(Z)$ が $k_z(X)$ に比べて高波数シフトしており, 縦波モードの振動数は確かに高波数シフトしている．したがって, $k_x(Z)$ の異常性はポラリトンの生成では説明ができない． $k_x(Z)$ の異常性に関与しうる他の原因として, 屈折率の異常分散が挙げられる．pMAIRS 解析は薄膜近似, すなわち試料の光学的厚さ $n \cdot d$ が入射光の波長に比べて十分小さい前提に基づいている (n, d は試料の屈折率, 厚み) [1]．筆者らは屈折率が約 1.55 の含フッ素 PI に対する pMAIRS 測定の検討で, 500 nm 以下の膜厚域においては精度が保証されるが, それ以上の膜厚域では IP と OP スペクトルの分離が悪化し, OP に IP スペクトルが混入することを解明している．本系においては d ではなく, 特定波数域における n の異常分散 (吸収位置において屈折率の実部が発散する現象) によって薄膜近似が破綻した可能性がある．また, 誘電体の屈折率を表現するローレンツモデル[5]によれば, 屈折率の異常分散の程度は LO と TO モードのピーク波数位置のずれ $\Delta\nu$ (LO-TO splitting) が小さいほど, 増加する．PI 塗膜の IP および OP スペクトルの分子軸方向の振動である $k_x(J)$ は, $k_z(J)$ と比較しても $\Delta\nu$ は極めて小さく, さらに $k_x(J)$ が最も値が大きい n_x に寄与する点を踏まえると, $k_x(J)$ に対しては異常分散の影響が特に大きいと考えられる．一方, $k_z(J)$ に関しては屈折率の異常分散効果は小さく, 正確に計測可能と考えられ, h および v 配置のスペクトルで得られた $k_x(Z)$ が一致した結果を矛盾なく説明できる．なお, pMAIRS の IP および OP スペクトルの縦軸スケールを同一とするには, 試料薄膜に対して基板の屈折率が十分に大きいことが必要である点も考慮が必要である．そこで屈折率が 3.4 の Si および 4.0 の Ge 基板上に作製した同一膜厚の塗膜を比較したところ, 両基板試料のスペクトルは一致した．したがって, 縦軸スケールの屈折率依存性は $k_x(Z)$ の異常性には関与しないことが判明した．

これまでの検討より, h 配置における $k_x(Z)$ には $k_x(X)$ が混入するため, (2) 式からは $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を決定することができない．また, v 配置における $k_x(Z)$ も強度が小さくノイズとの分離が困難であった．すなわち $k_x(Z) \ll k_x(X)$ であり $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1$ であることは推定可能であるものの, 正確な値を決定するには至らなかった．そこで, 式 (1), (3), (4) に着目すると, 各式の左辺にある $k_x(Y)/k_x(X)$ は v および h 配置の IP スペクトル, $k_z(X)$ は h 配置の,

$k_z(Y)$, $k_z(Z)$ は v 配置の OP スペクトルからそれぞれ定量可能であるため、これら 3 式は三元連立一次方程式となり、一意的な解を得ることができる。図 4 にこれら 3 式に基づいて評価した平均二乗余弦の膜厚依存性を示す。予想されたように $\langle \cos^2 \theta \rangle$ はすべての膜厚で 1 に近い 0.95 を上回る値を示した一方で、 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ は 0.82–0.85 であった。すなわち、分子鎖軸の配向規制は膜厚方向に比べると面内方向は弱いことが明らかとなった。さらに、GI-XRD 像から得られる $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は pMAIRS から得られた値とよく一致しており、解析の妥当性が示された。また、 $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は概ね 0.5 以上の値を示し、イミド環が基板面に対して垂直に配列する、いわゆる edge-on 配向を発現することが判明した。なお、図中 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ と $\langle \cos^2 \psi \rangle$ のバラツキは $k_z(Z)$ を h または v 配置のいずれから得るかにより生じている。GI-XRD との比較から、 $k_z(Z)$ についても v 配置から得られる値がより正確であると推察される。

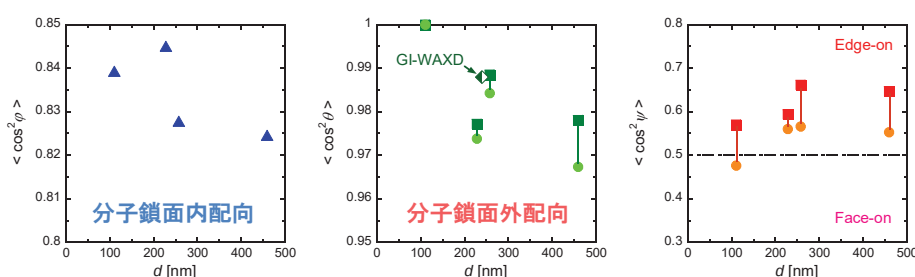


図 4 式 (1), (3), (4) に基づいて評価された各 Tait-Bryan 角に対する平均二乗余弦値。

以上の検討より、二軸配向試料に対しては X 軸と回転軸を直交させる h 配置および直交させる v 配置の 2 つの配置で pMAIRS 測定を実施し、 h 配置で得られる IP および v 配置で得られる IP と OP スペクトル、計 3 つのスペクトルと、本検討で新たに導出した式 (1), (3), (4) を組み合わせることにより、分子の三次元配向を精密に決定することが可能であることを実証した。本手法は、遷移双極子モーメントの方位が異なるバンドが 2 つ以上観測され、かつ DFT 計算によって遷移双極子モーメントの方位が正確に予測できる限り、いかなる試料に対しても適用可能な普遍的な手法であり、今後あらゆる有機・高分子薄膜の配向解析の標準的な手法となることが期待される。

【引用文献】

[1] Hasegawa, T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 4112. [2] Ishige, R.; Tanaka, K.; Ando, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 219, 1700370. [3] Caldwell, J. D. et al. *Nanophotonics* **2015**, 4, 44. [4] Nagai, N.; Okawara, M.; Kijima, Y. *Appl. Spectrosc.* **2016**, 70, 1278. [5] 「光物理学の基礎」, 江間一弘 著, 朝倉書店 (2010 年)

【本助成に関わる成果物】

[口頭発表]

- 1) 2019 年度繊維学会年次大会 (東京, 6 月 7 日), 一般講演, 題目「液晶性前駆体から作製した全芳香族ポリイミドの特異的な発光挙動」
- 2) 2nd GLowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K 2019), 招待講演, 題目「Highly oriented aromatic polyimide prepared through liquid crystal state」