

スメクチック液晶性前駆体の塗布・製膜によるポリイミド分子鎖の垂直配向制御および pMAIRS 法と GI-WAXD 法を用いた配向解析

東工大・物質理工

○原 昇平・柳瀬 圭太・田中 和幸・安藤 慎治・石毛 亮平

【要 旨】

前駆体が形成するスメクチック液晶の特異的な性質に着目し、分子鎖が垂直に配向したポリイミド (PI) 膜の創製を目的として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (*s*BPDA) のハーフエステル体と、2,2'-ビス(トリフルオロメチルベンジジン) (TFDB) からなる剛直なポリアミド酸エステル (PAE) を合成・製膜し、偏光赤外多角分解分光法 (pMAIRS 法) と微小角入射広角 X 線回折 (GI-WAXD) 測定に基づく精密配向解析を実施した。異なる表面処理を行った基板上的 PAE 膜中における分子鎖の配向状態を比較した結果、撥水性基板上では親水性基板上と比較して試料はより高い垂直配向性を示した。さらに GI-WAXD 測定より、試料中には垂直配向部と水平配向部が混在し、垂直配向部は極めて高い配向性を示すことが明らかとなった。また、垂直配向した PAE 膜から熱処理により PI 膜を調製したところ、分子鎖の配向が維持されることが明らかとなった。本研究は前駆体 PAE のスメクチック液晶の層構造が界面からエピタキシャル成長機構により形成される現象を活用することで、分子鎖が高い垂直配向性を有する剛直 PI 膜が調製可能であることを示した。

【緒 言】

剛直棒状の化学構造を有するポリイミド (PI) の膜試料は、分子鎖の配向状態に強く依存する異方的な物性を示し[1]、例えば面内一軸配向 PI は液晶配向膜等に应用されている。一方、PI 分子鎖の垂直配向制御は未だ達成されていないが、実現すれば膜厚方向に高い熱伝導性を有する絶縁性薄膜材料等への応用が期待される。最近、我々は PI の前駆体の一種であり高い直線性を有するポリアミド酸エステル (PAE) が、NMP 溶液中において、層法線方向に分子鎖が配列するスメクチック液晶を発現することを見出した[2]。スメクチック相の層構造は界面からエピタキシャル成長することが知られており[3]、主鎖骨格と基板との引力相互作用を低減させつつ製膜を行うことで、PAE 分子鎖の垂直配向が達成できると期待される。そこで本研究では、pMAIRS 法と GI-WAXD 測定に基づき、調製した PAE および PI 膜中における分子鎖の配向状態を精密に評価することで、垂直配向が誘起される機構を検討し、最適な調製条件を探索した。

【実 験】

Fig. 1 に示す BP2-PAE は、TFDB とアルキル側鎖炭素数が 2 である *s*BPDA ハーフエステル体の酸塩化物を N-メチルピロリドン (NMP) 中での低温溶液重合させることにより得た。さらにペルフルオロオクタン酸 ($R_f\text{COOH}$) の酸塩化物を BP2-PAE を NMP 中にて低温で攪拌することで BP2Rf-PAE を得た。製膜法はスピンコー

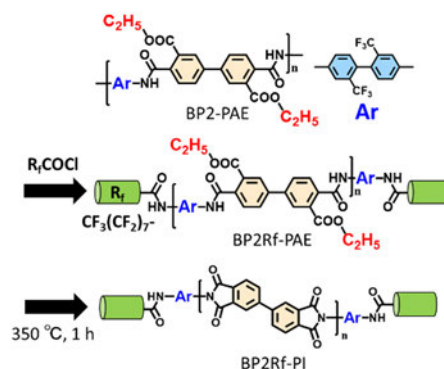


Fig. 1 Synthetic scheme of BP2Rf

ト法とプッシュコート法[4]を採用した。プッシュコート法は撥水性基板への製膜時に溶液を塗り広げるために用いた。PAE の NMP 溶液を撥水処理した Si 基板とポリジメチルシロキサン (PDMS) シートで挟み、プレス機により 100-115 N の圧力を印加して 3 h 静置することで PAE 薄膜を得た。一方、スピncコート法では、PAE の 2-ブトキシエタノール : NMP = 7 : 3 の溶液を UV オゾン処理により親水化した Si 基板上にスピncコートし、基板を窒素気流下 50 °C で 1 h 加熱することで PAE 薄膜を得た。いずれの製膜法においても膜厚は溶液の固形分濃度により調整し、PI 膜は PAE 膜を 350 °C で 1 h 加熱することで得た。得られた膜試料の分子鎖配向状態は pMAIRS 法と GI-WAXD 測定に基づき評価した。pMAIRS 法では分子鎖の配向秩序度 ($S = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$) を評価した。ここで、 θ は基板法線と分子鎖長軸のなす角、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す。S 値が -0.5, 0, +1 の場合は、それぞれ完全な面内配向、等方性 (無配向)、完全な垂直配向に対応する。GI-WAXD 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory (BL6A, $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, 課題番号 2017G693) で行った。

【結果と考察】

BP2-PAE の 50 wt%濃厚溶液の 30 °C における WAXD 像を Fig. 2 に示す。分子鎖の繰り返し単位長に相当する面間隔を有する鋭い回折 ($d = 2.0 \text{ nm}$) が観測されたことから、BP2-PAE が濃厚溶液中で液晶相 (スメクチック相) を発現することが明らかとなった。一般に分子量分散が制御されていない棒状高分子は溶液中で層秩序は形成せず、ネマチック液晶相を発現するとされるが、BP2-PAE の濃厚溶液は主鎖型サーモトロピック液晶高分子に類似したスメクチック液晶相を発現した。このスメクチック液晶性を活用すれば、層の界面からエピタキシャル成長に伴って、分子鎖が垂直配向性を示すことが期待される。

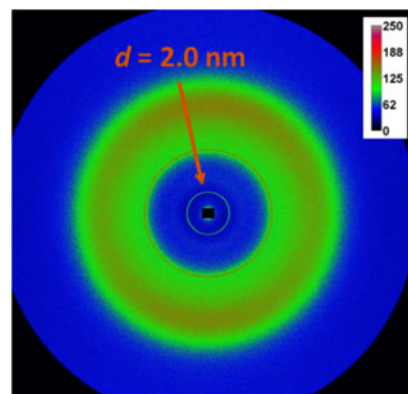


Fig. 2 2D WAXD image of 50 wt% NMP solution of BP2-PAE at 30 °C.

BP2Rf-PAE の NMP 溶液を親水性基板上にスピncコート法およびプッシュコート法により製膜した膜試料の配向状態を pMAIRS 法により評価した。得られた S 値の膜厚依存性を Fig. 3 に示す。いずれの膜試料も S 値は負の値を示した。また、プッシュコート膜と比較してスピncコート膜は小さい |S| 値を示すことが明らかとなった。これは、スピncコート法では、PDMS と比較して表面自由エネルギーの小さな空気界面への分子鎖末端の偏析が強く誘起されたためと考えた。ただし、一般に薄膜中における PI 分子鎖は基板との強い引力相互作用により面内配向を示すため[5]、空気界面に分子鎖末端が偏析したとしても膜全体の S 値の平均は負の値になると考えられる。そこで、分子鎖の基板との引力相互作用を低減するために、表面自由エネルギーの小さい撥水性基板を用いることとし、さらに撥水性基板上での溶液の脱濡れを防ぐためにプッシュコート法を用いている。親水性および撥水性基板上に BP2Rf-PAE 膜を製膜し、pMAIRS 法により配向度を評価した。得られた S 値の膜厚依存性を

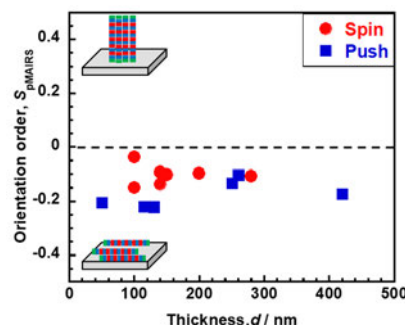


Fig. 3 Thickness dependence of S of BP2Rf-PAE films coated by spin and push coating method.

Fig. 4 に示す．親水性基板上の膜試料と比較して撥水性基板上の膜試料が大きい S 値を示した．また，撥水性基板上の膜試料では，膜厚が 150 nm 以下の領域において膜厚の減少に伴って S 値が上昇し，膜厚 70 nm 付近で S 値が +0.2 を示した．これは膜厚の減少に伴い比界面積が増大し，分子鎖末端の偏析が促進されたためと考えられる．

さらに分子鎖の配向分布を評価するために，親水性基板上にスピコート法で製膜した BP2Rf-PAE 膜と，撥水性基板上にプッシュコート法で製膜した膜に対して GI-WAXD 測定を実施した．今回測定した膜試料の膜厚および pMAIRS 法により評価した S 値は，スピコート膜では $d = 200$ nm, $S = -0.10$ ，プッシュコート膜では $d = 100$ nm, $S = +0.12$ であった．BP2Rf-PAE 膜の臨界角よりも大きな入射角 ($\alpha = 0.21^\circ$) で X 線を入射した際の BP2Rf-PAE 膜の GI-WAXD 像を **Fig. 5** に示す．分子鎖繰り返し単位長に相当する層反射 ($d = 2.0$ nm) が子午線方向に確認されたことから，両膜ともに高度な垂直配向を示すドメインが存在している．これより，界面に偏析した分子鎖末端から基板に対して平行にスメクチック層構造が成長した結果，分子が垂直配向したと考えられる．一方，赤道方向にも層反射が確認できることから，BP2Rf-PAE 膜は基板に対して垂直方向と水平方向に配向した分子鎖が共存する二重配向性を有することが明らかとなった．

膜中に存在する分子鎖に対する垂直配向を示す分子鎖の割合 (垂直配向分率) を評価するため，層構造の回折の方位角プロファイルを得て，子午線方向と赤道方向の層反射のピーク強度比から垂直配向分率を評価した．BP2Rf-PAE 膜の臨界角前後で X 線を入射して得られた垂直配向分率の膜厚に対する X 線の侵入深さ依存性を **Fig. 6** に示す．膜表面では，プッシュコート膜と比較してスピコート膜が高い垂直配向分率を示すことが明らかとなった．この結果は pMAIRS 法で得られた結果 (**Fig. 3** 下) と一致する．また膜内部では，スピコート膜と比較してプッシュコート膜が高い垂直配向分率を示している．スピコート膜では空気界面側は分子鎖末端が偏析する一方で，基板界面側では分子鎖が基板との強い引力相互作用によって面内配向したためと考えられる．一方，プッシュコート膜では界面にはそれぞれ表面自由エネルギーの小さな PDMS および撥水处理を施した基板が存在し，分子鎖末端が両界面に偏析することでスメクチック層構造が基板に対して平行方向に成長したと考えられる．

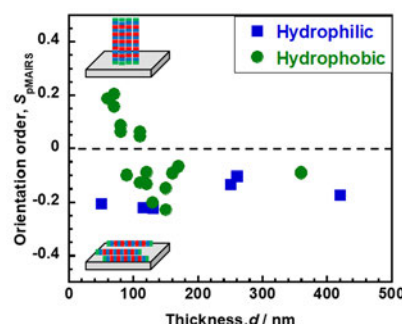


Fig. 4 Thickness dependence of S of BP2Rf-PAE films coated on hydrophilic and hydrophobic substrates.

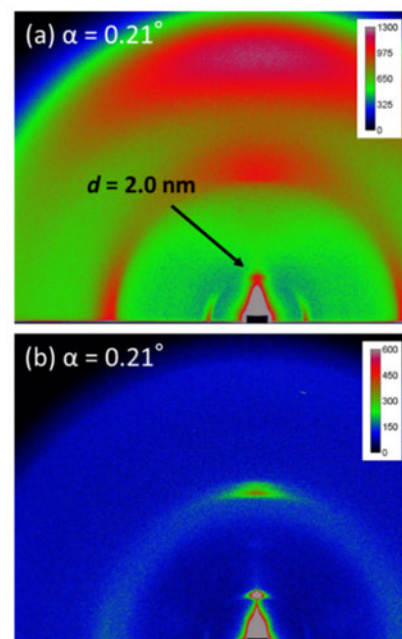


Fig. 5 2D GI-WAXD images of BP2Rf-PAE films coated by (a) spin, (b) push coating method.

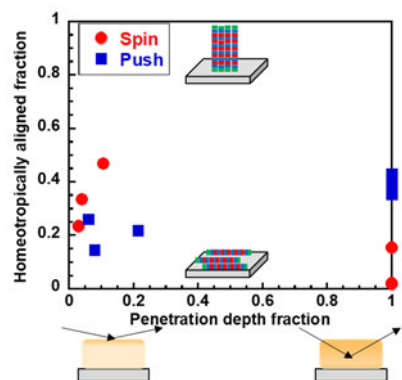


Fig. 6 Penetration depth fraction dependence homeotropically aligned fraction of BP2Rf-PAE films coated by spin and push coating method.

分子鎖繰り返し単位長の回折の方位角プロファイルから子午線方向および赤道方向の分子鎖の配向秩序度 S を評価し、垂直配向分率を用いて GI-WAXD 法における S 値の深さ依存性を評価した (Fig. 7). いずれの膜においても膜内部の S 値が pMAIRS 法により得られた S 値 (スピンコート膜が -0.10 , プッシュコート膜が $+0.12$) と良い一致を示すことが明らかとなった. 層を形成する液晶ドメイン以外の無配向の分子鎖が存在する不均一構造を仮定すると, pMAIRS 法と GI-WAXD 測定 of S 値は一致しないため, この BP2Rf-PAE 膜の液晶化度はほぼ 100 % と判断できる.

撥水性基板上にプッシュコート法を用いて製膜した BP2Rf-PAE 膜を pMAIRS 法による測定後, 350°C にて 1 h 熱処理して BP2Rf-PI 膜を作製し, pMAIRS 法で配向度の膜厚依存性を評価した (Fig. 8). PAE 膜と PI 膜において配向度の順列には変化がないこと, および PAE 膜から PI 膜への構造変化に伴う配向度の差異が -0.10 ± 0.07 であることから, 熱イミド化反応による膜試料の配向度が概ね維持されることが見出された. 以上から, 前駆体スメクチック相を経由する製膜法は, 得られた PI 膜中に面内配向を示す分子鎖が共存するものの, 高配向の垂直配向ドメインを形成する手法として有効であることが示された.

【まとめ】

分子鎖が垂直に配向する PI 膜の創製を目的として, スメクチック液晶性を示す PI の前駆体である BP2Rf-PAE を合成し, 製膜法・膜厚・基板の表面処理条件に依存した分子鎖の配向状態を評価した. pMAIRS 法による S 値の評価の結果, 表面自由エネルギーの小さな基板を用いることで大きな S 値を示す PAE 膜が得られた. これは界面の表面自由エネルギーの差異に起因して, 界面への分子鎖末端の偏析が誘起され, それを起点にスメクチック層構造が形成されるためである. また, GI-WAXD 測定の結果, 二重配向性を示し, 撥水性基板上の PAE 膜が高い垂直配向分率を示し, これは界面からのスメクチック層構造のエピタキシャル成長を支持する結果である. また, pMAIRS 法と GI-WAXD 測定それぞれから評価した S 値が良い一致を示したことから, 系全体が非晶部を含まない均一なスメクチック液晶を形成したと考えられる. さらにイミド化に伴う S 値の変化を検討したところ, S 値が概ね維持されることが見出された. 以上から, 分子鎖末端の界面への偏析と前駆体のスメクチック液晶相が, 高度に垂直配向した分子鎖からなる PI 膜の調製に有効であることが示された.

【参考文献】

- [1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118-2124 (2010).
- [2] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054-5066 (2019).
- [3] C. Lo, J. Ruan, *Carbon*, **93**, 342-352 (2015).
- [4] M. Ikawa et al, *Nat Comm*, **10**, 1038 (2012).
- [5] Y. Terui, S. Matsuda, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 2109-2100 (2005)

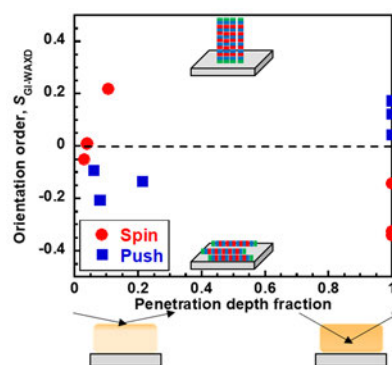


Fig. 7 Penetration depth fraction dependence of S of BP2Rf-PAE films coated by spin and push coating method.

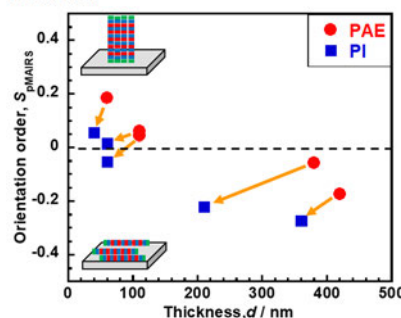


Fig. 8 Thickness dependence of S of BP2Rf-PAE and -PI films.