

撥水性基板への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

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

【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した異方的な物性を示し[1]、面内一軸配向 PI は光波長板や液晶配向膜等に応用されている。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、その実現により、例えば膜厚方向に高い熱伝導性を有する耐熱・絶縁性薄膜材料への応用が期待される。最近、我々は PI の前駆体であり高直線性の主鎖構造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[2,3]。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[4]、これを利用することで PAE 分子鎖の垂直配向が達成できると着想した。本研究では、分子鎖配向度の評価法として赤外分光法 (pMAIRS 法) と微小角入射広角 X 線回折 (GI-WAXD) を採用し、垂直配向が誘起される条件および分子鎖配向の膜厚依存性について検討した。

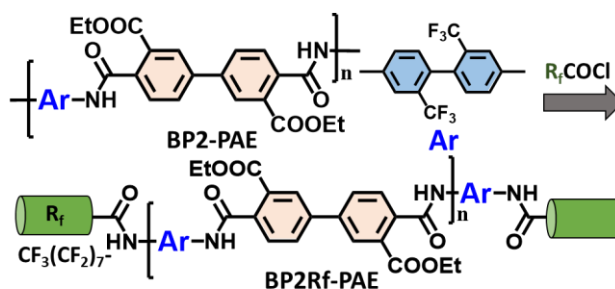


Fig. 1 Chemical structures of newly designed PAE

【実験】PAE としてビフタル酸と置換ベンジジンからなる BP2、およびその分子鎖末端にペルフルオロアルキル (R_f) 基を導入した BP2Rf を合成した (Fig. 1). BP2Rf は、分子鎖末端にアミノ基を有する BP2 にペルフルオロオクタン酸塩化物を加え、合成した。各 PAE の NMP 溶液をスピコート法およびブッシュコート法[5]を用いて 50 °C、1 h 加熱することで PAE 薄膜を得た。この PAE 薄膜について偏光赤外多角入射分解分光法 (pMAIRS) により、式 (1) で定義される分子鎖の配向秩序度 S を評価した。 $S = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$ (1). 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、等方的、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, $\lambda = 1.5$ Å, 課題番号 17G693) で行った。

【結果と考察】BP2-PAE の 50 wt % 濃厚溶液の WAXD パターンを Fig. 2a に示す。分子鎖の繰り返し単位長に相当する鋭い回折 ($d = 2.0$ nm) が観測され、BP2 が NMP 溶液中においてスメクチック液晶性を発現することを確認した。次いで、スピコート法により製膜した BP2Rf の GI-WAXD パターンを Fig. 2b に示す。X 線の入射角を 0.21°とした場合、侵入深さは試料膜厚 2.7 μm 以上に達するため、膜全体の配向が評価される。子午線方向の散乱角 4°付近に鋭い層反射 ($d = 2.0$ nm) が認められ、一部の分子鎖が垂直配向していることを示す。製膜時にスメクチック液晶相を経由することで、空気界面からのスメクチック層のエピタキシャル成長により垂直配向が誘起されたと考えられる。ただし、赤道方向にも層反射が認められるため、垂直配向と水平配向が共存した二重配向を示している。一般に、薄膜中の PI 分子鎖は基板との強い引力相互作用により面内配向性を示すとされ[6]、これが表面からのエピタキシャル成長と拮抗することで二重配向性を示したと考えられる。そこで基板と分子鎖間の相互作用を低減するため、表面を R_f 基で修飾し表面自由エネルギーを低下させた疎水性基板を用いることとした。これにより表面自由エネルギーの低い BP2Rf の分子鎖末端である R_f 基が基板表面に偏析し、基板界面からも分子鎖

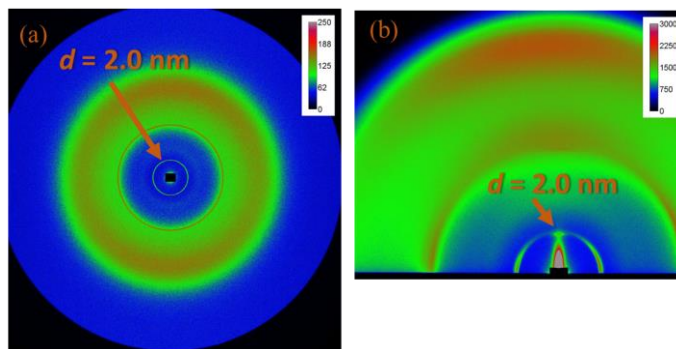


Fig. 2 (a) 2D WAXD pattern of 50 wt % NMP solution of BP2-PAE, (b) 2D GI-WAXD pattern of a BP2Rf-PAE spin-coated film.

Orientation Control toward Homeotropic Orientation of Polyimide Chains by coating Smectic Liquid Crystallinity of Precursor on Hydrophobic Substrate

Shohei HARA, Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE (Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: shara@polymer.titech.ac.jp

のエピタキシャル成長が誘起されると期待される。ただし疎水基板を用いる場合、基板上の PAE 溶液が弾かれる「脱滞れ」が起こるため、スピコート法による製膜は困難であった。そこで基板上の PAE 溶液をポリジメチルシロキサン (PDMS) で強制的に押し広げ製膜するプッシュコート法 [5]を採用し、脱滞れを回避した。プッシュコート法では、NMP 溶媒が PDMS をゆっくりと透過することで製膜が完了する。

プッシュコート法により疎水性および親水性の Si 基板に製膜した BP2Rf の pMAIRS スペクトル、および S 値の膜厚依存性を Fig. 3 に示す。配向秩序度 S は分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有する芳香環の C=C 伸縮振動の面内 (IP) と面外 (OP) のスペクトルの二色比から評価した。疎水性基板上に製膜した PAE 膜は、親水性基板上に製膜した PAE 膜と比較して大きい S 値を示した。これは、BP2Rf 分子鎖末端の Rf 基が疎水性基板に偏析し、界面からのエピタキシャル成長が促進されたことを示唆する。また膜厚依存性に着目すると、親水性基板上の薄膜の配向度は顕著な膜厚依存性を示さない一方で、疎水性基板上試料は 50~150 nm の膜厚領域において、膜厚の減少に伴って配向度が増大した。これはより薄い膜では比界面積が大きくなるため、分子鎖末端の Rf 基の偏析がより強く誘起されたためと考えられる。

吸収分光法である pMAIRS 法では S 値が評価されるが、分子鎖の配向分布は得られない。そこで BP2Rf-PAE 膜の GI-WAXD 像を解析した (Fig. 4)。X 線の侵入深さは入射角によって異なり、 0.15° では膜表面付近、 0.21° では膜深部に達する。Fig. 4 の膜表面および膜内部の両方の GI-WAXD 像において子午線方向に層反射が観測されたことから、いずれの試料についても層が面に平行配向したスメクチック相が発現し、分子鎖が界面から膜内部にかけて、基板に対して垂直に配向していると考えられる。これは、Rf 基を導入した基板および PDMS の界面に分子鎖末端の Rf 基が偏析し、スメクチック層構造のエピタキシャル成長が促された結果であると考えられる。一方、赤道方向には回折がほとんど観測されないが層反射を積分すると、子午線方向の積分値と比較して大きな値を示した。赤道方向および子午線方向の強度を積分し、強度の分率を評価したところ、垂直配向分率は 15 % であり、分子鎖が水平配向と垂直配向の二重配向性を示したと考えられる。これは pMAIRS 法により評価した薄膜中全分子の平均配向度が +0.12 であり、等方的な配向に近い値を示すことと一致している。pMAIRS 法および GI-WAXD 測定で得た配向度から考察した秩序構造および無秩序構造それぞれの配向状態に関する詳細な解析や分子鎖配向の化学構造依存性および GI-WAXD 測定の膜厚依存性に関しては当日報告する。

- 【参考文献】[1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118-2124 (2010).
[2] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002).
[3] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00953 (2019).
[4] C. Lo, J. Ruan, *Carbon*, **93**, 342-352 (2015).
[5] M. Ikawa et al, *Nat Comm*, **10**, 1038 (2012).
[6] Y. Terui, S. Matsuda, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **43**, 2109-2100 (2005).

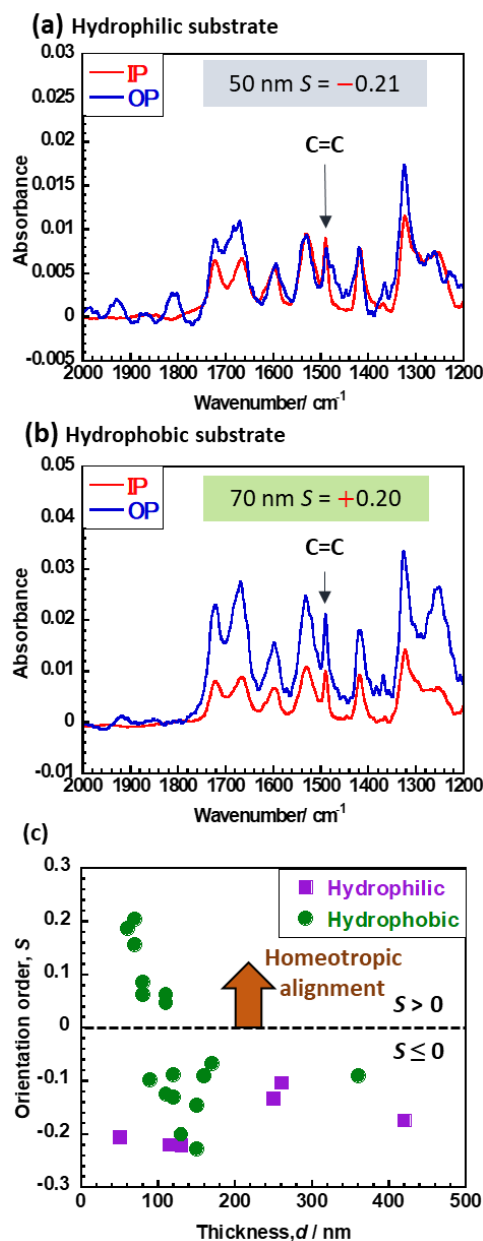


Fig. 3 In-plane (IP) and out-of-plane (OP) absorbance spectra, obtained by pMAIRS for BP2Rf-PAE coated on (a) hydrophilic substrate and (b) hydrophobic substrate, and (c) thickness dependence of S values of BP2Rf-PAE films.

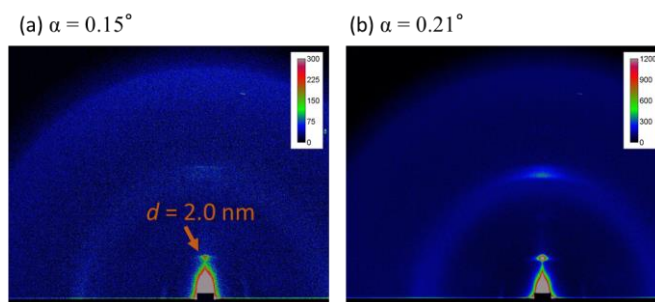


Fig. 4 2D GI-WAXD patterns of push-coated BP2Rf-PAE measured in (a) 0.15° and (b) 0.21° X-ray incident angle.