

3G12 前駆体溶液のスメクチック性を利用したポリイミド垂直配向誘起膜の創製と pMAIRS 測定に基づく配向評価

(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適用されている。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、例えば膜厚方向に高い熱伝導性を有する耐熱・絶縁性薄膜となる。最近、われわれは PI の前駆体であり主鎖構造の直線性が高いポリアミド酸エステル (PAE) が NMP 溶液中においてスメクチック液晶を発現することを見出した[2]。そこで本研究では、スメクチック相の層構造が界面からエピタキシャル成長することに着目し[3]、PAE の新たな垂直配向法を企図した。界面からの層の成長を促すために、PAE の分子鎖末端に表面自由エネルギーの低いペルフルオロアルキル基を導入するとともに、基板表面には撥水处理を施した。また製膜法としてプッシュコート法[4]を用いることで撥水性基板上での溶液の脱濡れの問題を回避した。調製した薄膜の分子鎖の配向度を赤外分光法 (pMAIRS 法) により評価し、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。

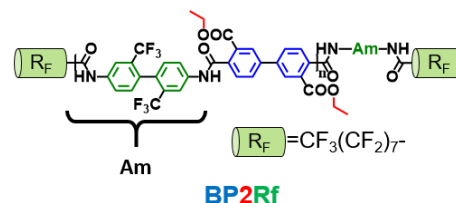


Fig. 1 Structure of newly designed PAE

【実験】分子鎖末端にアミノ基を有する PAE の溶液に、ペルフルオロオクタン酸塩化物を加えることで末端修飾 PAE を調製した。得られた PAE の NMP 溶液を撥水基板とポリジメチルシロキサン膜の間にはさみ、50 °C、3 h 加熱することで製膜した。この PAE 薄膜について偏光多角入射分光法 (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, 1.0 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。

【結果と考察】重合度が 26 と 59 の Fig. 1 に示す末端修飾 PAE (BP2Rf) の pMAIRS スペクトルと得られた S 値の膜厚依存性を Fig. 2 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。いずれの試料においても 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加した。また配向度は重合度によらず、膜厚に対して同じ傾向曲線上に分布していた。BP2Rf は GI-WAXD の結果から、界面において分子鎖は垂直配向と面内配向が共存することが明らかとなった。重合度 26 と 59 で分子鎖長がそれぞれ約 50 nm, 100 nm であり、膜厚以上の分子鎖では垂直配向が誘起されないと考えた。これらのことから、界面付近には垂直配向が誘起されている 50 nm 以下の短い分子鎖が主成分として存在しており、一方、分子鎖長の長い分子鎖は水平配向していると考えられる。今回の検討により、基板の撥水处理、分子鎖末端へのフッ化アルキル基の導入が界面付近において垂直配向を誘起させるために有効であることが示された。末端へのフッ素導入の効果の比較、および配向度のアルキル側鎖長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] C. Lo, J. Ruan, *Carbon*, **93**, 342-352 (2015). [4] M. Ikawa et al, *Nat Comm*, **10**, 1038 (2012).

Creation of polyimide films toward homeotropic alignment using smectic liquid crystalline precursor solution and orientation evaluation based on pMAIRS method, 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

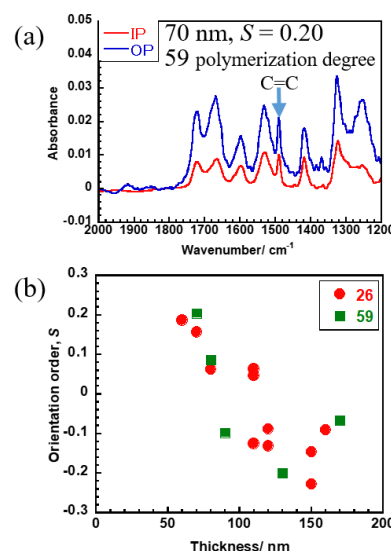


Fig.2 (a) In-plane (IP) and out-of-plane (OP) absorbance spectra, obtained by pMAIRS for BP2Rf, (b) thickness dependence of S value of BP2Rf whose polymerization degree are 26 and 59.