

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¹ ○原昇平¹・柳瀬圭太¹・田中和幸¹・安藤慎治¹・石毛亮平¹

【緒言】 剛直棒状高分子であるポリイミド (PI) の分子鎖は、基板との引力相互作用により強く面内配向する傾向を示す。PI の物性は分子鎖の配向に強く依存し[1], 面内一軸配向 PI は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困難であり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]。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], 基板と分子間の引力相互作用を減じつつこの性質を利用することで, PAE 分子鎖の垂直配向が達成できると考えた。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 (基板の撥水性等) と分子鎖配向の膜厚依存性について検討した。

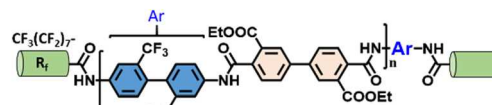


Fig. 1 Chemical structures of BP2Rf

【実験】 sBPDA と TFDB から合成した PAE, BP2, および BP2 両末端にペルフルオロオクタン酸 (R_f) 基で修飾した BP2Rf を試料とした (Fig. 1). 試料薄膜調製には, 試料溶液を基板と PDMS の間に挟み加温して製膜するプッシュコート法[4]を採用した。基板には撥水または親水処理した Si 基板を用い, 製膜条件は 50 °C, 1 h とした。得られた薄膜に対し, 偏光赤外多角入射分解分光法 (pMAIRS) により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 値が負, 正の場合は, それぞれ面内配向, 垂直配向に誘起されていることに対応する。GI-WAXD 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory (茨城県つくば市, BL6A, $\lambda = 1.5$ Å, 課題番号 17G693) で行った。

【結果と考察】 BP2Rf 膜の 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。撥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。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, 撥水性基板上試料は 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 R_f 基の偏析がより強く誘起されたためと考えた。さらに分子鎖の配向分布を評価するため, 撥水性基板上 BP2Rf 薄膜の GI-WAXD 解析を実施した (Fig. 3)。X 線入射角を臨界角より大きい 0.21° とし, 膜内部の配向状態を評価した。子午線方向に集中した鋭い層反射 ($d = 2.0$ nm) が観測されたことから, 高い面外配向性 ($S = 0.98$) を示すスメクチック相が発現し, 分子鎖は基板に対して垂直に配向していることが確認された。ただし, 赤道方向にも層回折が観測され, 試料は二重配向性を示していることが判明した。そこで, 赤道方向および子午線方向の積分強度分率を評価したところ, 垂直配向分率は 35% であった。垂直および水平配向が共存するため, pMAIRS 法により評価される平均配向度は $S = +0.12$ になったと考えられる。以上の結果から, 溶液中でスメクチック相を発現する前駆体が剛直分子の垂直配向制御に有用であることを実証した。

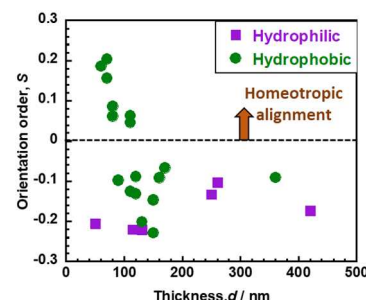


Fig. 2 Thickness dependence of S values of BP2Rf films.

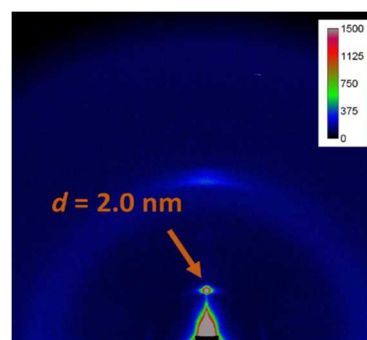


Fig. 3 2D GI-WAXD pattern of push-coated BP2Rf-PAE film measured

<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).

Development of Polyimide Film toward Homeotropic Alignment Using Smectic Liquid Crystalline Precursors and Orientation Evaluation Based on pMAIRS and GI-WAXD methods

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