

剛直ポリイミド前駆体の層状液晶相を経由した分子鎖垂直配向制御と赤外分光/GI-WAXD 測定による配向解析

(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

【緒言】 ポリイミド (PI) 分子鎖の垂直配向膜は、膜厚方向に高い熱伝導性を有する絶縁性材料等への応用が期待される。最近、我々はPIの前駆体の一種で高直線性の主鎖構造を有するポリアミド酸エステル (PAE, Fig. 1) 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 (Sm) 液晶性を発現することを見出した[1]。Sm 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[2], 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偏光赤外多角入射分解分光法 (pMAIRS 法) と微小角入射広角 X 線回折 (GI-WAXD) を用い、垂直配向が誘起される条件について検討した。

【実験】 sBPDA と TFDB から合成したアルキル側鎖長の異なる PAE, BP2 および BP4 の両末端をペルフルオロオクタン酸 (R_f) 基で修飾した BP2Rf, BP4Rf を試料とした。試料薄膜の調製には、試料溶液を基板と PDMS の間に挟み込んで製膜するプッシュコート法[3]を採用した。基板には撥水处理を施した Si 基板を用い、製膜時間は 3 h とした。得られた薄膜に対し、pMAIRS 法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 $-0.5, 0, +1$ 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 (茨城県つくば市, BL6A または BL10C, 波長は $1.5 \text{ \AA}$ または $1.0 \text{ \AA}$, 課題番号 2017G693, 2019G673) で行った。

【結果と考察】 BP4Rf 膜の pMAIRS スペクトルを Fig. 2a 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。BP2Rf 膜と BP4Rf 膜の S 値はそれぞれ 0.12, 0.53 であった。BP4Rf 膜の GI-WAXD 像を Fig. 2b に示す。分子鎖の繰り返し単位長に相当する層反射 ($d = 2.0 \text{ nm}$) の出現位置から、膜試料中の分子鎖が高度に垂直配向したドメインを形成し、面内配向がわずかに共存する二重配向性を示すことが明らかとなった。この層反射の赤道方向と子午線方向のピーク強度比から垂直配向分率 (χ) を評価し、膜厚で規格化した X 線の侵入深さに対してプロットした (Fig. 3)。BP2Rf 膜と比較して BP4Rf 膜は χ 値が大きく、加えて膜表面から膜内部にわたり χ は一定値を示した。室温 (20°C) における BP2Rf と BP4Rf の液晶相のゲル化が始まる濃度はそれぞれ 45, 60 % であり、より低濃度で液晶相が発現する BP2Rf の場合、液晶相形成が許容される時間が短く Sm 層構造の十分な成長を待たずに固化するために χ が小さいと考えた。より長い液晶化時間を確保するため、NMP に 1 h 浸漬し膨潤させた PDMS を用いて BP2Rf 膜を製膜したところ、より大きな χ を示した (Fig. 3)。以上から、Sm 相を発現する棒状高分子を疎水性基板上で製膜することにより、Sm 相のエピタキシャル成長とそれに伴う分子鎖の垂直配向が促され、垂直配向膜が作製可能であることが示された。

【参考文献】 [1] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, 52, 5054 (2019). [2] Lo et al, *Carbon*, 93, 342 (2015). [3] Ikawa et al, *Nat Comm*, 10, 1038 (2012).

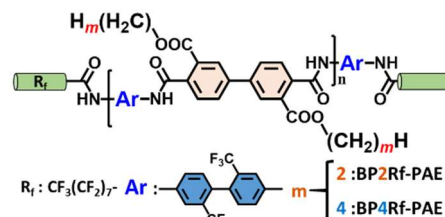


Fig. 1 Structures of newly designed PAE

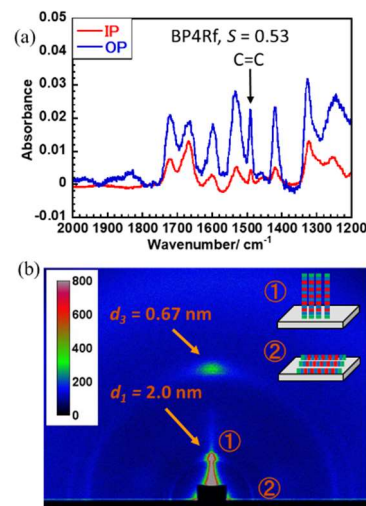


Fig. 2 (a) pMAIRS spectra and (b) 2D GI-WAXD image of a BP4Rf-PAE thin film.

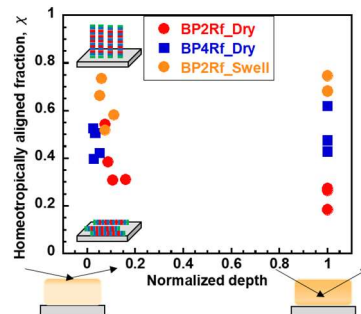


Fig. 3 Depth dependence of volume fraction of the homeotropically aligned domain of BP2Rf, BP4Rf and BP2Rf-PAEs using swelled PDMS films.

Development of Homeotropically Aligned Polyimide Using Lyotropic Smectic Liquid Crystalline Precursor and Molecular Orientation Analyses by IR and GI-WAXD Methods

Shohei HARA, Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE (Dept. Chem. Sci. Eng., 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