

スメクチック液晶性前駆体を活用したポリイミド垂直配向膜の創製と pMAIRS/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】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。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、また他の棒状高分子の垂直配向技術指針ともなりうる。最近、我々は直線性の高い主鎖構造を有する PI 前駆体であ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) 液晶を発現することを見出した[2,3]。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[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を精査し、その機構を検討した。

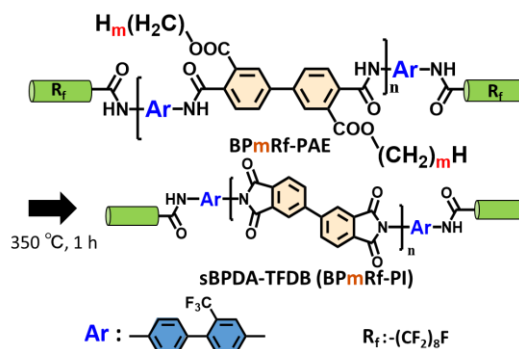


Fig. 1 Chemical structures of newly designed BPm

【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。これらはいずれも加熱による閉環により sBPDA-TFDB を生成する。試料薄膜の調製にはスピンコート法とブッシュコート法[5]を採用した。スピンコート法は 50°C にて 1 h、ブッシュコート法は室温にて 3 h 液膜を静置することで PAE 薄膜を得た。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 は配向軸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, BL10C, X 線波長は 1.5 または 1.0 Å, 課題番号 2017G693, 2019G673) 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. 2a 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 ($d = 2.0$ nm) が観測されたことから、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が明らかとなった。次いで、BP2Rf の臨界角よりも大きな入射角 ($\alpha = 0.21$ °) で取得した、親水性 Si 基板上的 BP2Rf スピンコート膜の GI-WAXD 像を Fig. 2b に示す。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 Sm 相を経由することで、空気界面からの Sm 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性を示している。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 基が基板表面にも偏析するとともに、特異的な引力相互作用を低減することができる。ただし、

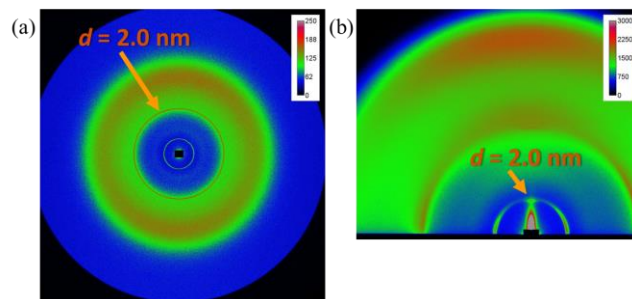


Fig. 2 (a) 2D WAXD pattern of 50 wt % NMP solution of BP2-PAE, (b) 2D GI-WAXD pattern of a spin-coated BP2Rf film on a hydrophilic Si wafer.

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

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

疎水性基板を用いる場合、基板上的 PAE 溶液が撥かれる「脱濡れ」が起こるため、スピンコート法による製膜は困難であった。そこで基板上的 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、脱濡れを回避した。プッシュコート法では、NMP 溶媒が PDMS へゆっくりと吸収されることで製膜が完了する。

プッシュコート法により得られた疎水性基板上的 BP2Rf 膜および BP4Rf 膜の pMAIRS スペクトルを 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。BP2Rf と BP4Rf 膜の S 値はそれぞれ 0.40, 0.53 と正の値を示した。しかし吸収分光法の原理上、pMAIRS 法では分子鎖の配向分布は得られず、先述の二重配向性については議論できない。そこで PAE 膜の GI-WAXD 測定を実施した。PAE 膜の臨界面角よりも大きな入射角で撮影した BP2Rf および BP4Rf 膜の GI-WAXD 像を Fig. 4 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 Sm 層構造が成長した結果、分子鎖が垂直に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、両膜ともに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示すことが明らかとなった。この層反射の赤道線上と子午線上の回折点の積分強度比から、分子鎖の垂直配向分率を評価した。入射角を調整することで X 線侵入長を変え、表面からの深さの比率をプロットした (Fig. 5)。なお、深さは膜厚で規格化している。BP2Rf と比較して BP4Rf はより垂直配向分率が大きく、加えて膜表面から膜内部にかけて垂直配向分率は一定の値を示した。垂直配向分率の差異は製膜時の液晶化の臨界濃度の差に起因すると考えられる。室温 (20°C) における BP2Rf と BP4Rf の液晶相とゲル相の境界の濃度はそれぞれ 50, 60 % であり、より低濃度で液晶相が発現する BP2Rf の場合、液晶相を形成する時間が短く Sm 層構造が十分に成長せずに製膜される (固化) ために、垂直配向分率が小さくなったと考えた。BP2Rf について製膜過程でより長い時間液晶相を保持するために、NMP に 1 h 浸漬し膨潤させた PDMS を用いたプッシュコート法により BP2Rf 膜を作製した。乾燥 PDMS と膨潤 PDMS を使用した際の製膜過程の膜厚変化を比較した結果、液晶相濃度域 (30–50 %) が保持された時間はそれぞれ 1 min, 3.5 min であった。膨潤 PDMS を用いた BP2Rf 膜に対して GI-WAXD 測定を実施し、同様に垂直配向分率をプロットすると (Fig. 5), より大きな垂直配向分率を示し、膜表面から膜内部にかけて一定の垂直配向分率を示した。これは Sm 相を経由する時間が増加したことにより、十分な層成長のための時間が確保されたためだと考えられる。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が、エピタキシャル成長による分子鎖の垂直配向を促し、垂直配向膜の作製手段として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] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002).
- [3] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054-5066 (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).

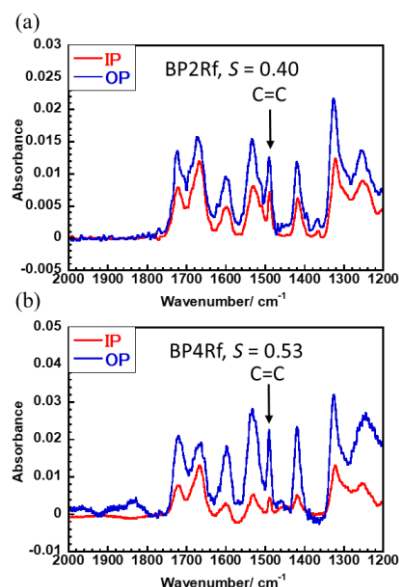


Fig. 3 In-plane (IP) and out-of-plane (OP) absorbance spectra, obtained by pMAIRS for (a) BP2Rf-PAE and (b) BP4Rf-PAE

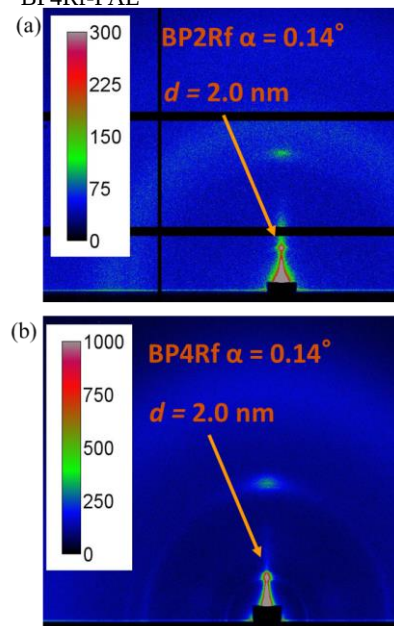


Fig. 4 2D GI-WAXD patterns of push-coated (a) BP2Rf-PAE and (b) BP4Rf-PAE films measured at 0.14° X-ray incident angle.

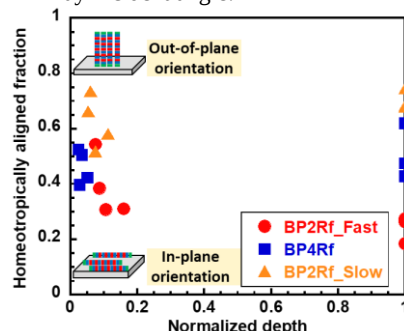


Fig. 5 Depth dependence of homeotropically aligned fraction of BP2Rf, BP4Rf and BP2Rf using swelled PDMS films