

スメクチック液晶性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】 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, 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[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ており[2], これを利用することで PAE 分子鎖の垂直配向が

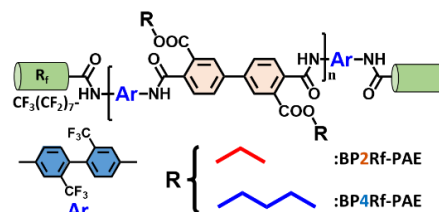


Fig. 1 Structures of newly designed PAE

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) を採用し、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, $\lambda = 1.5$ 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 ($d = 2.0 \text{ nm}$) の回折位置から、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、さらに面内配向と垂直配向が共存する二重配向性を有している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が一定の値を示した。垂直配向分率の差異は液晶化の臨界濃度の差に起因すると考察した。室温 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) における BP2Rf と BP4Rf の液晶相と液晶ゲル相の境界の濃度はそれぞれ 50, 60 % であり、高濃度で液晶相が発現した場合には面内配向の原因となる溶液の流動の影響が小さくなるために、BP4Rf 膜はより大きな垂直配向分率を示したと考えられる。以上から、高濃度において Sm 相を発現する棒状高分子の撥水性基板上への製膜が、エピタキシャル成長による分子鎖の垂直配向を誘起し、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] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, 52, 5054-5066 (2019). [2] C. Lo, J. Ruan, *Carbon*, 93, 342-352 (2015). [3] Ikawa et al, *Nat Comm*, 10, 1038 (2012).

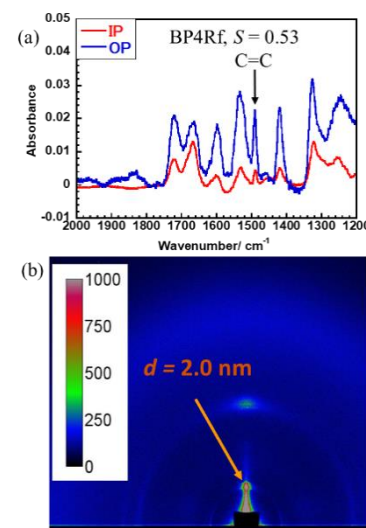


Fig. 2 (a) pMAIRS spectra and (b) 2D GI-WAXD image of BP4Rf-PAE film.

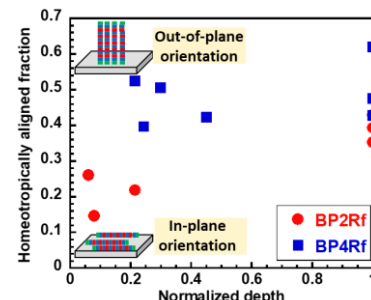


Fig. 3 Normalized depth dependence of homeotropically aligned fraction of BP2Rf-PAE and BP4Rf-PAE films.

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 (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