

1F02 前駆体が発現するスメクチック相の表面エピタキシャル成長を利用した 剛直ポリイミド垂直配向膜の創製

(東工大・物質理工) 原 昇平, 安藤 慎治, ○石毛 亮平

【緒言】 ポリイミド(PI)分子が垂直に配向した膜は、膜厚方向に高い熱伝導性を有する絶縁材料等への応用が期待される。最近、我々はPIの前駆体の一種で直線性の高い主鎖構造を有するポリアミドエステル(PAE, Fig. 1)がNMP溶液中において、繰り返し単位が層をなすスメクチック(Sm)液晶相を発現することを見出した[1]。このサーモトロピック液晶でよく知られるSm相層構造は、界面から順次積層しながら成長(エピタキシャル成長)することが知られ[2], これを活用することでPAE分子鎖の垂直配向が可能になると期待される。本研究では、分子鎖配向度の評価法に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)を適用し、製膜条件を最適化することで垂直配向PI膜の調製に成功した。

【実験】 sBPDAのハーフエステル体とTFDB(ジアミン)から合成したPAE, BP2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の間に挟み込んで室温(20 °C)下で静置し製膜するプッシュコート法[3]を採用し、膜厚500 nm以下の薄膜を得た。基板には表面を撥水処理したSi基板を用いた。これらの薄膜に対し、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, BL10C, 波長は1.0 Å, 課題番号2019G673)で行った。

【結果と考察】 BP2Rf膜のpMAIRSスペクトルをFig. 2aに示す。分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有するTFDBの芳香環のC=C伸縮振動の面内(IP)と面外(OP)スペクトルの二色比から評価した S 値は0.73に達した。BP2Rf膜のGI-WAXD像をFig. 3aに示す。分子鎖の繰り返し単位長と対応する層反射($d_1 = 2.0$ 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領域で占められ、面内配向した領域の分率はごくわずかであることが明らかになった。この垂直配向領域の S 値は0.96であった。これらの結果は界面から層構造が成長したことで、層法線方向へ分子鎖が配列し、高垂直配向のPAE膜が得られたことを示している。また、pMAIRS法から評価した S 値とGI-WAXD法から得た垂直配向領域の S 値の差異は、GI-WAXD像の解析では考慮していない無秩序配向領域の混在が原因と考えられる。このBP2Rf膜を0.45 °C/minの昇温速度で300 °Cまで熱処理してPI膜を得た。得られたPI膜のpMAIRSスペクトルをFig. 2bに示す。 S 値は0.69であり、高い配向性を示すPAE膜はイミド化過程でもその配向を維持することが明らかになった。PI膜のGI-WAXD像をFig. 3bに示す。003回折($d_3 = 0.67$ nm)が子午線上に強く観測された結果から、熱イミド化後も高度な垂直配向性が維持されることが明らかになった。以上から、Sm相に特有の層構造のエピタキシャル成長を活用することにより、剛直高分子であるPIの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**, 5054–5066 (2019). [2] R. Lucht, C. Bahr, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6861–6864 (1998). [3] M. Ikawa, T. Hasegawa, *Nat Comm.*, **10**, 1038 (2012).

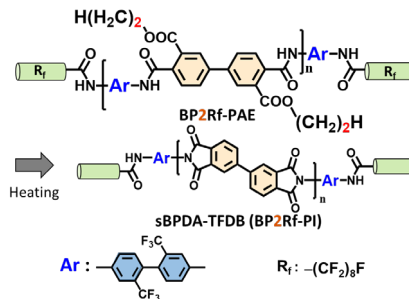


Fig. 1 Chemical structures of BP2Rf-PAE and BP2Rf-PI.

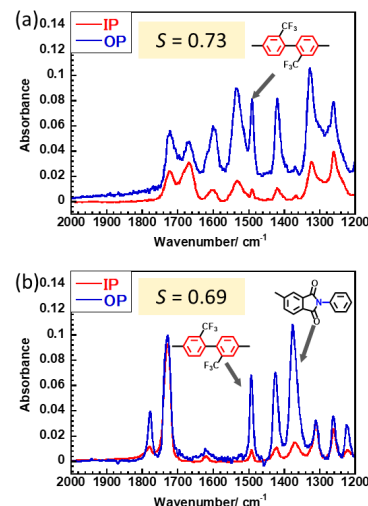


Fig. 2 pMAIRS spectra of (a) BP2Rf-PAE and (b) BP2Rf-PI thin films.

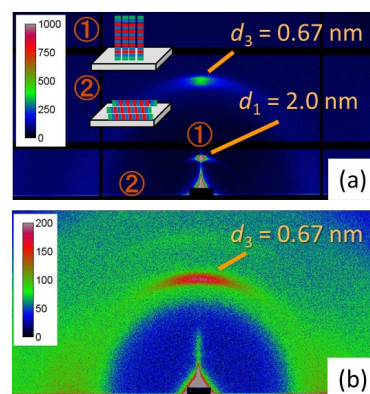


Fig. 3 2D GI-WAXD images of (a) BP2Rf-PAE and (b) BP2Rf-PI thin films.

Development of Vertically Aligned Polyimide Films Using Epitaxial Growth from Surface of Smectic Liquid Crystalline Precursor

Shohei HARA, 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/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp