

スメクチック液晶性前駆体を用いたポリイミド垂直配向膜の創製

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 の前駆体の一種で直線性の高い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交角入射分解分光法 (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を検討した。

【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) 下で静置するブッシュコート製膜法[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。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。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) スペクトルの二色比から評価した。S 値は 0.73 であった。BP2Rf 膜の GI-WAXD 像を Fig. 3a に示す。分子鎖の繰り返し単位長に相当する層反射 ($d_1 = 2.0$ 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が存在し、面内配向した領域はほとんど存在しないことが明らかとなった。この垂直配向領域の S 値は 0.96 であった。これら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たことを示している。また、pMAIRS 法の S 値と GI-WAXD 法での垂直配向領域の S 値の差異は GI-WAXD 像において無秩序配向領域がわずかに存在することで生じたと考えられる。この BP2Rf 膜を 0.45 °C/min の昇温速度で 300 °C まで熱処理し 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、高い配向度を示す PAE 膜ではイミド化過程後もその配向性が維持されることが明らかとなった。PI 膜の GI-WAXD 像を Fig. 3b に示す。003 回折 ($d_3 = 0.67$ nm) の出現位置から、熱イミド化後も高度に垂直配向した領域の配向が維持されていることが明らかとなった。以上から、Sm 相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] C. Lo, J. Ruan, *Carbon*, **93**, 342-352 (2015). [3] Ikawa et al., *Nat Comm.*, **10**, 1038 (2012).

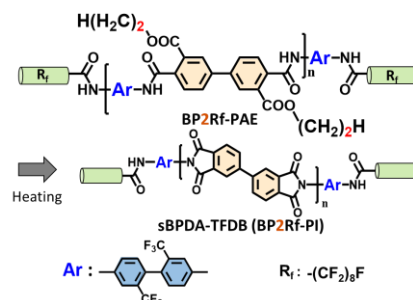


Fig. 1 Chemical structures of BP2Rf and PI.

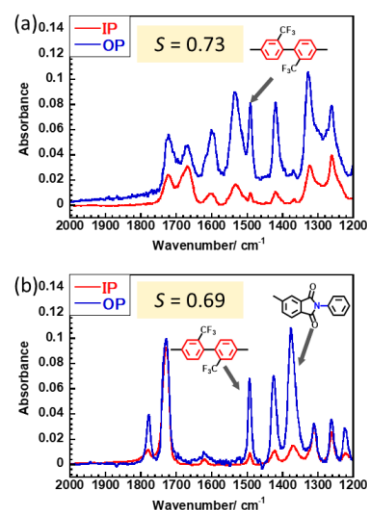


Fig. 2 pMAIRS spectra of (a) BP2Rf and (b) (corresponding) PI thin films.

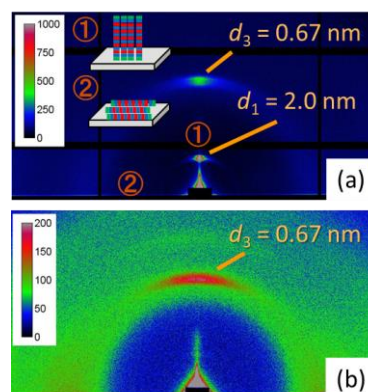


Fig. 3 2D GI-WAXD images of (a) BP2Rf and (b) (corresponding) PI thin films.

Development of Vertically Aligned Polyimide Films Using Smectic Liquid Crystalline Precursor
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/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp