

疎水性表面を有する平板粒子と液晶性前駆体を用いた 剛直ポリイミドの垂直配向制御

東工大物質理工 ○大山 数起・百瀬 敦都・安藤 慎治・石毛 亮平

【緒言】全芳香族ポリイミド(PI)の前駆体であるポリアミド酸エステル(PAE, BP m , m はアルキルエステル側鎖長, Fig. 1(a))は濃厚溶液においてスメクチック液晶(Sm)相を発現する¹. PAEの鎖末端に導入した疎水性の CnR_f基(Fig. 1(b))は空気界面に自己組織化して単分子層を形成し, これを足場として Sm 相層構造が積層成長することで垂直配向が誘起される². さらに, 表面を長鎖アルキル基で修飾したモンモリロナイト(ナノクレイ, NC)を PAE 溶液に添加し, 面配向した NC の疎水性表面から Sm 相の積層成長を促すことで, 表面のみならず膜内部における垂直配向制御を狙った(Fig. 1(c)). 本研究では垂直配向性に対する NC 添加効果, および熱イミド化過程の配向度の変化について検討した.

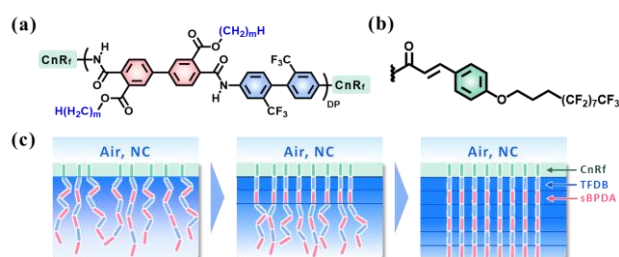


Fig. 1 Chemical structure of (a) PAE and (b) CnR_f. (c) Schematic mechanism of vertical orientation of PAE at the surface and inside of the film.

【実験】側鎖長の異なる2種のPAE(BP2, BP6)の末端にCnR_fを導入したBP m CnR_f($m = 2, 6$)に, グラフト鎖密度が異なる2種のNC(NC1, NC2)をそれぞれ添加したPAE/NC溶液をスピコート法で基板の上に展開後に乾・製膜し, 赤外分光法(ATR-FTIR, pMAIRS)および微小角入射X線散乱法(GI-WAXS)による配向解析に基づいて, 垂直配向性の向上とその機序について検討した. また温度可変pMAIRSを用いて熱イミド化過程のPAEおよびPI分子の配向変化を追跡した.

【結果と考察】BP2CnR_fおよびBP6CnR_fにNC1, NC2をそれぞれ複合化し, 各PAE複合薄膜についてpMAIRS法により配向度 S ($S = 1$ は完全面外配向, $S = -0.5$ は完全面内配向)を評価した. BP2CnR_f薄膜(膜厚300–500 nm)は, 配向度 $S = 0.01$, 垂直配向領域の割合 ϕ_v は35%未満と見積られた. PAE分子鎖の S はNCとの複合化により増加し, 特に表面アルキル鎖密度がより高いNC2との複合膜の配向度 S は0.23($\phi_v \sim 50\%$)に達した(Fig. 2). 一方, BP6CnR_fとナノクレイの複合化でも S は向上したものの, その程度は低下した. NC添加による S の増加率の差は, BP6CnR_fはBP2CnR_fに比べ分子断面積が大きいいため, 分子鎖1本あたりが占有するNCの表面積が増加し, NCの実効濃度が低下したため考えられる. さらに, NC複合膜では熱イミド化による S の減少は抑制され, 比較的高い面外配向分率を維持し($S = 0.14$), 親水基板上に作製したスピコート膜ではこれまでに例のない高い垂直配向分率を有するPI薄膜が得られた(Fig. 4).

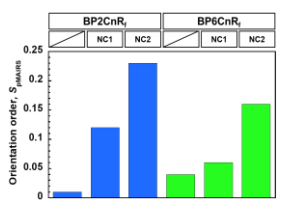


Fig. 2 S of BP2CnR_f, BP6CnR_f, and each composite film.

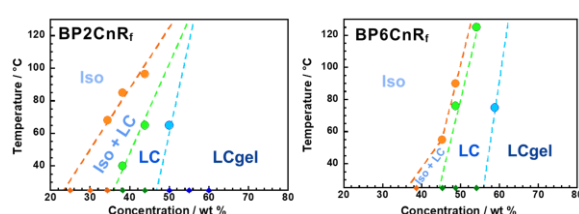


Fig. 3 Phase diagrams of BP2CnR_f and BP6CnR_f.

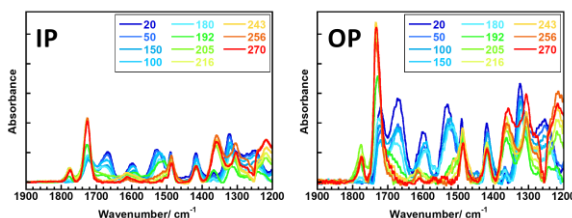


Fig. 4 In-plane (IP) and out-of-plane (OP) IR spectra of BP2CnR_f/NC2 during the imidization and S_{PAE} , S_{PI} , and the imidization ratio χ_i at each temp.

【参考文献】

- (1) Tanaka, K.; Ando, S.; Ishige, R. *Macromolecules* **2019**, 52 (13), 5054–5066.
- (2) Hara, S.; Ando, S.; Ishige, R. *Polymer* **2023**, 281, 126100.

Vertical alignment control of rigid polyimides using plate-like particles with hydrophobic surfaces and liquid crystalline precursors. Kazuki OOOYAMA, Atsuto MOMOZE, 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 & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: oyama.k.ad@m.titech.ac.jp