

層状液晶性前駆体を活用した剛直ポリイミド分子鎖の垂直配向制御と 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

【要旨】

前駆体が形成するスメクチック液晶 (Sm 相) の特異的な性質に着目し, 基板に対して分子鎖が垂直に配向したポリイミド (PI) 膜の創製を目的として, 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (sBPDA) のハーフエステル体, 2,2'-ビス(トリフルオロメチルベンジジン)(TFDB), ペルフルオロオクチル末端基から合成される剛直なポリアミド酸エステル (PAE) を製膜し, 偏光赤外多角分解分光法 (pMAIRS 法) と微小角入射広角 X 線回折 (GI-WAXD) 測定に基づく配向解析を実施した. プッシュコート法により調製した薄膜では基板・空気界面に偏析した分子鎖末端から Sm 層構造が成長し, 主鎖が垂直配向することを見出した. また分子鎖の配向度は, 製膜時に液晶相を経由する時間に依存し, 界面からの層構造の形成にはこの時間が約 3 min で十分であることを見出した. 高い垂直配向性を示す PAE 膜から調製した PI 膜が高い配向度 ($S=0.69$) を維持したことから, 前駆体 PAE の Sm 層構造が界面からエピタキシャル成長する現象を活用した, 垂直配向性を有する剛直 PI 膜の調製法を確立した.

【緒言】

剛直棒状の一次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する異方的な物性を示し[1], 例えば面内一軸配向した PI は液晶配向膜等に応用されている. 一方, PI 分子鎖の垂直配向制御は未だ達成されていないが, 実現すれば膜厚方向に高い熱伝導性を有する絶縁性薄膜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) 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]. 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[3], 主鎖骨格と基板との引力相互作用を低減させつつ製膜することで, 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, pMAIRS 法と GI-WAXD 測定に基づき, 調製した PAE および PI 膜中における分子鎖の配向状態を精密に評価することで, 垂直配向が誘起される機構および最適な調製条件を検討した.

【実験】

まず TFDB ジアミンとアルキル側鎖炭素数が m である sBPDA ハーフエステル誘導体の酸塩化物を *N*-メチルピロリドン (NMP) 中で低温溶液重合することにより BP m ($m = 2, 4, 6$) を合成した. さらにペルフルオロオクタン酸 ($R_f\text{COOH}$) の酸塩化物を BP m の NMP 溶液に低温で添加, 攪拌することで BP m R f を得た. 製膜法はプッシュコート法[4] とスピコート法を採用した. プッシュコート法は疎水性基板に溶液を塗り広げ, 製膜

時の脱濡れを防ぐために適用した. PAE の NMP 溶液を撥水処理した Si 基板とポリジメチルシロキサン (PDMS) シートで挟み, 万力型治具により加圧して 5 h 静置することで PAE 薄膜を得た. 一方, スピンコート法では, PAE の 2-ブトキシエタノール : NMP = 7 : 3 の溶液を UV オゾン処理により親水化した Si 基板上にスピンコートし, 基板を窒素気流下 50 °C で 1 h 加熱することで PAE 薄膜を得た. いずれの製膜法においても膜厚は溶液の固形分濃度により調整した. 得られた膜試料の分子鎖配向状態は pMAIRS 法と GI-WAXD 測定に基づき評価した. pMAIRS 法では分子鎖の配向秩序度 ($S = (3(\cos^2\theta) - 1)/2$) 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 (BL10C, 波長は 1.0 Å, 課題番号 2019G673) で行った.

【結果と考察】

BP2Rf の 50 wt% NMP 濃厚溶液の 30 °C における WAXD 像を Fig. 2 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 ($d_{001} = 20 \text{ \AA}$) が観測されたことから, BP2Rf が濃厚溶液中で液晶相 (Sm 相) を発現することが明らかになった. 一般に分子量分散が制御されていない棒状高分子は溶液中では層秩序を形成せず, ネマチック液晶相を発現するとされるが, BP2Rf の濃厚溶液は主鎖型サーモトロピック液晶高分子に類似した Sm 液晶相を発現した. この Sm 液晶性を活用すれば, 界面からの層のエピタキシャル成長に伴って, 分子鎖が垂直配向性を示すことが期待される.

BPmRf の PAE 溶液を Si 基板上にスピンコート法とプッシュコート法により塗布して PAE 膜 (それぞれスピンコート膜, プッシュコート膜と呼称する) を得た. 得られた PAE 膜について pMAIRS 測定により配向度 S を評価し, 膜厚に対して図示した (Fig. 3). いずれのアルキル側鎖長においてもスピンコート膜は配向度に膜厚依存性が確認されなかったが, アルキル側鎖長 m が増加するに伴って面内配向性が低下し, BP6Rf 膜は正の S 値を示した. これは, m が増加するに伴い主鎖と

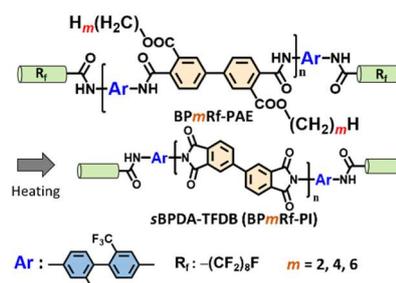


Fig. 1 Synthetic scheme of BPmRf.

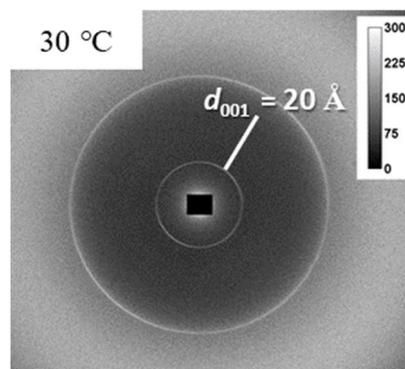
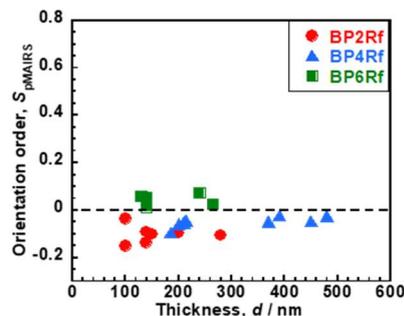


Fig. 2 2D WAXD image of 50 wt% NMP solution of BP2Rf-PAE at 30 °C.

(a) Spin coated film



(b) Push coated film

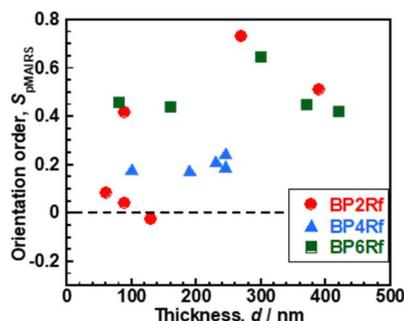


Fig. 3 Thickness dependence of S of BPmRf films coated by (a) spin and (b) push coating method.

基板間に働く引力相互作用が強く遮蔽されて水平配向が阻害され、垂直配向が誘起される表面（空気界面）層の膜全体の配向度に対する寄与が増大したためと考えられる。すなわち、表面層には R_f 基が偏析することで、分子鎖の垂直配向が誘起されることが示唆される。プッシュコート膜はすべての m についてスピコート膜よりも大きい S 値を示し、ほぼすべての膜において正の S 値を示した。また 250–300 nm の膜厚領域で S 値は極大を示した。

分子鎖の配向分布を評価するため、各 BPmRf 膜に対して GI-WAXD 測定を行った。試料の臨界角より大きい X 線入射角 ($\alpha = 0.12^\circ$) で取得した BP6Rf のスピコート膜とプッシュコート膜の GI-WAXD 像を Fig. 4 に示す。いずれの像においても分子鎖繰り返し単位長に相当する 001 の層回折 ($d_{001} = 20 \text{ \AA}$) が子午線上に観測された。このことから、高度に垂直配向した領域の存在が明らかになった。一方、赤道上にも同様に層回折が観測されたことから垂直配向と面内配向領域が共存する二重配向性を有することが明らかになった。

GI-WAXD 像の 001 回折の方位角強度分布を取得し、子午線方向と赤道方向のピーク強度比から配向秩序度 $S_{GI-WAXD}$ を評価した。BPmRf の各製膜法で作製した試料の中で pMAIRS 測定において高い配向度を示した膜に対して GI-WAXD 測定を行った。試料の臨界角前後で X 線を入射することで得た GI-WAXD 像から評価した $S_{GI-WAXD}$ の侵入長に対する依存性を Fig. 5 に示す（侵入長は膜厚で規格化している）。スピコート膜は m の増加とともに配向度が増大し、膜内部と比較して膜表面が高い配向度を示した一方、プッシュコート膜では膜内部と膜表面の配向度に大きな差異は確認されず、膜全体で配向が一様であることが明らかになった。これは、スピコート膜では空気界面、プッシュコート膜では疎水性の PDMS と基板の両界面へ表面自由エネルギーの近い末端 R_f が偏析し、この偏析した分子鎖末端から層構造が成長して主鎖が垂直配向するとした考察を強く支持する結果である。

プッシュコート膜が高い配向度を示すことが明らかになった一方、配向度は膜厚に依存して変化し、その原因は明らかでない。垂直配向領域の形成は、界面からの Sm 層構造の成長が鍵と考えられるため、製膜過程における Sm 相の発現に許容される時間に着目した。プッシュコ

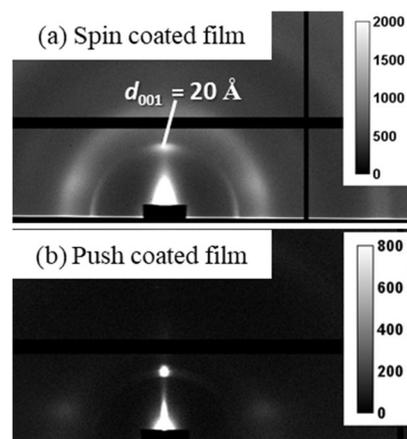


Fig. 4 2D GI-WAXD images of BP6Rf films coated by (a) spin and (b) push coating methods.

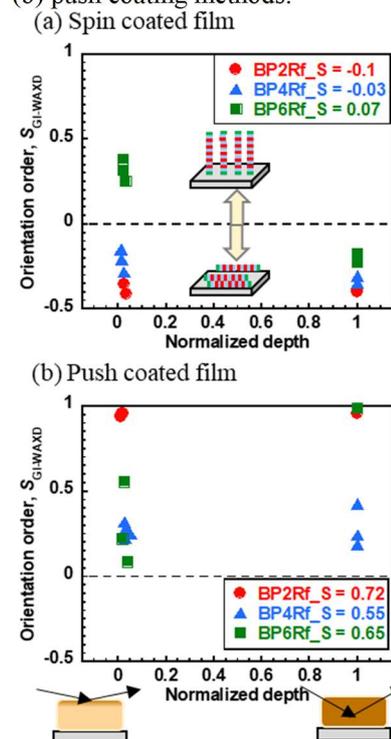


Fig. 5 Normalized depth dependence of S of BPmRf films coated by (a) spin and (b) push coating method.

一ト法による製膜過程の顕微分光法により得られた相対反射率スペクトルから、各時刻の溶液の厚さを評価した。各時刻の膜厚から濃度を算出し、溶液が液晶相濃度域を経由するのに要した時間（液晶相経由時間）を評価した。製膜前に PDMS を NMP に浸漬して膨潤させることにより、液晶相経由時間を調整した。BP4Rf の 5–9 wt% 溶液と膨潤時間を調整した PDMS を用いて、膜厚および液晶相経由時間の異なる種々のプッシュコート膜を作製した。得られた膜に対して pMAIRS から評価した配向度の液晶相経由時間に対する依存性を Fig. 6 に示す。液晶相経由時間が 2.5, 3 min 付近の試料が最も高い配向度を示した。この極大位置（時間）は膜厚に依らないため、配向度が膜厚よりむしろ液晶相経由時間に依存することが明らかになった。

高い配向度を示した BP2Rf のプッシュコート膜 ($S_{pMAIRS} = 0.72$) を 0.45 °C/min の昇温速度で 300 °C まで加熱し PI 膜を得た。得られた PI 膜の pMAIRS スペクトル, GI-WAXD 像を Fig. 7 に示す。003 回折 ($d_{003} = 6.7 \text{ \AA}$) が子午線上に現れ、pMAIRS から評価される S 値は 0.69 に達しており、高い配向度を示す PAE 膜はイミド化過程でもその配向性を維持することが明らかになった。

【まとめ】

PI 分子鎖が基板に対して垂直に配向した薄膜の創製を目指し、PI の前駆体である Sm 液晶性 PAE を新規に合成し、種々の条件で製膜した薄膜の精密配向解析に基づいて、垂直配向した PI 膜を得るための最適な条件および分子鎖の配向機構を検討した。その結果、プッシュコート膜では PDMS および基板界面に分子鎖末端が偏析し、その分子鎖末端を起点として層構造が形成され主鎖が垂直配向することが明らかになった。また、プッシュコート膜の配向度は液晶相の経由時間に依存し、この時間を 3 min 程度とすることで高い配向度の PAE 膜が得られた。加えてこの PAE 膜は、熱イミド化後も高い配向度を保持することが明らかとなった。以上から、分子鎖末端へ R_f 基を修飾した Sm 液晶相を発現する前駆体を用いることで、PI 分子鎖の垂直配向が達成されることを明らかにした。

【参考文献】

- [1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118–2124 (2010). [2] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules*, **52**, 5054–5066 (2019). [3] R. Lucht, C. Bahr, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6861–6864 (1998). [4] Ikawa et al, *Nat Comm*, **10**, 1038 (2012).

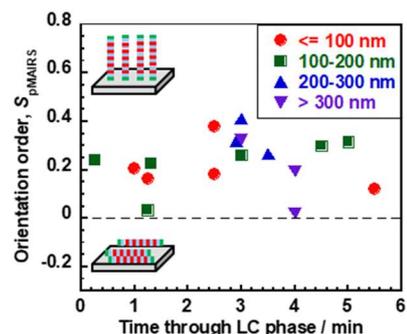


Fig. 6 Transit time through liquid crystallinity (LC) phase dependence of S of BP4Rf push coated films.

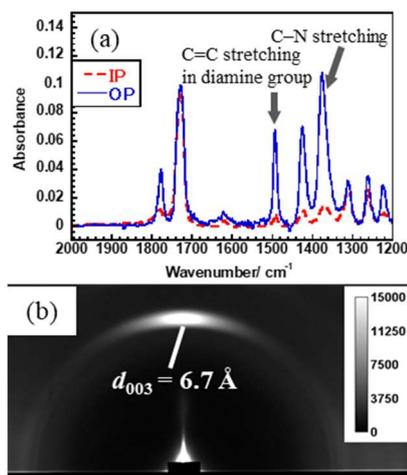


Fig. 7 (a) pMAIRS spectrum and (b) 2D GI-WAXD image of sBPDA-TFDB (BP2Rf-PI) push coated film.