

令和元年6月13日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K20992

研究課題名(和文) 液晶/高分子界面相互作用の理解に基づくラビングフリー液晶性ポリイミド配向膜の創製

研究課題名(英文) Development of rubbing free alignment layer using liquid crystalline polyimide based on mechanisms of interaction between liquid crystal molecules and polymer at the interface

研究代表者

石毛 亮平 (Ishige, Ryohei)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20625264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：非晶質を含まない均一かつ高配向の全芳香族ポリイミド(PI)の配向膜を簡便に調製することを目的として、室温下でリオトロピック液晶を発現するPI前駆体を指向し、新たに長鎖アルキル基を有しかつ持続長の大きいポリアミド酸エステル(PAE)を設計・合成した。このPAEの液晶溶液にせん断流動を印加後、加熱イミド化することで、均一な高配向PI膜を得ることに成功した。また、詳細な構造解析からPI分子鎖が加熱過程で液晶マトリクスの配向方位に沿って成長することで自発的に配向度が増幅することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

特定方向の分子鎖が配列したポリイミドPI膜は、液晶ディスプレイの配向膜や高性能のフレキシブル光学素子(偏光子、波長板)等への応用展開が期待される。一般に前駆体溶液から調製されるPI膜では、分子鎖は膜面に沿う傾向はあるが、面内において分子鎖は特定の方向に配列してはいない。本研究で得られた液晶場中での反応に伴う分子鎖の自発的配向の知見は、高配向のPI膜のより容易な作製方法を提供する。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare highly oriented and homogeneous film of aromatic polyimides (PIs) in simple processes, poly(amic ester) (PAE) precursors with long alkyl side chain and long persistence length were newly designed and synthesized because they have a potential to form lyotropic liquid crystal (LC) phase at room temperature. The solutions of the PAE exhibited LC phase and highly oriented film could be prepared by shearing the LC solution. The molecular orientation was maintained during thermal curing involving imidization reaction and highly oriented homogeneous PI films were successfully obtained. Moreover, it was revealed that the PI segments were generated along the orientation direction of the glassy LC matrix of the precursor to increase the orientation order spontaneously.

研究分野：高分子構造

キーワード：高分子液晶 ポリイミド 配向膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全芳香族ポリアミド (以下 PI) の薄膜は、優れた耐熱性・耐薬品性・耐放射線特性、および高い機械強度を兼ね備えた、代表的なスーパーエンジニアリングプラスチックの一種であり、電子回路の層間絶縁膜、人工衛星の熱保護膜、フレキシブル素子の透明基板などへ、広く実用展開されている。その中でも特に付加価値の高い用途に液晶ディスプレイ (LCD) の配向膜がある。この配向膜は、液晶分子が巨視的空間スケールで特定の方向に分子軸をそろえた状態 (配向) を誘起する役割を担っており、その配向誘起機構を解明することが高性能の配向膜開発には不可欠である。一般に PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸 (以下 PAA) の溶液を基板上に塗布し、その後の加熱処理 ($\sim 350^\circ\text{C}$) によるイミド化反応を経て製膜される。剛直な PI 分子鎖は基板に対して平行に配向する傾向を示すが、膜面内における分子鎖軸の配向 (方位角分布) は等方的である (すなわち、膜厚方向を対称軸とする一軸配向性を示す) [Ishige *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700370(1–13)]. 配向膜は、この一軸配向性 PI 薄膜にラビング処理 (布で擦り、膜に強いせん断応力を印加する) を施すことで作製される。微小角入射 X 線回折 (GI-WAXD) 測定から、ラビング後の PI 膜の最表面にはラビング方向に高度に配向した結晶領域が見出されており、この配向結晶領域に存在する PI 分子鎖が PI 膜に接する液晶分子に配向を誘起するとされている [Pidduck *et al.* *Liquid Crystals* **1996**, *21*, 759–763]. ただし、実際の PI 膜は結晶領域と非晶領域が混在する半結晶性高分子であるために、GI-WAXD 測定から評価される結晶領域の配向度と、非晶・結晶領域に存在する分子鎖配向の平均値は必ずしも一致せず、液晶分子の配向を誘起する駆動力と分子鎖配向の相関について定量的に議論することは困難であった。さらに、液晶分子によって PI 膜表面が膨潤した場合には配向規制力が低下すると予想されるが、膜最表面と内部では分子鎖の配向が異なる (前者は二軸配向、後者は先述の一軸配向) ために、膨潤による配向規制力の変化を定量化することも困難であった。これらの課題に取り組むための最良の手段は、表面から内部に至る膜全体において均一な二軸配向性または対称軸が面内に存在する均一な一軸配向性の PI 膜試料を調製することである。

2. 研究の目的

本研究では、PI の前駆体の一種であり比較的大きな持続長を有する直線性の高いポリアミド酸エステル (以下 PAE) の濃厚溶液がリオトロピック液晶を発現する点に着目した。一般に、リオトロピック液晶は濃度を増加させると等方相、等方相と液晶相の混在相を経て、等方的な領域を含まない均一な液晶相を発現することが知られており [Flory, P. J. *Proc. Royal Soc. (London)* **1956**, *234*, 73–88], 結晶性高分子固体が非晶領域の混在する不均一構造を形成することと対照的である。本研究の目的は、前駆体 PAE の液晶相溶液に外場を印加して配向を誘起・固定化した後に、加熱処理することで均一な高次構造を有する高配向 PI 膜を調製する手法を、詳細な構造解析を通じた分子配向機構の解明に基づいて確立することである。

3. 研究の方法

3-1. 試料の調製 (ポリアミド酸エステルの合成)

既報 [Watanabe *et al.* *Polym. J.* **1992**, *24*, 1119–1127] に従って、無水ピロメリット酸 (PMDA) に n -アルコール ($n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}\text{OH}$, $m=2, 4, 6, 8, 10, 12$) を反応させることで、ハーフエステル化合物の粗生成物を得た。この粗生成物はパラ体とメタ体の混合物であり、メタ体の選択溶媒 ($m=2$ の場合は塩化メチレン) で洗浄することで高純度 ($>95\%$) のパラ体ハーフエステルが得られた (純度は ^1H NMR スペクトル測定より評価)。このパラ体ハーフエステルを塩化チオニル中で還流することでモノマーとなる酸二塩化物を得た。この酸無水物と、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル (TFDB) を 1 : 1 の比率で NMP (N-メチルピロリドン) に溶解・混合し、低温溶液重合法により目的とする PAE (PM m , m は前述の側鎖アルキル基の炭素数) を重合した。モノマー合成および PM m の重合スキームを図 1 に示す。重合反応が終了した溶液をイオン交換水に滴下し、得られた粗ポリマーをアセトンで洗浄後に真空乾燥することで高純度の PM m を得た。熱重量分析 (TGA) より、洗浄乾燥後の PM m について NMP の沸点以下の温度領域では重量減少が認められないこと、またイミド化反応に伴う重量減少率が末端を無視した場合 (分子量が十分に大きいと仮定した場合) のアルコールの脱離に伴う重量減少率と一致したことから、得られた試料の純度は高く、分子量も十分に大きいことを確認した。この PM m を所定量の NMP に溶解し、リオトロピック液晶試料を調製した。

3-2. 測定手法 (偏光顕微鏡観察, 放射光広角 X 線回折, 偏光フーリエ変換赤外吸収分光法)

透過配置での偏光顕微鏡観察にはオリンパス社製 BX-51 を使用し、温度制御にはメトラー・

トレド社製加熱ステージ FP82 を使用した。放射光 X 線源を利用した時分割・温度可変広角 X 線回折測定 (SR-VT-WAXD) は、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー (つくば市) のビームライン BL-6A ならびに BL-10C にて実施した (課題番号: 2017G693, 2015G587)。各ビームラインで使用した X 線の波長 λ は、1.50 Å, 0.89 Å であり、カメラ長は約 250 mm とした。温度可変フーリエ変換偏光赤外吸収分光 (VT-pFTIR) 測定には日本分光社製の JASCO FT/IR-4000 を使用した。試料の手前にワイヤグリッド偏光子配置し、直線赤外偏光を試料に照射してスペクトルを得た。入射赤外光の偏光方向 (電場ベクトル方位) が試料配向方向 (対称軸) と平行および垂直となる条件で得た各スペクトル ($A_{//}$, A_{\perp}) の二色比より、配向度を評価した。測定条件は分解能 4 cm^{-1} , 積算 16 回, 波数域 $4000\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ とした。

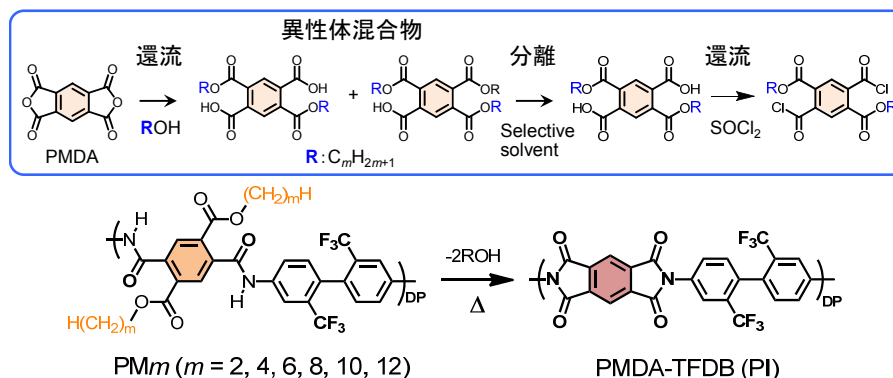


図1 ポリアミド酸エステル PM_m とポリイミド PMDA-RFDB の合成スキーム: (上段) ハーフエステル化化合物の合成手順. (下段) ポリアミド酸エステルの構造式と対応するポリイミド.

4. 研究成果

4-1. PM_m 溶液の相転移挙動

クロスニコル下の偏光顕微鏡観察に基づき PM_m の NMP 溶液の相図を作成した (図2)。像全体が暗視野となった領域を等方相 (Iso), 複屈折性を示し (像全体が明視野) かつ流動性が認められた領域を液晶相 (LC), 複屈折性を示しかつ流動性が認められなかった領域をゲル相 (Gel) と帰属した。また、昇温過程において明瞭な複屈折の減少 (光度の減少) が認められた領域を等方相と液晶相の混在相 (Iso + LC) と帰属した。図2の相図より、側鎖炭素数 m が増加するにしたがって液晶相の発現する濃度 (臨界濃度) は増加し、一方で液晶相が発現する下限温度 (ゲル化温度に対応) は低下した。また、混在相の領域の煙突状の形状は棒状分子の溶液の典型的な相図に酷似している。ただし、一般的な剛直棒状分子の溶液が形成するリオトロピック液晶と比較して臨界濃度が大きいことから、PM_m の分子鎖は溶液中では半剛直鎖として振舞うと考えた。実際に、希薄溶液 (<1wt%) の小角 X 線散乱測定から持続長 l_p を評価すると約 10 nm 前後 (6 量体に相当) であり、 m の増加に伴って l_p は漸減した。一方、前述の重合で得られた PM_m の分子量は十分に大きいと判断できることから、持続長は分子全長に比べて十分に小さいと言える (仕込み比を調整して重合した 10, 20, 30 量体の溶液の相転移挙動を比較すると、重合度が 30 では高分子量体と同じ相転移温度, 臨界濃度を示したことから、本研究で使用した PM_m の重合度は少なくとも 30 以上である)。すなわち、 m の増加に伴う臨界濃度の増加は、セグメントの軸比の減少により説明される。一方、ゲル化温度の減少は、 m の増加によって分子間引力相互作用が減少した結果であると解釈される。特に、PM10 と PM12 の 60~70wt% 溶液は、低温でもゲル化せず広い温度域で液晶相を発現した。

4-2. PM_m 溶液のリオトロピック液晶の構造

キャピラリーチューブに封入した PM2, PM8, PM10 のリオトロピック液晶溶液に対して SR-VT-WAXD 測定を実施した。PM2 の溶液は前述の液晶相温度領域においてネマチック相に典型的な散乱像を示した。一方、PM8, PM10 は液晶相の低温領域においてスメクチック液晶に特有の層反射を示し、層間隔は繰り返し単位長と一致した。後に述べるように、層は分子軸に垂直であることから、サーモトロピック液晶の形成するスメクチック相に類似した構造であることが判明した。この結果は、個々の分子鎖が溶媒で取り囲まれ、隣接する分子鎖が相互の位置を認識できないと予想される溶液系においては極めて特異的である。おそらく、PM_m 分子鎖への特異的な溶媒和により繰り返し単位の偏析が生じているものと考えられる。また、PM10 の 60wt% 溶液は室温でもゲル化しないことが WAXD 測定結果からも示された。以降は、溶液

の取扱いが最も容易な PM10 を基盤として、イミド化過程における分子鎖配向挙動を論じる。

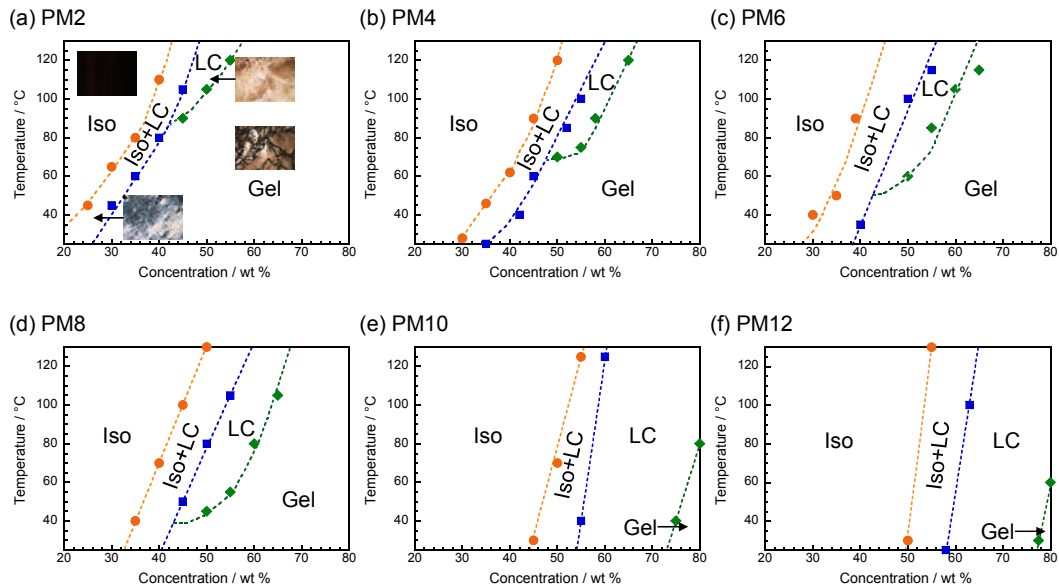


図2 PM m ($m = 2, 4, 6, 8, 10, 12$) の NMP 濃厚溶液の相図. 縦軸は温度, 横軸は溶液の重量濃度. 等方相, 液晶相, ゲル相は各々 Iso, LC, Gel と表示した.

4-3. 加熱処理 (イミド化) 過程における分子鎖配向機構

上述の PM10 の濃厚溶液 (60wt%) に室温下でせん断変形を印加 (溶液をガラス基板上に薄く塗布) することで調製した配向試料に対して, SR-VT-WAXD および VT-pFTIR 測定を実施し, 加熱処理過程における分子鎖配向を評価した. WAXD 測定にはカプトン薄膜 (5 ミクロン厚) を, pFTIR 測定用にはシリコン板を各々基板として用い, いずれの基板も紫外線/オゾン洗浄することで表面を親水化した後に測定に用いた.

PM10 濃厚溶液の配向試料の各温度における SR-WAXD 像を図 3 に示す. 上段は室温から 350 °C の連続昇温, 下段は 70 °C における 20 分のプリベイク (溶媒乾燥) 過程を挟んだ昇温過程の SR-WAXD 像を示している. この配向試料の光軸 (分子鎖軸) はせん断流動方向と一致し, かつ SR-WAXD 像においてはせん断方向 (子午線方向) に鋭い反射が観測されたことから, 前節で述べたように層構造が分子鎖軸と直交するスメクチック相を形成していることが判明した. また, 溶媒蒸発後の 70 °C 以上かつイミド化反応開始前の温度域では鋭い層線反射 (パネル(f)の[101]回折) と共に散漫な散乱 ($d \sim 16 \text{ \AA}$) が観測されたことから, 試料中には結晶相とガラス化した液晶相が混在していると考えられる. そこで, プリベイク過程を含む加熱処理中の試料 (図 3 下段) について, 結晶領域および液晶ガラス領域中の前駆体 PAE セグメントの配向度 S_{PAE} を [101] 回折および赤道線上の散漫散乱から, また生成した PI セグメントの配向度 S_{PI} を広角域の散漫散乱 ($d \sim 5.4 \text{ \AA}$) から各々評価した (図 4 a). 分子鎖配向は以下の (1) 式で定義される一軸配向秩序度 S により定量化した (S は 1 以下の値をとり, 完全配向の場合は $S = 1$, 無配向の場合は $S = 0$ である). (1) 式中の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ はメソゲン長軸の対称軸 (せん断方向) に対する方向余弦の二乗平均を表しており, 配向 WAXD 像の方位角強度分布 $I(\beta)$ を用いて (2) 式から計算される. なお, θ_B は着目する回折 (散乱) の Bragg 角である.

$$S = \left(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1 \right) / 2 \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot I(\beta) \cdot |\sin \theta| d\theta}{\int_0^\pi I(\beta) \cdot |\sin \theta| d\theta}, \quad \cos \theta = \cos \beta \cdot \cos \theta_B \quad (2)$$

興味深いことに, イミド化反応の進行に伴って PI セグメントの配向度 S_{PI} が増加する一方で PAE セグメントの配向度 S_{PAE} は減少した.

同様の結果は VT-pFTIR 測定においても得られた (図 4 b). S 値の評価には, 遷移双極子モーメントの方向が繰り返し単位の長軸と一致する振動モード, すなわち TFDB のビフェニル部位の C=C 伸縮振動 (1500 cm^{-1}) および PI 固有の CN 伸縮振動 (1350 cm^{-1}) の吸収強度を用い

た. 結合の配向度は $S = (D - 1)/(D + 2)$ ($D = A_{\parallel}/A_{\perp}$, 3-2 節参照) である. CN 結合の S 値は PI セグメントの配向度 S_{PI} に一致する一方, TFDB のビフェニルは PAE と PI セグメントに共通する構成単位であるため, その S 値 (S_{TFDB}) は PAE と PI セグメントの配向度 S_{PAE} と S_{PI} の平均値と一致する. CN 振動バンドの積分強度から得られるイミド化率 (反応率) $\chi(T)$ を用いると, $S_{TFDB} = \chi(T) S_{PI} + [1 - \chi(T)] S_{PAE}$ である. また図 4 a, b の S 値はよく一致しており, PI 膜が均一であることを示している. すなわち, SR-WAXD が高秩序度の領域 (液晶ガラス, 結晶相) の S 値を選択的に評価しているのに対し, pFTIR では膜全体の官能基の S 値の平均値を評価しており, 両者が一致する条件は系が均一であることに他ならない.

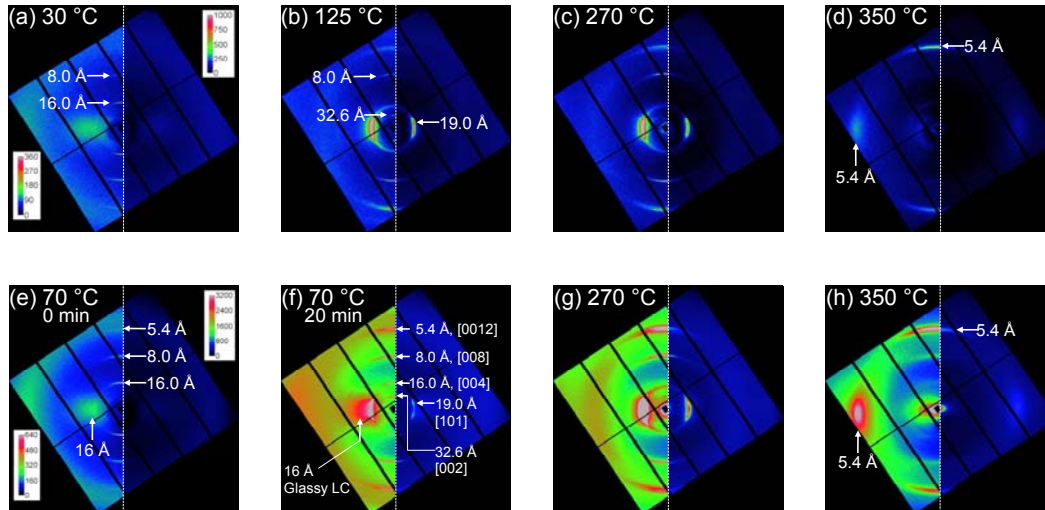


図 3 PM10 のリオトロピック液晶配向フィルムの VT-SR-WAXD 像 (温度は像の左上に記載): (上段) 連続昇温過程, (下段) 70 °C のプリベイク過程を含む昇温過程の像.

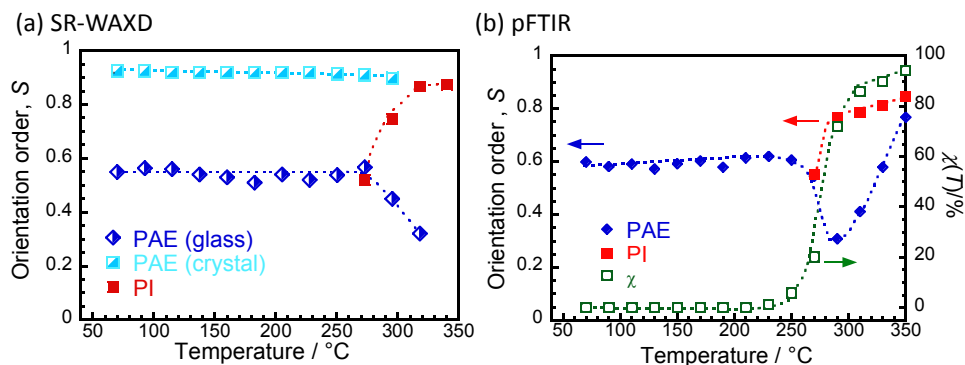


図 4 PM10 のリオトロピック液晶配向フィルムの昇温過程 (プリベイク有) における各セグメントの配向度の温度依存性.

SR-WAXD および pFTIR に基づく配向度評価より, イミド化過程において一度 PAE 前駆体セグメントの配向度 S_{PAE} が低下しつつ S_{PI} が増加することが明らかとなった. この現象は図 5 の模式図により説明される. 昇温過程において, PI セグメントは PAE が形成する液晶ガラス中でそのダイレクター方向に沿って生成し, その配向度 S_{PI} は自発的に増幅される. PAE と PI セグメントの結合点 (アミド結合) がキンク形状であるため, 両セグメントの長軸は一致しない. すなわち, PI がマトリックスのダイレクター方位に成長する際に, それに連結する未反応の PAE セグメントの長軸はダイレクター方位から逸脱せざるを得ず, そのために S_{PAE} が減少すると考えた. ただし, PI 分率が増加し主要成分となる段階においては, PAE は PI 鎖に沿って再配列するために, 系の平均配向度は再び増加に転じると考えられる.

4-4. 総括

全芳香族ポリイミド (PI) の前駆体の一種である半剛直性ポリアミド酸エステルが濃厚溶液中で液晶相を発現することに着目し, 前駆体溶液を配向後に加熱イミド化処理を実施することで, 等方相が混在しない均一な高配向 PI 膜を調製することに成功し, 当初の目的を達成した. さらに, 放射光広角 X 線回折測定 (SR-WAXD) およびフーリエ変換偏光赤外吸収分光 (pFTIR)

測定に基づく詳細な解析から、PI 分子鎖が液晶ガラスのマトリクス中でダイレクターに沿って生成することで、自発的にその配向度が増幅する機構を提案した。

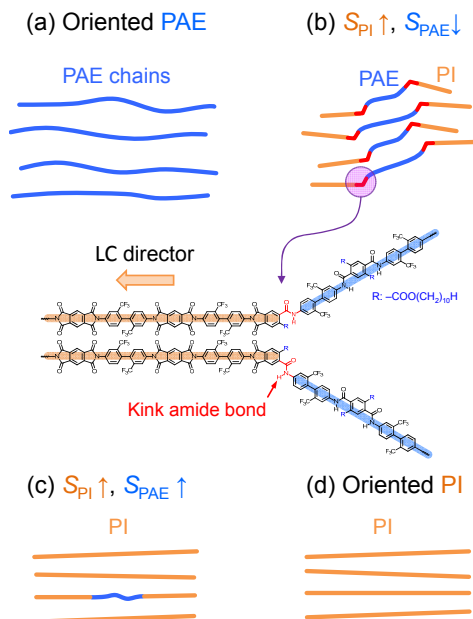


図5 加熱過程における前駆体 PAE および生成する PI セグメントの自発配向の模式図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

以下、全て査読付き英語論文。

- (1) R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, “In Situ Analysis of Chain Orientation Behavior in Thin Film Aromatic Polyimides by Variable Temperature pMAIRS during Thermal Imidization” *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700370(1–13).
- (2) R. Ishige, T. Masuda, S. Ando, et al. “Precise analysis of thermal volume expansion of crystal lattice for fully aromatic crystalline polyimides by X-ray diffraction method: relationship between molecular structure and linear/volumetric thermal expansion” *Macromolecules* **2017**, 50, 2112–2123.
- (3) S. Uchida, T. Murakami, T. Iwamura, R. Ishige, S. Ando, “Enhanced thermal conductivity in immiscible polyimide blend composites with needle-shaped ZnO particles” *RSC Adv.* **2017**, 7, 15492–15499.

〔学会発表〕(計 5 件)

田中和幸, 安藤慎治, 石毛亮平, 「芳香族ポリアミド酸エステル配向膜の熱イミド化過程における自発的配向増幅現象」平成 30 年度 繊維学会年次大会, 発表番号 2C06, 2018 年 6 月 14 日, 東京都江戸川区, タワーホール船堀。

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。