

液晶性を利用した高配向蛍光性ポリイミドの配向制御と 蛍光の偏光特性評価

(東工大・物質応化) ○柳瀬 圭太, 田中 和幸, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【要旨】

高蛍光性ポリイミド (FL-PI) の配向制御による高耐熱・高耐久性を備えた偏光発光材料の創出を企図し, FL-PI の前駆体としてリオトロピック液晶性を示すポリアミド酸エステル (PAE) を新規に設計・合成した. 主鎖の結合位置異性を制御し, 直線性の高い PAE を合成したところ, NMP 溶液中でリオトロピック液晶性を示し, 液晶状態においてせん断力を印加することで分子鎖の一軸配向制御が可能であり, さらに一軸固定, 架橋構造導入することで, 熱イミド化過程で配向が保持されることを見出した. 得られた配向性 PI の蛍光には顕著な直線偏光性が認められ, 液晶相を活用した分子鎖配向制御が偏光蛍光発光 PI 膜の作製に有効であることを実証した.

【緒言】

一部のポリイミド (PI) は蛍光性を示すことが知られ, 高付加価値の高耐熱性発光材料への展開が期待される[1]. 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 (BPDA) を基盤とする全芳香族 PI は, ジアミン部にかさ高い置換基を導入することでイミド結合部分にねじれが誘起され, 振動子強度 f の小さな電荷移動型の一電子遷移が抑制され, f の大きな局所励起型の電子遷移による蛍光発光を示すことが明らかとなっている[2]. この全芳香族蛍光性 PI は剛直棒状高分子であるため, 分子鎖配向を制御することで蛍光の偏光特性が制御可能となる. この PI の前駆体の一種であり, 大きな持続長を有する全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) は濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現し, この溶液をせん断流動配向後に熱イミド化することで, 高配向の PI 膜が調製可能であることを見出した[3-4]. 本研究では, かさ高い含フッ素置換基をジアミン部に導入した液晶性全芳香族 PAE を合成し (Fig. 1), 液晶溶液より調製した高配向 PAE 及び PI 膜の蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関について検討した.

【実験】

かさ高い含フッ素置換基を側鎖に有するジアミンとアルキル側鎖を有する BPDA ハーフエステル体の酸塩化物の低温溶液重合により, 目的とする PAE を合成した (Fig. 1). 得られた PAE 粉末を NMP に溶解し, 60 wt% の溶液を調製した. この溶液を液晶相が発現する 50 °C まで加熱し, シリコン (Si) 基板または石英基板上でせん断変形を印加して一軸配向膜を得た. さらに得られた配向膜を 250 °C で 60 min 加熱 (熱イミド化) することで PI 膜を得た. 式

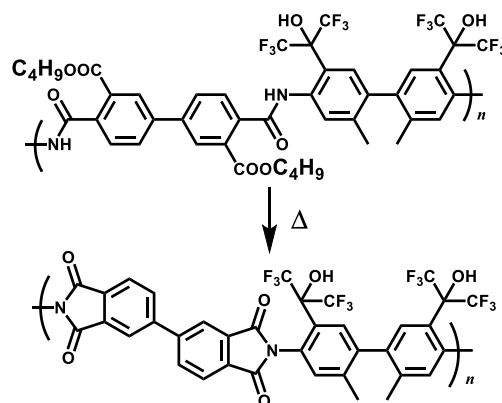


Fig. 1 Chemical structures of FL-PAE and PI.

(1) で定義される一軸配向秩序度 S を、広角 X 線回折測定 (WAXD)、フーリエ変換偏光赤外吸収分光法 (偏光 FT-IR) および顕微偏光蛍光測定により評価し、分子鎖配向を比較した。 $S = (3\langle \cos^2\varphi \rangle - 1) / 2$ (1)。ここで、 φ はせん断流動方向と分子鎖の長軸がなす角、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す。配向試料の X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構, Photon factory (PF, BL-6A) にて実施した。配向試料を昇温ステージに設置し、30 °C から 300 °C まで 10 °C/min で昇温した際の回折像を約 1.6 °C 毎に得た。露光時間は 10 s とした。

【結果と考察】

偏光顕微鏡で観察される複屈折と流動性に基づき作成した相図 (横軸が濃度, 縦軸が温度) を Fig. 2 に示す。相図は等方相 (Iso), 液晶と等方相の共存相 (Iso + LC), 液晶相 (LC), ゲル相 (Gel) の 4 相からなる。

PAE の固体配向膜の面垂直方向から X 線を照射した際の WAXD 像を Fig. 3 に示す ($\lambda = 1.50 \text{ \AA}$)。せん断流動印加方向は、上下方向 (子午線方向) に対応する。子午線方向の鋭い回折 ($q = 3.21 \text{ nm}^{-1}$) から得られる d -spacing (19.5 Å) が量子化学計算から得られた最適化構造の繰り返し単位長 (19.9 Å) と良く一致したことから、溶液状態で分子鎖軸はせん断印加方向に配向し、層法線がせん断方向に配向したスメクチック相を形成していると考えられる。また、せん断方向と垂直な方向 (赤道線方向) に分子鎖間距離に対応する散漫な散乱が観測された (Fig. 3)。この散乱の方位角方向 (Fig. 3 に示す円周方向) への広がり は繰り返し単位長軸の配向分布に対応するため、その方位角強度分布から式 (1-3) に従い、分子鎖の一軸配向秩序度 S を評価した。ここで、 β は回折像上での方位角、 2θ は散乱角を示す。

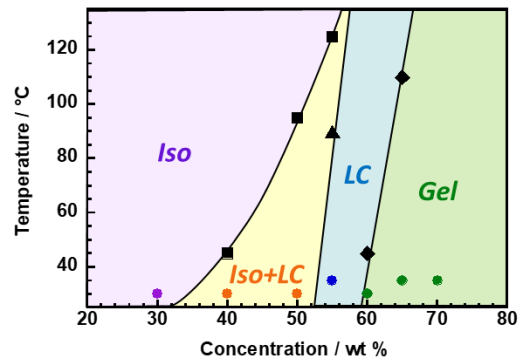


Fig. 2 Phase diagram of PAE.

$$\langle \cos^2\varphi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\beta) \cos^2\varphi \sin\varphi d\varphi}{\int_0^\pi I(\beta) \sin\varphi d\varphi} \quad (2)$$

$$\cos\varphi = \cos\beta \cos\theta \quad (3)$$

PAE 配向膜の配向度 S は 0.68 であり熱イミド化が進行する温度域でやや減少した。これは溶媒蒸発やイミド化の過程で生じる体積収縮に伴って作用する収縮応力や分子運動の活性化によって起こる緩和により、配向が乱れたためと考えた。

さらに温度可変偏光 FT-IR 測定でも同様に配向度 S の温度依存性を評価した。PAE の配向度 S の初期値は約 0.51 であり、熱イミド化が進行する温度域で減少が確認され、WAXD 測定と同様の結果が得られた。しかし、偏光 FT-IT 測定から評価した PAE の S 値 (0.51) は、WAXD 測定から評価した PAE の S 値

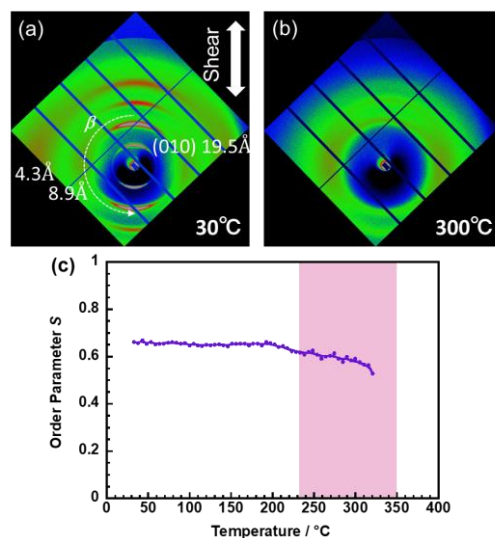


Fig. 3 SR-WAXD patterns of (a) PAE, (b) PI. (c) Temperature dependence of orientation order S evaluated by WAXD.

(0.66)よりも小さな値を示した。FT-IR は系全体の分子鎖の平均の配向度を捉えているのに対し、WAXD 像の解析では高配向の領域のみを選択的に評価している。従って両者の S 値の不一致は、膜中の構造が均一ではなく、等方相が混在していることを示唆する。イミド化時の体積収縮に伴う内部応力により配向が乱れる可能性が明らかになったことから、配向膜の拘束条件が、熱イミド化過程における PAE 膜の配向挙動に影響を及ぼすと予想される。これを検討するために、Si 基板に拘束した膜 (基板固定)、および基板上で 80°C にて熱処理した後に剥離し、両端を固定した膜 (一軸固定, 膜厚 $2.3\ \mu\text{m}$)、同様に剥離した後に四方を固定した膜 (二軸固定) の 3 種類の試料を調製し (Fig. 4(a)), それぞれ温度可変偏光 FT-IR 測定を実施した (Fig. 4 (b), PAE の S 値 (S_0) で規格化した)。また、昇温過程において膜に作用する収縮応力を評価するために、熱機械測定 (TMA) を実施した (試料長 $1.0\ \text{cm}$, 断面積 $0.40\ \text{mm}^2$)。微小定荷重下 ($3\ \text{g}$) における試料長の温度変化を Fig. 4(b)に示す。 200°C 付近で膜の大幅な収縮が認められ、この温度域で収縮応力が作用することが明らかとなった。配向度の温度依存性に着目すると、全ての試料において収縮応力の作用する 200°C 付近から S 値の減少が認められたが、拘束条件の異なる試料間で減少幅に差異が認められた。拘束条件の差異は収縮応力のほかにも、イミド化速度に影響しうる。基板に拘束された膜に対して、剥離した配向膜は空気界面が多くなるため、イミド化がより早く進行して分子鎖の配向緩和に影響を与える可能性もある。そこで、 $1360\ \text{cm}^{-1}$ 付近のイミド環の C-N 伸縮振動の強度より式 (4) を用いてイミド化率を評価した (各スペクトルにおいて、 $1500\ \text{cm}^{-1}$ 付近のベンゼン環 C=C 伸縮振動の強度で規格化した) (Fig. 4(c))。ここで、フィルムの平均の吸光度 $A_{\text{ave,C-N}}$, $A_{\text{ave,C=C}}$ は式 (5) を用いて算出した。

$$\chi = A_{\text{ave,C-N}}/A_{\text{ave,C=C}} \quad (4)$$

$$A_{\text{ave}} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3 \quad (5)$$

Fig. 4 (c)より拘束条件の違いによるイミド化の差異は認められなかった。したがって、イミド化時の S 値の減少度の差異はイミド化の進行度の差異に原因があるのではなく、試料に作用する収縮応力が原因と考えられる。基板固定や二軸固定した試料において大きな S 値の減少が認められたことから、イミド化時の収縮応力がせん断方向と、その垂直方向の両方に作用することで配向が乱れたと考えられる。一方、一軸固定したフィルムはせん断方向のみに収縮応力が作用するために、配向の乱れは小さくなり、イミド化時の S 値の減少幅が小さくなったと考えられる。これらの結果より PAE の状態で架橋し、配向を固定化

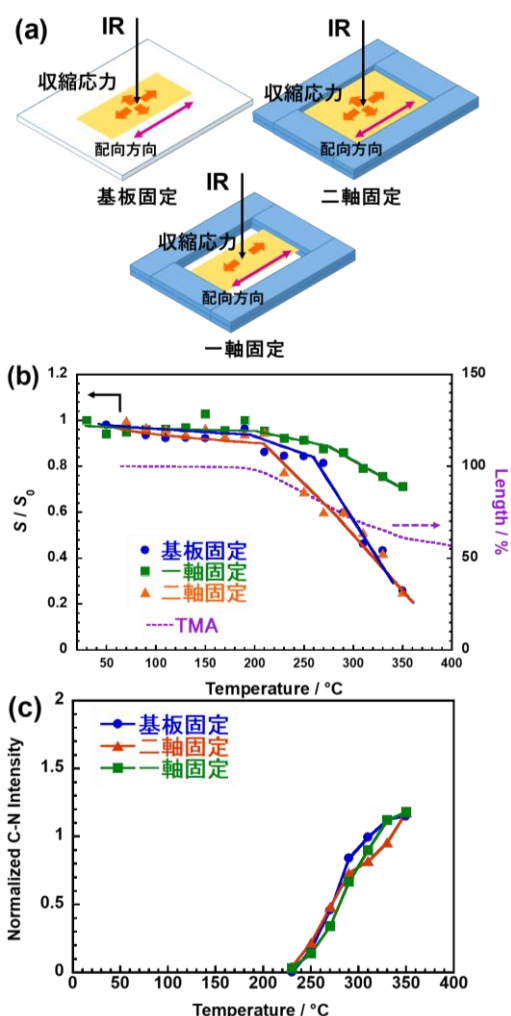


Fig. 4 (a) Fixation condition of oriented film, (b) Temperature dependence of orientation order S evaluated by polarized FT-IR. (c) Temperature dependence of related C-N intensity.

することで、イミド化に伴う配向の乱れを抑制できると考えた。そこで、ジアミン部の側鎖の水酸基の酸性度の高さに着目し、二価のアルカリ金属塩 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ による架橋を試みた。配向 PAE 膜を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に浸し、洗浄、乾燥後、同様に S の温度依存性を測定したところ、イミド化時の配向の減少が抑制され、架橋による緩和抑制・配向固定の効果が確認された (Fig. 5)。

さらに、これらの配向試料について偏光蛍光測定を実施した。偏光紫外励起光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) を照射し、受光側の偏光子 (検光子) の透過軸とせん断方向のなす角を変化させつつ、高感度カメラ sCMOS を用いて蛍光強度を測定した。式 (6) : $\langle \cos^2 \varphi \rangle = K(I_{//} + 2I_{\perp})$ (K は定数) と式 (1) に従って配向度 S を評価した (Fig. 6)。配向膜には高配向と低配向の領域の境界がせん断方向と平行に分布することが確認された。配向度の低い領域を含まない約 $2 \mu\text{m}$ 四方 (局所領域) の配向度を平均化した値は PAE, PI に対してそれぞれ 0.56, 0.29 であり、偏光 FT-IR 測定から評価した S 値 (0.51 (PAE), 0.33 (PI)) とよく一致した。一方、配向度の低い領域を含む約 $200 \mu\text{m}$ 四方 (巨視的領域) の配向度を平均化した値 (0.48 (PAE), 0.23 (PI)) は偏光 FT-IR に比べてより小さく見積もられた。これは、せん断方向に配向した領域は偏光蛍光を発するものの、屈折率が急激に変化するドメイン境界では光が強く散乱し、偏光解消が生じているためと考えられる。一方、赤外域では光の散乱がほぼ生じないため、偏光蛍光から評価した S 値とドメイン境界が存在しない局所領域の蛍光強度から評価した S 値がよく一致したと考えられる。

【結論】

PAE にリオトロピック液晶性を付与し、この液晶溶液にせん断変形を印加する製膜法により分子鎖が一軸配向した蛍光性 PI が得られることを明らかにした。本系は、イミド環周りのねじれにより電荷移動型遷移が抑制されることで、振動子強度の大きな局所励起型の遷移による蛍光性を示した。この蛍光はせん断方向と平行方向に直線偏光性を示した。本研究で得られた結果から、高い偏光発光特性を有する PI 膜の設計指針として、液晶性 PAE 前駆体の活用が極めて有効な手段であることを実証した。

【参考文献】

- [1] K. Kanosue, V. Gulbinas, S. Ando, et al., *Macromolecules*, **49**, 1848-1857 (2016).
- [2] M. C. Choi, S. Ando, et al., *Macromolecules*, **42**, 5112-5120 (2009).
- [3] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003).
- [4] 田中和幸, 石毛亮平, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **65**, 3Pa039 (2016).

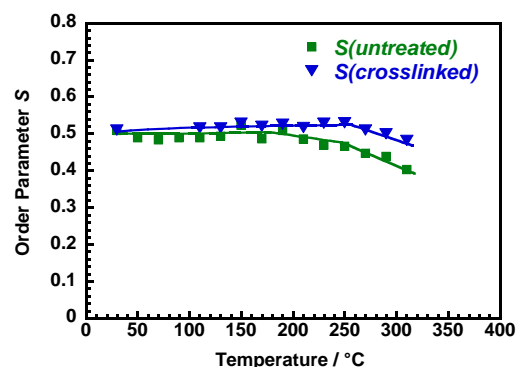


Fig. 5 Temperature dependence of S evaluated by polarized FT-IR for the untreated film and crosslinked film with $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

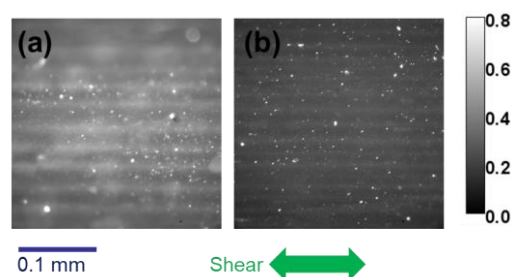


Fig. 6 Spatial distribution of S values for (a) PAE and (b) PI films.