2C11

液晶性前駆体とクレイナノシートの複合化による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・大迫勇太・安藤 慎治・石毛 亮平

【諸言】電子回路の絶縁層等に適用されるポリイミド(PI)には，膜厚方向への高い熱伝導性が要求され，その実現には分子鎖を垂直に配向することが有効である．しかし，PI 等の剛直棒状分子を基板上に製膜すると，分子鎖は基板との引力相互作用や流動によって面内に強く配向する．本研究では，**Fig. 1(a)**に示すポリアミド酸エステル(PAE, BP*n*, *n* は側鎖長)の濃厚溶液がスメクチック液晶（Sm)相を発現することを活用し，PI の垂直配向制御を試みた[1]．PAE 末端の CnR_f 基(**Fig. 1(b)**)は高い疎水性を示すため，表面に自己組織化単分子層を形成し，これを足場として Sm 相層構造が積層成長し，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 溶液に添加すると，薄片状の NC は液中で基板に平行に配列する．この NC の疎水性表面から Sm 相の層構造が成長すれば，表面のみならず膜内部においても分子鎖の垂直配向が促進されると期待され(**Fig. 2**)，本研究ではこれを検証した．

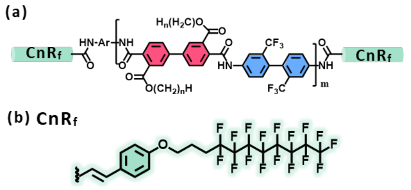

Fig. 1 Chemical strícture of (a) PAE and (b) CnR_f

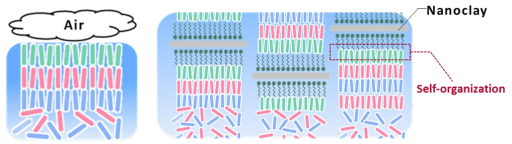

Fig. 2 Schematic mechanism of vertical alignment of PAE at the surface and inside the film.

【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*n*CnR_f($n = 2, 6$)に，グラフト鎖密度が異なる２種の NC(TMSA(NC1), DMDAA(NC2))をそれぞれ添加した PAE/NC 複合薄膜をスピンコート法で製膜し，赤外分光法(ATR-FTIR, pMAIRS)および微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS)による分析に基づいて，垂直配向性の向上とその機序について検討した．

【結果と考察】CnR_f 基を導入した BP2CnR_f 厚膜試料(厚さ 1 μm)について，偏光 ATR-FTIR 法を用いて配向秩序度 *S* の侵入長依存性を評価すると，表面から Si 基板に近づくにつれて分子鎖の面内配向性が強まった(**Fig. 3**)．また，BP2CnR_f(PAE)溶液(初期厚さ 30 μm)の乾燥過程の GI-WAXD 像(**Fig. 4**)では，乾燥初期において子午線上に鋭い回折が出現し，時間経過に伴いその強度が増加した．これは CnR_f 基導入によって空気界面から Sm 相が積層成長したことを示唆する．また，乾燥後期には面内配向領域の出現に対応して，赤道線上にも鋭い回折が観測された．これら 2 つの結果から BP2CnR_f 膜表面では垂直配向領域が高い頻度で形成される一方で，膜内部では面内配向性が強まることが判明した．BP2CnR_f 薄膜(膜厚 300–500 nm)について pMAIRS 法により評価した配向秩序度 *S* は 0.01 であり，垂直配向領域の分率は 35%未満と見積もられた．ナノクレイと複合化することで *S* は増加し，特に表面のアルキル鎖密度が高い NC2 との複合化により $S = 0.23$(垂直配向分率～50%)に達した(**Fig. 5**)．同膜の GI-WAXS 像では NC の散乱が子午線方向のみに観測され，これは面内に配向した NC の表面から PAE の Sm 相層成長と分子鎖の垂直配向が誘起されるモデルを支持する結果である．一方，BP6CnR_f では，複合化による *S* の増加は認められなかった．これは側鎖長の長い BP6 の分子鎖が剥離されていない NC の疎水性の層間に嵌入し面内配向が誘起された結果と考えた．

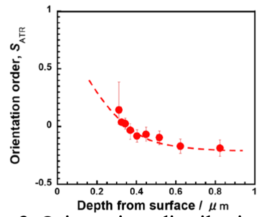

Fig. 3 Orientation distribution in the depth direction of BP2CnR_f.

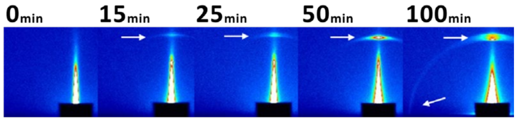

Fig. 4 GI-WAXD images of BP2CnR_f film during drying process.

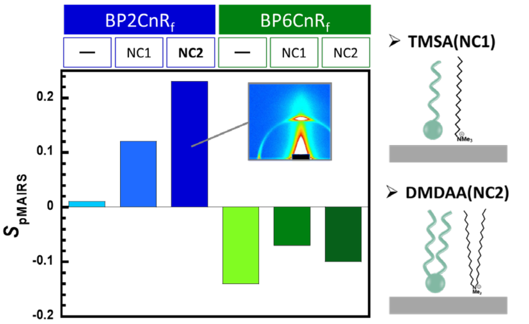

Fig. 5 Orientation order parameter *S* of PAE and PAE composite films.

【参考文献】

[1] K. Tanaka et al, *Macromolecules* 2019, 52, 5054−5066
[2] 原 昇平，柳瀬圭太，田中和幸，安藤慎治，石毛亮平，Polymer Preprints, Japan, 69, 2R01（2020）

Vertical alignment control of rigid polyimides by compositing liquid crystalline precursors with clay nanosheets

Kazuki Ooyama, Atsuto Momoze, Yuta Oosako, Shinji Ando, Ryohei Ishige （Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan）
Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, E-mail: oyama.k.ad@m.titech.ac.jp