

疎水性表面を有するクレイナノシート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・大迫勇太・安藤 慎治・石毛 亮平

<緒言>

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 はアルキルエステル側鎖長)の濃厚溶液がスメクチック液晶(S m)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CnRf基(Fig. 1(b))は表面自由エネルギーが低いため表面に自己組織化し、単分子層を形成する。そのためCnRf基を末端に有するBP n のS m 相は、その単分子層を足場として積層成長し、その結果、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、液膜の厚さが小さい場合、薄片状のNCが基板に平行に配列する。このNCの疎水性表面にCnRfが集積すれば、液膜の表面のみならず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る(Fig. 1c)。本研究ではPAEの配向に対するアルキル側鎖長の効果、およびイミド化後の配向に対するNCの添加効果を詳しく検討した。

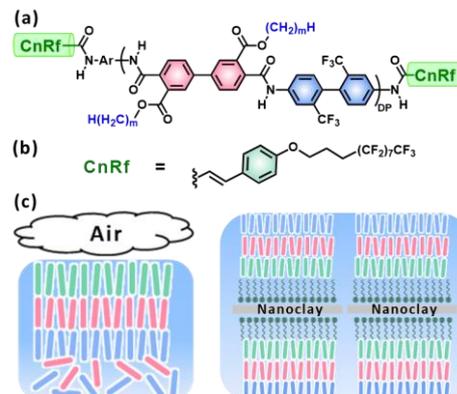


Fig. 1 Chemical structure of (a) PAE and (b) CnRf and (c) schematic mechanism of vertical alignment of PAE at the surface and inside of the film.

<実験>

エチル、ヘキシルエステル側鎖を有する2種のPAE(BP2, BP6)の末端にCnRfを導入したBP n CnRf($n=2, 6$)を合成し、赤外分光法(ATR-FTIR, pMAIRS)および微小角入射X線散乱法(GI-WAXS)により層構造の配向を評価した。またアルキル鎖の表面グラフト密度が異なる2種のNC(TMSA(NC1), DMDAA(NC2))をそれぞれ超音波処理により剥離・分散させて各PAE溶液に添加し、複合膜を作製した。NCの平均粒径は、動的光散乱法(DLS)と走査電子顕微鏡(SEM)により評価した。PAE/NC複合薄膜をスピコート法、厚膜をドロップキャスト法で製膜し、ATR-FTIR, pMAIRS, GI-WAXSによる分析に基づいて、各PAEの垂直配向性を比較した。

<結果・考察>

pMAIRS法から評価した配向度 S の比較から、PAEの分子鎖両末端にCnRf基を導入すると垂直配向性が向上し、BP6CnRfでより顕著であった(Fig. 2)。また、BP2CnRf, BP6CnRfそれぞれのGI-WAXS像から面内配向領域と面外配向領域が共存することが分かる(Fig. 3)。BP6CnRfがBP2CnRfに比べて垂直配向性が向上したのは、前者の液晶臨界濃度がより高く、層構造がより高粘度の状態成長するため、液膜内部で生じる対流で誘起される面内配向の原因になるせん断流動が抑制された結果であると推察される。

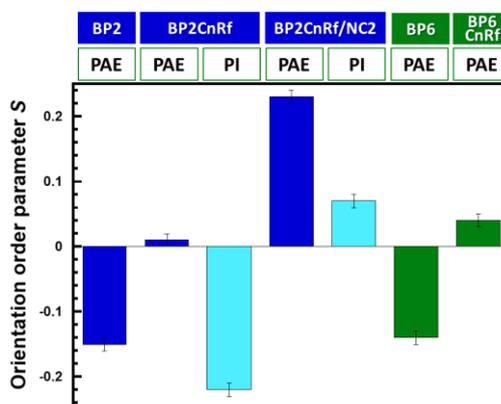


Fig. 2 Orientation order parameter S of BP2, BP2CnRf (PAE, PI), BP2CnRf/NC2(PAE, PI), BP6, and BP6CnRf.

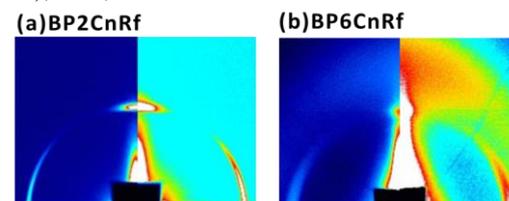


Fig. 3 GI-WAXS images of (a)BP2CnRf (b)BP6CnRf. □

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

Kazuki OYAMA, Atsuto MOMOZE, Yuta OOSAKO, 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: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ooyama.k.ad@m.titech.ac.jp

BP2CnRf 厚膜試料(厚さ 1 μm)について、偏光 ATR-FTIR 法を用いて配向度 S を異なる入射角で計測し、その侵入長依存性を評価すると、表面から膜内部 (Si 基板側) に進むにしたがい面内配向性が強まる傾向が認められた (Fig. 4). さらに BPnCnRf 溶液(初期厚さ約 30 μm) の乾燥過程の GI-WAXD 像 (Fig. 5) では、乾燥初期において層構造に帰属される鋭い回折が子午線上のみに出現し、時間経過に伴いその強度が増加した. この結果は表面に集積した CnRf 基の単分子層から Sm 相が積層成長するモデルと矛盾しない. さらに乾燥後期では面内配向領域に対応した鋭い回折が赤道線上に観測された. 溶媒蒸発により液膜の固/気/液三重線が後退する乾燥後期において面内配向領域が急激に成長することからも、対流に伴い生じる面内方向のせん断応力が面内配向領域の生成に関与していることが示唆される. BP6CnRf の GI-WAXD 像も同様の傾向を示したが、層反射が出現する時間は BP2CnRf のそれを大きく上回り、臨界濃度がより高いことが確かめられた.

BP2CnRf 薄膜 (膜厚 300–500 nm) については、pMAIRS 法により評価した S が 0.01 であり、垂直配向領域の割合は 35% 未満と見積られる. NC との複合化により S は増加し、特にアルキル鎖の表面グラフト密度が高い NC2 の場合は、 $S = 0.23$ (垂直配向分率 ~50%) に達した (Fig. 6c). NC に由来する散漫な散乱が子午線上にのみ観測されたことから、NC は面内配向していると判断した. NC の平均粒径は約 1–3 μm と評価され、複合膜の膜厚 300–500 nm に比べはるかに大きいため、束縛効果によって NC は自発的に面内に配向したと考えられる.

また、Fig. 6a–c の GI-WAXS 像に観測される Sm 相層構造に帰属される回折について方位角強度プロファイルを取得し、垂直配向分率を評価した (Fig. 6d). NC の添加により子午線上の回折ピークの半値幅は増加し、赤道線周辺の回折ピークの半値幅は減少した. この結果から、弱く面内配向した成分が NC の添加によって垂直配向領域に取り込まれ、強く面内配向した領域が残存したと考えられる. すなわち、液中の自由空間で生成していた層構造の核が添加された NC 表面から生成・成長するようになり、垂直配向分率が増加したと考えた.

さらに熱イミド化時の配向変化について pMAIRS 法により評価したところ、NC を添加していない BP2CnRf 薄膜はイミド化により S が著しく低下し、面内配向性が強化された. その一方、NC を添加した複合膜ではイミド化による S の減少は抑制され、比較的高い面外配向分率を維持した (Fig. 3). 広範囲での垂直配向領域の形成、および NC の添加効果によって、熱イミド化の高温条件下においても面外配向が安定化されたためと考えられ、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 薄膜の作製に成功した.

<参考文献>

- [1] K. Tanaka et al, *Macromolecules* 2019, 52, 5054–5066
 [2] Shohei Hara, Shinji Ando, Ryohei Ishige, *Polymer*, 2023, 281, 18, 126100

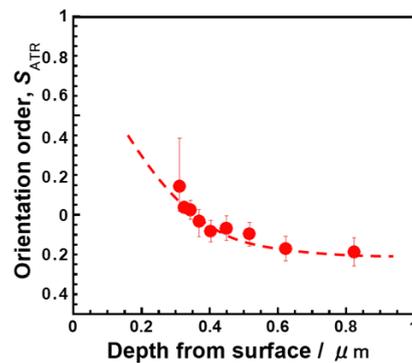


Fig. 4 Orientation distribution in the depth direction of BP2CnRf.

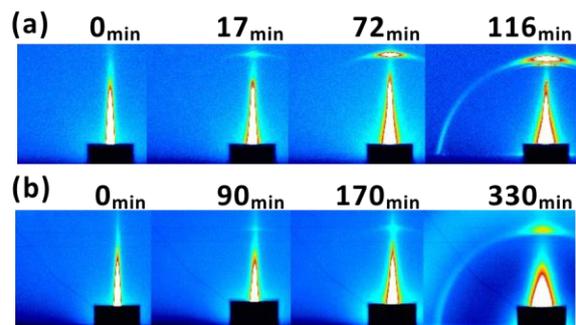


Fig. 5 GI-WAXD images of (a)BP2CnRf and (b)BP6CnRf film during drying process.

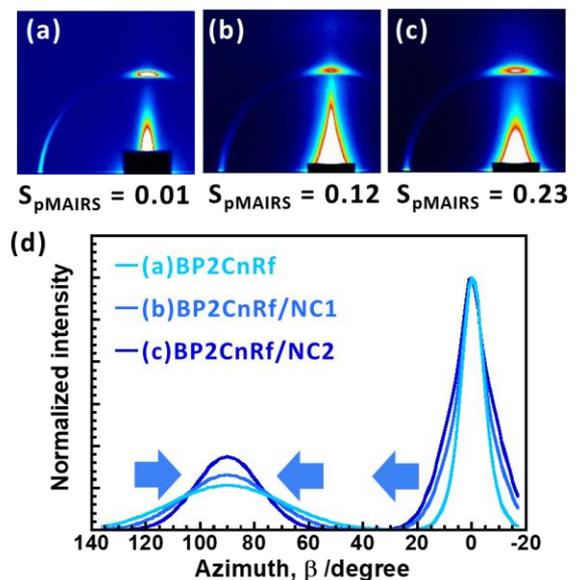


Fig. 6 GI-WAXD images and orientation order parameter S of (a)BP2CnRf, (b)BP2CnRf/NC1, (c)BP2CnRf/NC2, and (d) Azimuthal intensity profile of (001) reflection from Sm layer structure.