

【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させることが有効である。しかし、一般に 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(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の鎖末端に導入したペルフルオロオクチル基を含む CnRf 基(Fig. 1(b))は高い疎水性を示すため、空気界面に自己組織化して単分子層を形成し、これを足場として Sm 相層構造が積層成長することで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、平板状の 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、空気界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できると期待される(Fig. 1(c))。本研究では、PAEの垂直配向に対する NC の添加効果を評価するため、微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS)より得られる方位角強度分布から Sm 層反射を分離する手法を考案し、複雑な散乱像に対しても有効な配向解析法を検討した。

【実験】 側鎖長の異なる 2 種の PAE(BP2, BP6)の末端に CnRf を導入した BP $n$ CnRf( $n=2, 6$ )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 複合薄膜をスピコート法で製膜した。これらの薄膜における PAE 分子鎖の配向分布・配向秩序度  $S$  を微小角入射広角 X 線散乱(GI-WAXS)および赤外分光法(ATR-FTIR, pMAIRS)により評価した。

【結果と考察】 BP $n$ CnRf 溶液(初期厚さ約 30  $\mu\text{m}$ )の乾燥過程の GI-WAXD 像(Fig. 2)では、乾燥初期において層構造に由来する鋭い回折が子午線上のみ出現し、乾燥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整合する。また、乾燥後期では鋭い回折が赤道線上に観測され、面内配向領域の生成を確認した。乾燥に伴い液膜が後退、面内方向の剪断応力が生じ面内配向領域の生じたと考えられる。さらに BP2CnRf 薄膜(膜厚 300-500 nm)では、pMAIRS 法により評価した  $S$  は 0.01 であり、垂直配向領域の体積分率は 35% 未満と見積られた。NC を複合化すると  $S$  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 $\sim 50\%$ )に達した(Fig. 3(c))。NC に由来する散漫な散乱は子午線周辺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。動的光散乱法により計測した NC の平均粒径は約 1-3  $\mu\text{m}$  であり、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. 3(a)-(c)の GI-WAXS 像に観測される Sm 層反射を抽出して方位角強度分布を取得し、垂直配向分率を評価した(Fig. 3(d))。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。この結果は、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ことを示唆する。すなわち、NC 添加による垂直配向分率の増加は、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・成長し、垂直配向に転じたことに起因すると考えられる。

#### 【参考文献】

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

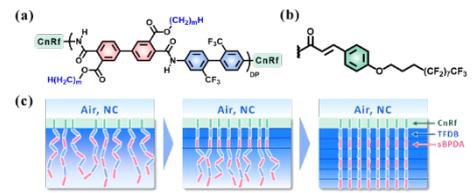


Fig. 1 Chemical structures of (a) PAE and (b) CnRf, and (c) schematic mechanism of vertical alignment of PAE at the surface and inside of the film.

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、平板状の 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、空気界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できると期待される(Fig. 1(c))。本研究では、PAEの垂直配向に対する NC の添加効果を評価するため、微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS)より得られる方位角強度分布から Sm 層反射を分離する手法を考案し、複雑な散乱像に対しても有効な配向解析法を検討した。

【実験】 側鎖長の異なる 2 種の PAE(BP2, BP6)の末端に CnRf を導入した BP $n$ CnRf( $n=2, 6$ )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 複合薄膜をスピコート法で製膜した。これらの薄膜における PAE 分子鎖の配向分布・配向秩序度  $S$  を微小角入射広角 X 線散乱(GI-WAXS)および赤外分光法(ATR-FTIR, pMAIRS)により評価した。

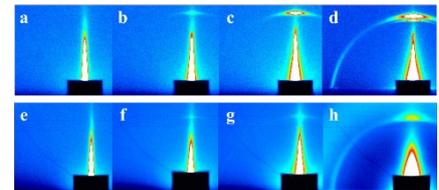


Fig. 2 GI-WAXD images of BP2CnRf solution during the drying process at (a) 0, (b) 17, (c) 72, (d) 160 mins and BP6CnRf after (e) 0, (f) 17, (g) 72, (h) 160 mins from the initial diluted state.

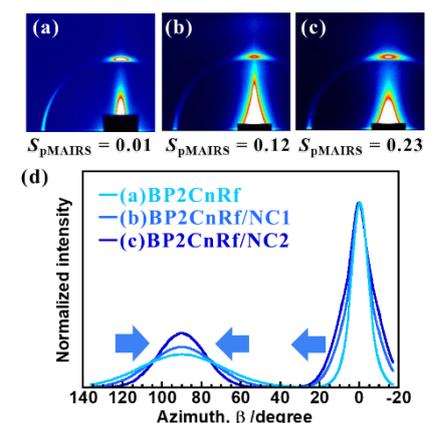


Fig. 3 GI-WAXD images and orientation order parameter  $S$  of (a) BP2CnRf, (b) BP2CnRf/NC1, (c) BP2CnRf/NC2, and (d) azimuthal intensity profile of (001) diffraction from Sm layer structure.