平板状ナノ粒子と液晶性前駆体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一般に面内配向 する.本研究では, Fig. 1(a)に示すポリアミド酸 エステル(PAE, BPn, 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 CnRf 基(Fig.



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

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 の添加効果について詳細に検討した.

【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 BPnCnR_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】 pMAIRS 法から評価した配向度 S の比較から, PAE 鎖両末端に CnRf 基を導入することで垂直配向性が向上し, BP6CnRf でより顕著であった (Fig. 2(a)). また, BP2CnRf の GI-WAXS 像か

ら, 面内配向領域と面外配向領域が共存していることが分 かる(Fig. 2(b)). 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で成長するために、液膜内部で起こる 面内方向のせん断流動が抑制された結果であると推察され る. また BP2CnRf 溶液(初期厚さ約 30 μm)の乾燥過程の GI-WAXD 像(Fig. 3) 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に出現し、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矛盾しない. さら に乾燥後期では面内配向領域に対応する鋭い回折が赤道線 上に観測され、液膜後退時の対流に伴う面内方向の剪断応 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た. BP2CnRf 薄膜(膜厚 300-500 nm)については, pMAIRS 法に よりS = 0.01であると評価され,垂直配向領域の割合 φ_v は 35%未満と見積られた.NCとの複合化によりSは増加し, 特に表面のアルキル鎖密度が高い NC2 の場合, $S = 0.23(\varphi_v)$ ~50%)に達した(Fig. 2(a)). NC に由来する散乱が子午線上 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. さらに NC 複合膜では熱イミド化による S の減少 は抑制され、比較的高い面外配向分率を維持し、スピンコ 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】

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

(a) BP2 PAE BP2 PI BP6 PAE (b) CnRf CnRf

Fig. 2 (a) Orientation order parameter *S* of each film and GI-WAXS image of (b) BP2CnRf, (c) BP2CnRf/NC1, (d) BP2CnRf/NC2.



Fig. 3 GI-WAXD images of BP2CnRf solution in 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.

Composite of liquid-crystalline precursor with nanoclay toward vertically aligned rigid polyimide <u>Kazuki OOYAMA</u>, Atsuto MOMOZE, Yuta OSAKO, 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 & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail:oyama.k.ad@m.titech.ac.jp