

<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、その実現には一般に分子鎖の垂直配向制御が有効とされるが、PIなどの剛直棒状分子は一般に面内配向する傾向が極めて強い。本研究では、Fig. 1(a)に示すポリアミド酸エステル(PAE, BP2)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(a))はペルフルオロオクチル基を含むため表面自由エネルギーが低く、空気界面に自己組織化して単分子層を形成する。そのため、CnR_f基を末端に有するBP2のSm相は、末端基の単分子層を足場として積層成長し、その結果として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、このNCの疎水性表面にCnR_fが集積し、表面のみならず液膜内部においてもPAEのSm相層構造の積層成長が促進されると期待される(Fig. 1(b))。本研究ではPAEの配向に対するNCの添加効果を赤外分光法、放射光X線散乱法を用いて詳しく検討した。

<実験>

PAE(BP2)の両末端に末端基CnR_fを導入し、BP2CnR_fを合成した。BP2CnR_fのNMP溶液をスピコート法によってSi基板上に製膜し、赤外分光法(pMAIRS)、放射光を用いた微小角入射X線散乱(GI-WAXS)法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(トリメチルステアリルアンモニウム(NC1)、炭素数が16-18のジメチルジアルキルアンモニウム(NC2))を、それぞれ超音波ホモジナイザーにより分散・剥離させた後にBP2CnR_f溶液に加え、複合膜の製膜に用いた。また、偏光顕微ATR-FTIRイメージング分光法と主成分分析(PCA)に基づき、NCの分散状態とNC周辺の分子配向を評価した^{[3][4]}。

<結果と考察>

BP2CnR_fにNCを1-3wt%添加した複合膜について、pMAIRS法により配向度 S を評価し、NCの添加効果を検討した(Fig. 2)。NCの添加によって S は増加し、面外配向性が高まる結果を得た。また、NC1との複合化では3wt%、NC2との複合化では2wt%において S は最大値を示した。NC2の表面のアルキル鎖密度がNC1に比べて高いことを考慮すると、垂直配向誘起能は単位体積あたりの溶液中に存在する疎水性界面の分率に依存していると推察される。

高い面外配向性を示した、BP2CnR_fにNC2を3wt%添加した複合膜試料(BP2CnR_f/NC2_3wt%)について、

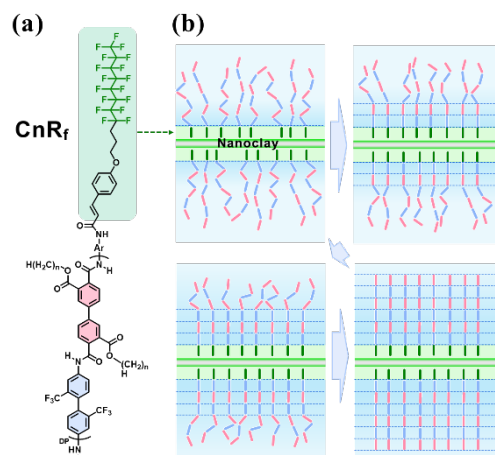


Fig. 1 (a) Chemical structure of BP2CnR_f, (b) stepwise growth of Sm layer from NC.

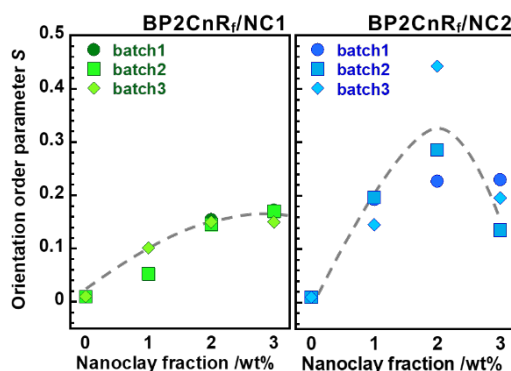


Fig. 2 Dependence of orientation order S of composite films on NC fraction.

Vertical alignment control of rigid polymers by utilizing liquid crystalline precursors and nanosheets.

Kazuki OYAMA¹, Guan-Lin LIU², Shohei HARA¹, Shinji ANDO¹, Sergei G. KAZARIAN², Ryohei ISHIGE¹, (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-6, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, ² Chem. Eng. Dept., Imperial College London, London SW7 2AZ, UK)
TEL & FAX: +81-3-5734-2889, E-mail: oyama.k.ad@m.titech.ac.jp

その配向機構を詳細に検討するために、BP2CnR_f/NC2_3wt% 溶液について乾燥過程の GI-WAXS 測定を行った。その結果、初期状態で NC は無配向状態であるが、溶媒蒸発に伴い膜厚 t が減少することで NC の面内配向性が増加することが明らかとなった (Fig. 3)。この NC の面内配向は、液膜の厚みが NC の横方向の寸法を下回ると、表面の凹凸を最小化するように NC が自発的に配向する結果だと考えられる。なお本検討を行った厚膜中では NC が完全に面内に配向するよりも前に溶液が液晶臨界濃度に達するため、乱雑に配向した NC の表面からの Sm 相層構造の積層成長が避けられず、 S の増加が限定的になった。

この複合膜 (BP2CnR_f/NC2_3wt%) に対して、偏光顕微 ATR-FTIR イメージング法を適用し、基板界面付近における NC の空間分布および NC 周辺の高分子成分の分子配向を評価した。NC は、1000–1200 cm⁻¹ に Si-O 伸縮振動に帰属される強度の大きい吸収帯を示すが、この吸収帯のピークの半値幅は著しく大きく、PAE 由来のピークと分離して強度を定量化することに難があった。そこで、 p 偏光および s 偏光を入射して得られるイメージングスペクトルに主成分分析 (PCA) を適用し、PAE 中に分散する微量の NC の分布の可視化を試みた。第一、第二主成分 (Loading vector) は、主に PAE 由来のピークを含む一方、第三主成分は NC の SiO 伸縮振動と強く相関する波形を示した (Fig. 4)。そこで、第三主成分のスコア t_3 を分布図から、NC の分散状態を検討した (Fig. 5(a))。分布図上で t_3 が大きい位置において取得した吸収スペクトルは SiO 伸縮振動の吸収帯の波数域で強度が顕著に増加していることから、 t_3 が NC の存在比を反映していることが示され (Fig. 5(b))、PAE 母材に分散した NC を可視化することに成功した。

さらに、分子鎖軸に平行な遷移双極子モーメントを有するジアミン部の C=C 伸縮振動に着目し、相対的な面外配向性を示す指標として p 偏光、 s 偏光スペクトルの二色比 P/S 値を導入し、配向分布を検討した (Fig. (c))。P/S 値の分布は NC 添加によって、NC が凝集した領域、よく分散した領域のいずれにおいても、より高値の側へ偏移したことから、NC の添加により基板界面付近の面外配向性が向上することが確かめられた。すなわち、NC 表面を足場とした Sm 相の積層成長により垂直配向が誘起・促進されたと考えられる。

<参考文献> [1] Tanaka, K.; Ando, S.; Ishige, R., *Macromolecules*, 2019, 52, 5054–5066. [2] Hara, S.; Ando, S.; Ishige, R., *Polymer*, 2023, 281, 126100. [3] Ishige et al., *Polymer*, 2021, 221, 123616. [4] C. Song.; S. Kazarian, *Analyst*, 2019, 144, 2954.

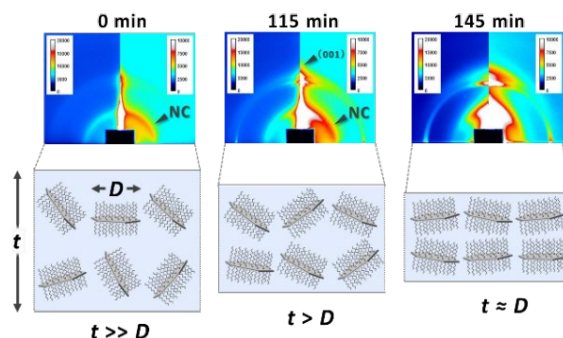


Fig. 3 GI-WAXS images of BP2CnR_f/NC2 solution ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, incident angle $\theta_i = 0.20^\circ$) and orientation mechanism of NC.

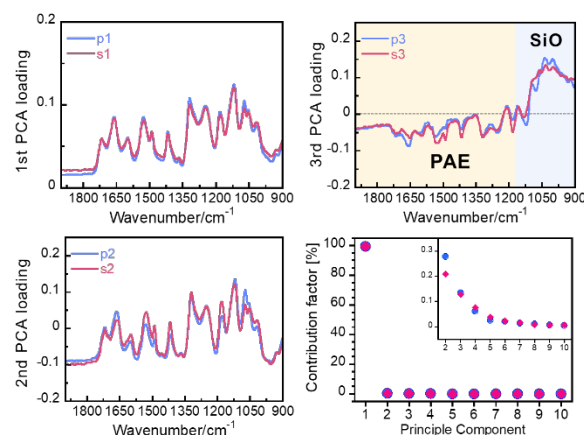


Fig. 4 PCA i -th loading vector ($i = 1-3$) and j -th contribution factors ($j = 1-10$) of the polarized microscopic ATR-FTIR imaging data for BP2CnR_f/NC2.

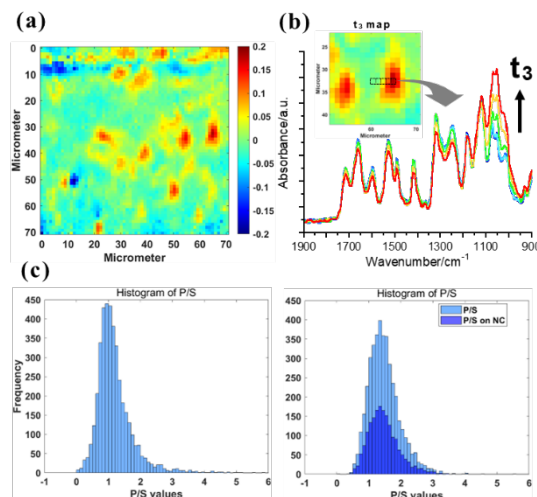


Fig. 5 (a) t_3 score map of the third principal component, (b) change in IR absorption spectra to t_3 and (c) P/S histograms of BP2CnR_f and BP2CnR_f/NC2.