

偏光赤外分光法に基づくポリイミド前駆体/無機ナノシート複合膜の配向解析

科学大・物質理工¹, Chem. Eng. Dept., Imperial College London²

○大山 数起¹・Liu Guan-Lin²・原 昇平¹・安藤 慎治¹・Sergei G. Kazarian²・石毛 亮平¹

【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))は表面自由エネルギーが低いため表面に自発的に単分子層を形成する。このCnR_f末端の単分子層を足場としてSm相が積層成長し、PAEが垂直配向する^[2]。さらに表面を疎水化処理した無機平板粒子(NS)をPAE溶液に添加すると、NSの疎水性表面にCnR_fが集積し、表面のみならず膜内部においてもPAEの積層成長の促進が期待できる(Fig. 1(b))。本研究では、PAEの配向に対するNSの添加効果を偏光赤外分光法に基づき詳しく検討した。

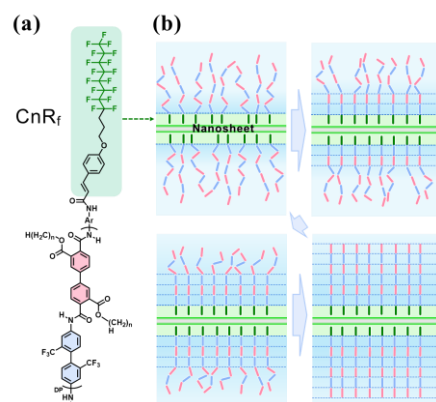


Fig. 1 (a) Chemical structure of BP2CnR_f, (b) stepwise growth of Sm layer from NS.

【実験】 BP2の両末端にCnR_f基を導入し、BP2CnR_fを合成した。BP2CnR_fのNMP溶液をスピンコート法によってSi基板上に製膜し、赤外分光法(pMAIRS)により分子配向を評価した。また、NSとしてアルキル鎖の表面グラフト密度が異なる2種のナノクレイ(NC1, NC2)を、それぞれ分散・剥離後にBP2CnR_f溶液に加え、複合膜の製膜に用いた。さらに、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]。

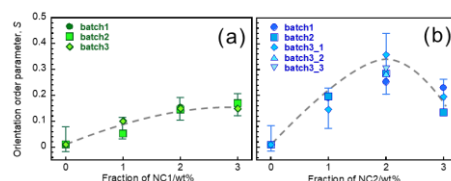


Fig. 2 Dependence of orientation order S of composite films on (a) NC1, (b) NC2 fraction.

【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 を評価した結果、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(Fig. 2)。

また、その配向機構を詳細に検討するため、BP2CnR_f/NC2複合膜に対して偏光顕微 ATR-FTIR イメージング法を適用し、基板界面付近におけるNCの分散状態、およびNC周辺のPAEの分子配向を評価した。PAEからNC由来のピークを分離して強度を定量化することが困難であったため、p偏光イメージングスペクトルにPCAを適用し、PAE中に分散するNCの可視化を試みた。第1、2主成分は主に複合膜の平均スペクトルを示す一方、第3主成分はNCのSi-O伸縮振動と強く相関する波形を示した(Fig. 3(a))。そこで、第3主成分のスコア t_3 の分布図からNCの分散状態を検討した(Fig. 3(b))。分布図上で t_3 強度とSi-O振動の吸収帯の強度が正の相関をもつことから、 t_3 がNCの存在比を反映していることが示され(Fig. 3(c))、PAE中のNCを可視化することに成功した。さらに、p, s偏光イメージングスペクトルからPAEの配向分布を評価した(Fig. 3(d))。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 S が増加し、また両領域が同様の分布をもつことから、NCを核として広範囲に垂直配向が誘起され、凝集したNCはそれを阻害していないことが示唆された。

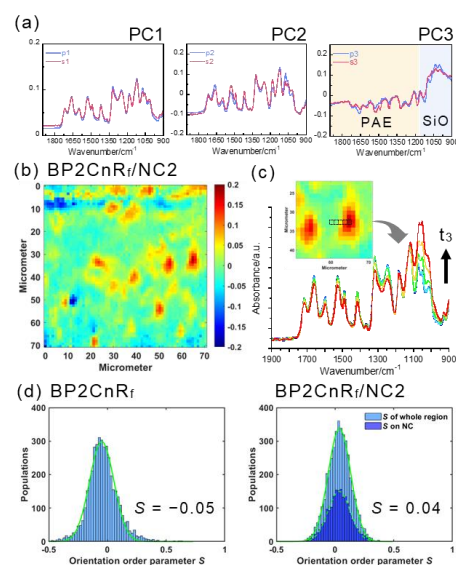


Fig. 3 (a) PCA i -th loading vector ($i=1-3$), (b) t_3 score map of the third principal component, (c) change in IR absorption spectra to t_3 and (d) S histograms of BP2CnR_f and BP2CnR_f/NC2.

[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.

Orientation analysis of polyimide precursor/inorganic nanosheet composites based on polarized infrared spectroscopy
Kazuki OYAMA¹, Guan-Lin LIU², Shohei HARA¹, Shinji ANDO¹, Sergei KAZARIAN², Ryohei ISHIGE¹, (¹Dept. Chem. Sci. Eng. Institute of Science Tokyo, 2-12-1-E4-6, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, ²Chem. Eng. Dept., Imperial College London, London SW7 2AZ, UK)
TEL & FAX: +81-3-5734-3757, E-mail: oyama.k.ad@m.titech.ac.jp