

リオトロピック液晶性前駆体とスメクチック層構造の積層成長を促進するクレイナノシートの複合化に基づく垂直配向ポリイミド膜の作製

科学大物質理工¹・Imperial College London²

大山 数起¹, Guan-Lin Liu², 安藤 慎治¹, Sergei. G. Kazarian², 石毛 亮平¹

【緒言】高分子薄膜は絶縁体（集積回路の絶縁層）から半導体（薄膜太陽電池）にわたる広範な応用が展開されており、フィルム面外方向には高電気伝導ないし高絶縁性、高い熱拡散率、低圧縮・低膨張率などの機能性の要求が高まっている。鎖状高分子は物性に強い異方性があり、輸送係数や弾性率は共有結合の連なる主鎖方向は、分子鎖軸と垂直方向と比べて著しく大きい。そのため、膜厚方向の物性値向上には主鎖を表面に対して垂直に配列する方法が有効とされる。絶縁層用途を例にとると、デバイス製造時の高温への耐久性に加えてより強い物性異方性も期待できる、ポリイミド (PI) などに代表される全芳香族剛直高分子が好適であるが、剛直高分子は面配向した状態が熱力学的に最安定であるため、分子鎖の垂直配向に実現は極めて困難である。すなわち、面配向した剛直高分子は基板の極性基との多点の引力相互作用によるエンタルピーの利得と面内の並進運動によるエントロピーの利得を得る一方で、垂直配向した剛直高分子は、いずれの利得も喪失して熱力学的に不安定になる。そこで筆者らは、PI の前駆体の一種であり直線性の高い分子形状をもつポリアミド酸エステル (PAE, Fig. 1) が濃厚溶液においてリオトロピック・スメクチック (LSm) 相を示すことに着目し、LSm 相では分子鎖の層法線方向の並進運動が禁制となる熱力学的特性を活用した PI の配列制御法を開拓してきた。すなわち、エントロピーの観点からは LSm 相では面内配向と垂直配向にエネルギー差は生じず、また基板表面を疎水処理することで、面配向の主因となる引力相互作用を低減できる。さらに低分子サーモトロピック液晶では Sm 相の層構造が表面から 1 層ずつ積層しながら量子的に成長することが知られており、これを PAE の LSm 相へ拡張すれば、分子鎖が表面および疎水性基板に対して垂直配向した PAE 膜が作製可能になる。ただし、疎水性基板を用いる場合は、膜の密着性に課題があり、また脱濡れを防ぐ特殊な製膜法を要する。本論文においては、これらの課題を解決すべく、アルキル鎖がグラフトされた疎水性表面をもつナノシート状化合物 (ナノクレイ, NC) を PAE に少量添加する手法により、溶媒キャスト法により親水基板上に垂直配向膜を作製する新規手法を開発した。

【実験】PAE (BP2) の末端に強い界面活性を示す剛直な CnR_f を導入した BP2 CnR_f に、アルキル鎖のグラフト鎖密度 σ が異なる 2 種の NC (NC1, NC2) をそれぞれ添加した PAE/NC 複合薄膜を親水化した Si 基板上に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】NC 未添加の BP2 CnR_f 薄膜 (膜厚 300–500 nm) の S は 0.01 であったが、NC を複合化すると S は増加し、特に σ が高い NC2 では、 $S = 0.23$ (垂直配向分率 $\sim 50\%$) に達した。GI-WAXS 像では水平配向した NC に由来する散漫な散乱が子午線上周辺にのみ観測された (Fig. 1 右)。NC の平均粒径は約 1–3 μm であり、複合膜の膜厚に比べてはるかに大きいため、液膜表面の凹凸を最小化するように NC が自発的に面内に配向したと考えられる。また、GI-WAXS 像の Sm 層反射の方位角強度分布から、垂直配向分率を評価すると、NC 複合化により子午線上のピークの半値幅は増加し、赤道線周辺のピークの半値幅は減少した。この結果は、NC の添加によって面配向領域が減少する一方で、垂直配向領域が増加したことを示す。すなわち、NC 添加による垂直配向分率の増加は、液中で層構造が NC の表面から生成・成長し、垂直配向したことを支持する結果である。さらに S は、NC 表面のアルキル鎖と CnR_f の個数が等しくなるように調整した NC 添加量において極大を示し、 CnR_f 末端がアルキル鎖に相互貫入することが示唆された。さらに NC 複合化 PAE を熱処理すると、 S はほぼ減少せずに PI 膜に変換され、簡便な製膜法で垂直配向 PI 薄膜を作製することに成功した。

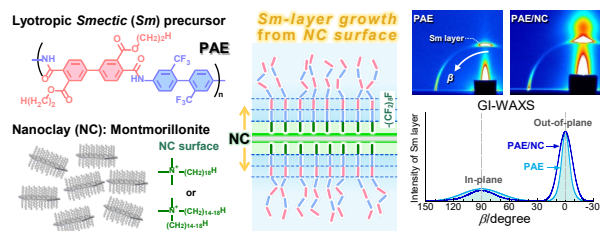


Fig. 1 Chemical Structure of BP2 (upper left), cartoon of NC1, 2 (upper bottom), schematic model of vertical stacking of smectic layer of BP2 from the NC surface (center), GI-WAXS patterns of BP2 film without and with NC2 (upper right) and azimuthal intensity profiles of the Sm layer reflection.

Vertically Aligned Polyimide Prepared from a Lyotropic Precursor Containing Clay Nanosheet that Facilitates Vertical Stacking of Smectic Layer

Kazuki Oyama¹, Guan-Lin Liu², Shinji Ando¹, Sergei. G. Kazarian², Ryohei Ishige¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Institute of Science Tokyo, E4-6-1-4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8550, Japan ²Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London, SW7 2AZ, United Kingdom)

¹Tel/Fax: +81-3-5734-3757, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp