

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

【要旨】

ポリイミド(PI)の前駆体の一種であるポリアミド酸エステル(PAE)は、濃厚溶液中でスメクチック(Sm)液晶を発現する。空気界面から Sm 相構造を積層成長させる戦略に基づき PAE 分子鎖の垂直配向を誘起することを試みた。さらに、疎水性界面を有するクレイナノシート(NC)を添加することで、液膜内部からも Sm 相の積層成長を促進することで垂直配向分率の向上を狙い、PAE 分子鎖の垂直配向性に与える NC 添加効果について検討した。

【緒言】

電子回路の絶縁層等に適用される 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、基板との引力相互作用や流動によってその分子鎖は面内配向する。本研究では、Fig. 1(a)に示す PI 前駆体の一種である PAE (BPm, m はアルキルエステル側鎖長)の濃厚溶液が 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 R_f , CnR_f 基(Fig. 1(b))は高い疎水性をもつため、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(NC)を PAE 溶液に添加すると、平板状の NC は乾燥時の表面効果によって基板に平行に配列すると期待される。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、側鎖長、および末端基の異なる PAE を合成し、それらの配向性に対する 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 (BPm, $m = 2, 6$) の両末端にパーフルオロオクチル基を含む末端基 R_f , CnR_f をそれぞれ導入した $BPmR_f$, $BPmCnR_f$ を合成した。各末端導入 PAE 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, ATR-FTIR), 放射光を用いた微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS, KEK つくば, BL-10C, 課題番号 2023G117, X 線波長 $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$)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), ジメチルジアルキルアンモニウム C_{16-18} (NC2)) をそれぞれ超音波ホモジナイザーにより剥離・分散させた後に $BPmCnR_f$ 溶液に加え、複合膜を作製した。NC の平均粒径は動的光散乱法(DLS)により評価した。また、溶液小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により NC の剥離の程度を評価した。

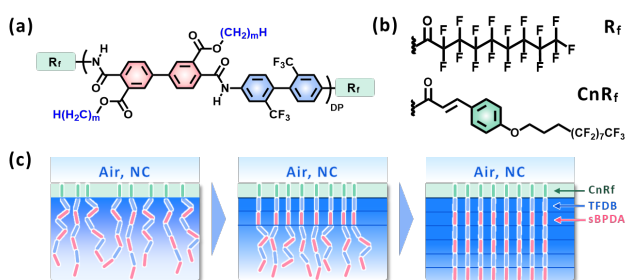


Fig. 1 Chemical structure of (a) PAE, (b) R_f and CnR_f . (c) Schematic mechanism of vertical alignment of PAE at the surface and inside of the film.

【結果と考察】

パーフルオロオクチル末端基の自己組織化を利用した PAE の垂直配向制御

末端基と側鎖長と垂直配向性の相関

pMAIRS 法によって評価した各 PAE の配向度 S を Fig. 2 に示す ($S = -0.5$ は完全面内配向, $S = 1$ は完全面外配向を示す). BP2 系で $BP2 < BP2R_f < BP2CnR_f$, BP6 系で $BP6 < BP6CnR_f < BP6R_f$ の順に垂直配向性が向上した. Sm 相の積層成長は等方相-液晶相の共存相で進行すると推定されるため, 共存相域の広い $BP2CnR_f$, $BP6R_f$ で高い S を示したと考えられる (Fig. 3). また, BP6 系が BP2 系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, 液膜内部の対流で誘起され面内配向の原因になるせん断流動が抑制された結果であると考えられる.

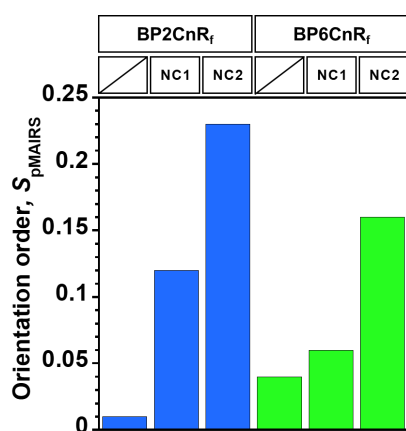


Fig. 2 Orientation order S of BP2, $BP2R_f$, $BP2CnR_f$, BP6, $BP6R_f$, and $BP6CnR_f$.

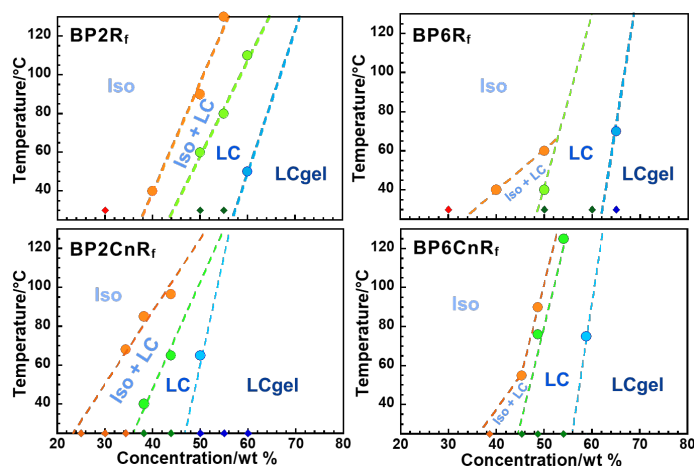


Fig. 3 Phase diagrams of $BP2R_f$, $BP2CnR_f$, $BP6R_f$, and $BP6CnR_f$.

PAE 厚膜の表面近傍における配向度の深さ依存性

膜厚方向の配向度分布を検討するため, $BP2CnR_f$ 厚膜 (膜厚 1 μm) の空気界面側から赤外光を入射する配置で角度可変 ATR-FTIR 測定を行い, 配向度を侵入長に対してプロットした (Fig. 4). 侵入長の増加とともに S が低下したことから, 空気界面付近では末端基の偏析効果により垂直配向が誘起されるものの, 基板界面付近ではその偏析効果が漸減し, 面内配向性が高まることが明らかとなった.

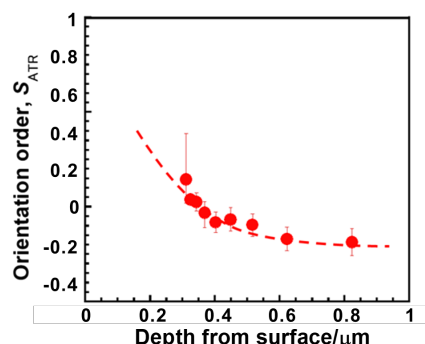


Fig. 4 Orientation distribution in the depth direction of $BP2CnR_f$.

PAE 溶液乾燥過程における Sm 相の積層成長

角度可変 ATR-FTIR 測定から示唆された基板界面付近における面内配向領域の形成についてより詳細に検討するため, PAE 5wt% 溶液の乾燥過程で GI-WAXS 測定を行い, Sm 相の積層成長過程をその場観測した (Fig. 5). $BP2CnR_f$, $BP6CnR_f$ 溶液 (初期厚さ約 30 μm) いずれの場合においても, 製膜直後には Sm 相の層反射は観察されなかったが, 乾燥開始から 15 分ほど経過すると層反射が子午線上にのみ出現し, 時間経過に伴いその強度は増加した. この結果は表面に集積した CnR_f 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、乾燥後期には赤道線上に面内配向領域に対応する層反射が観測された。溶媒の蒸発により液膜の固/気/液三重線が後退する乾燥後期において面内配向領域が急激に成長すると考えられ、対流に伴って生じる面内方向のせん断応力が面内配向領域の形成に参与していることが示唆された^{3,4}。また、子午線上に層反射が出現しはじめる時刻は BP6CnR_fが BP2CnR_fと比べて大きく上回り、液晶臨界濃度がより高いことが確かめられた。

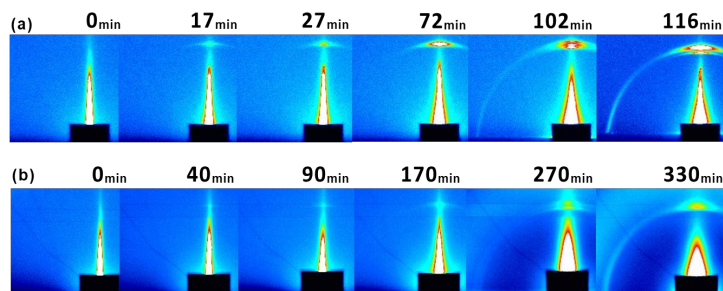


Fig. 5 GI-WAXS images of (a) BP2CnR_f solution and (b) BP6CnR_f solution in the drying process ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, incident angle $\theta_i = 0.20^\circ$).

NC の寸法および積層数の評価

DLS により評価した、分散・剥離処理後の NC2 分散液中における NC 平均粒径は $1\sim 3 \mu\text{m}$ であった(**Fig. 6**)。また、NC 分散溶液の SAXS 散乱像から得られる動径平均化プロファイル(**Fig. 7**)から、Hosemann plot に基づき分散液中の NC の積層方向の寸法と積層数を評価した(**Table 1**)。その結果、超音波により分散・剥離を実施した後も一部積層構造を維持したナノクレイが残存することが示唆された。また、NC1, NC2 の積層数はいずれも 5 程度で、分散度は同等であった。

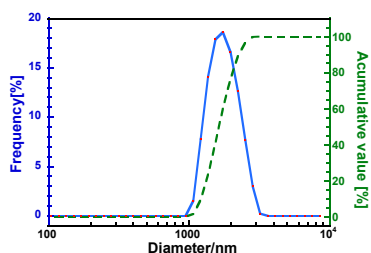


Fig. 6 Size distribution of NC2 in NMP dispersion.

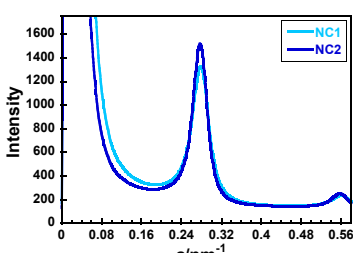


Fig. 7 SAXS intensity profile of each NC dispersed solution.

Table 1 Size in stacking direction and number of layers of each NC in dispersed solution.

Sample	d-spacing [nm]	Thickness [nm]	Number of layers
NC1/NMP	3.56	16.2	4.6
NC2/NMP	3.59	19.7	5.5

垂直配向性に与える NC 複合化の効果

BP2CnR_f および BP6CnR_f に対して表面アルキル鎖密度の異なる NC1, NC2 を複合化し、各 PAE 複合薄膜について pMAIRS 法により S を評価した(**Fig. 8**)。BP2CnR_f 薄膜(膜厚 $300\sim 500 \text{ nm}$)については、 $S = 0.01$ 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。それに対し、NC との複合化により PAE 分子鎖の垂直配向性は強まることが示され、特に表面アルキル鎖密度が大きい NC2 と BP2CnR_f との複合膜で $S = 0.23$ ($\phi_v \sim 50\%$) と、最も垂直配向性が高くなった。また、各複合膜に対する GI-WAXS 測定において 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(**Fig. 9(a-c)**)。一方、BP6CnR_f とナノクレイの複合化でも垂直配向性は向上したものの、その程度は BP2CnR_f に比べて小さくなった。この S の増加率の差は、BP6CnR_f は BP2CnR_f と比較し、分子断面積が大きいいため、分子鎖 1 本あたりが占有する NC の表面積が増加し、NC の実効濃度が低下したためと考えられる。

また、Fig. 9(a–c)の GI-WAXS 像に観測された Sm 相層反射について、方位角強度分布を取得してピーク分離することで垂直配向分率を評価した (Fig. 9(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た一方、赤道線周辺の回折ピークの半値幅は減少した. この結果から、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と考えられる. すなわち、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・成長するようになり、垂直配向分率が増加したことが示唆された.

さらに、熱イミド化時の配向変化について pMAIRS 法により評価したところ (Fig. 10), NC を添加していない BP2CnR_f 薄膜はイミド化により S が著しく低下し、面内配向性が増大した. その一方、NC を添加した複合膜ではイミド化による S の減少は抑制され、比較的高い面外配向分率を維持した. これは、広範囲での垂直配向領域の形成、および NC の添加効果によって、熱イミド化の高温条件下においても面外配向が安定化されたためと考えられる.

【結論】

角度可変 ATR-FTIR, および乾燥過程 GI-WAXS により、本研究で用いた含フッ素末端導入 PAE は、空気界面付近では末端基の偏析効果により垂直配向が誘起されるものの、基板界面付近では乾燥後期に生じる対流等によって面内配向が誘起されることが示唆された. NC の添加により、配向度 S は最大 0.23 にまで上昇、熱イミド化後もその高い配向性が維持され、スピ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】

- [1] Tanaka, K.; Ando, S.; Ishige, R. *Macromolecules* **2019**, *52* (13), 5054–5066.
- [2] Hara, S.; Ando, S.; Ishige, R. *Polymer* **2023**, *281*, 126100.
- [3] Hu, H.; Larson, R. G. *Langmuir* **2005**, *21* (9), 3972–3980.
- [4] Chen, L.; Chi, S.; Zhao, K.; Liu, J.; Yu, X.; Han, Y. *Polymer* **2016**, *104*, 123–129.

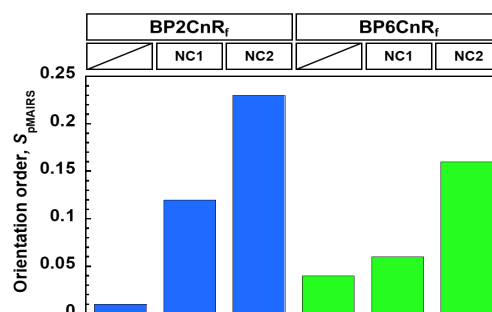


Fig. 8 Orientation order parameter S of BP2CnR_f, BP6CnR_f, and each composite film.

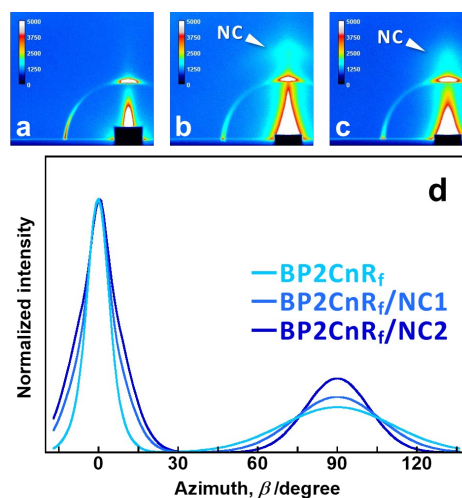


Fig. 9 GI-WAXS images of (a) BP2CnR_f, (b) BP2CnR_f/NC1, (c) BP2CnR_f/NC2 (d) Azimuthal intensity profile of (001) reflection from Sm layer structure.

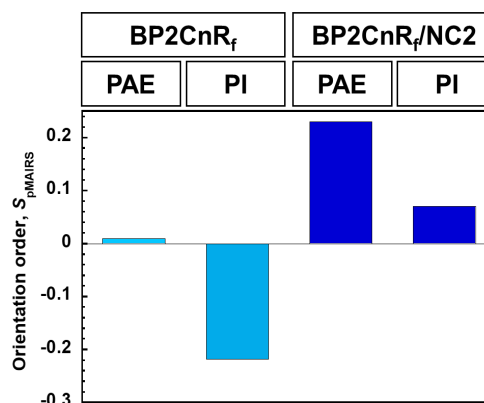


Fig. 10 Orientation order parameter S of BP2CnR_f (PAE, PI) and BP2CnR_f/NC2 (PAE, PI).