

液晶相を発現する無機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に向けた検討

(科学大物質理工) [○]大山 数起, 原 昇平, 安藤 慎治, 石毛 亮平

(Chem. Eng. Dept., Imperial College London) Liu Guan-Lin, Sergei G. Kazarian

【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)を添加し、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、NC を添加した PAE 複合膜の配向性を詳しく解析した。

【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る。その実現には分子鎖の垂直配向制御が有効であるが、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。そこで本研究では、Fig. 1(a)に示すポリアミド酸エステル(PAE, BP2)の濃厚溶液が 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。PAE 末端に導入した CnR_f 基(Fig. 1(a))は強い界面活性を示し、表面に自己集積して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^[1]。さらに、表面を疎水化処理した無機平板微粒子(NS)

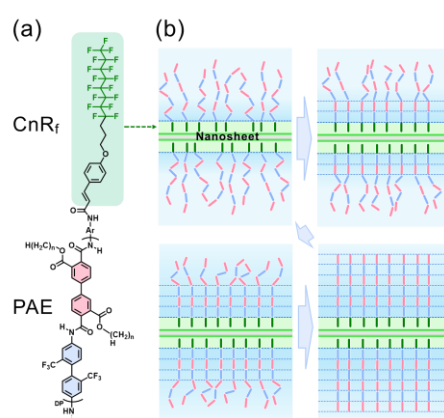


Fig. 1 (a) Chemical structure of BP2CnR_f, (b) stepwise growth of Sm layer from NS surface.

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))。PAE の配向に対する NS の添加効果を、偏光赤外分光法および微小角入射広角 X 線散乱(GI-WAXS)法に基づき検討した。

【実験】 BP2CnR_fは低温溶液重合法により合成した^[1]。BP2CnR_fの NMP 溶液をスピノート法によって Si 基板上に製膜し、赤外分光法(pMAIRS)、GI-WAXS 測定により分子鎖および液晶層構造の配向を評価した。また、NS として表面のアルキル鎖の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。得られた複合膜について偏光顕微 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。

【結果と考察】

・乾燥過程の in situ GI-WAXS 解析による BP2CnR_f の配向機構の解明

Sm 相層構造の形成機構を明らかにするために、BP2CnR_f の希薄溶液(初期厚さ約 30 μm)の乾燥過程において in-situ GI-WAXS 測定を実施した(Fig. 2)。塗布直後の溶液は等方相であり、回折ピークは観測されなかった。乾燥初期(70 min 未満)では、Sm 層の鋭い反射が子

午線付近のみに観測され、その強度は溶媒が乾燥するにしたがって増加した。この結果は原ら^[2]によって提唱された、 R_f の表面単分子層から Sm 層が成長することで PAE 主鎖が垂直に配向する機構を強く支持する。乾燥後期(100 min 以降)には鋭い弧状の反射が赤道線付近に観測され、表面からの垂直配向領域の生成に加えて、基板との引力相互作用や面内方向に作用するせん断応力によって面配向領域の形成が競合したと考えられる。

・複合膜中における NC の垂直配向誘起能

NC の垂直配向誘起能を検討するため、NC1, NC2 それぞれを BP2CnR_fに対して 1 – 3wt%の割合で混合した複合薄膜を作製し、IR pMAIRS 法および GI-WAXS 測定を用いて各薄膜の配向度 S を評価・比較した(Fig. 3, 4)。NC の添加により S は増加しており、BP2CnR_f/NC1 に比べ BP2CnR_f/NC2 がより高い S を示した。NC2 の表面疎水性は NC1 に比べて高く、Sm 相の積層成長と垂直配向領域の生成効率が高くなったと考えられる。さらに、BPCnR_f および最も高い配向度を示した NC2 を 2wt%添加した複合膜について GI-WAXS 測定を行い、得られた GI-WAXS 像から Sm 層反射の強度分布 $I(\mu)$ から取得し、垂直配向性を比較した。各 BP2CnR_f 薄膜の GI-WAXS 像と $I(0)$ で規格化した強度分布 $I(\mu)/I(0)$ を Fig. 4 に示す。ここで角度 μ は逆空間の z 軸と層反射のなす角で、逆空間における極角に対応し、像中の Sm 層反射の方位角 β と Bragg 角 θ_B をもちいて $\cos\mu = \cos\beta \cos\theta_B$ で表される。実験値が得られない $I(0)$ は実測値をガウス関数で曲線適合した外挿値を用いた。複合薄膜の $I(\mu)/I(0)$ を BP2CnR_f 単体膜と比較すると、面配向領域に対応する 90°付近のピークの半値幅と強度は NC の添加により顕著に減少する一方、垂直配向領域に対応する 0°付近のピークの半値幅は増加した。この結果から、溶液中で水平配向した NC が垂直配向領域の形成を促進し、 S 値が負かつ零に近く、相対的には面配向した領域の体積・個数を減少させたと考えられる。

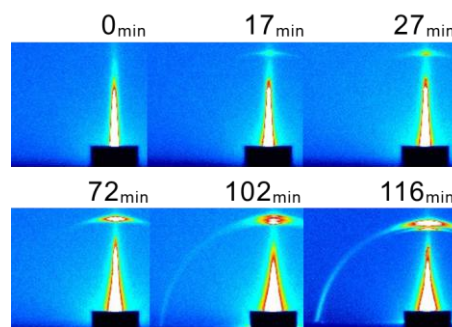


Fig. 2 In-situ GI-WAXS images acquired at each elapsed time during drying of BP2CnR_f solution.

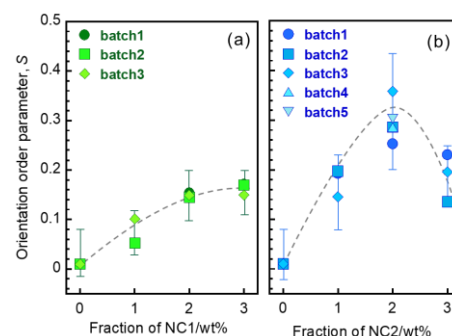


Fig. 3 Dependence of S of composite films on (a) NC1 and (b) NC2 fraction.

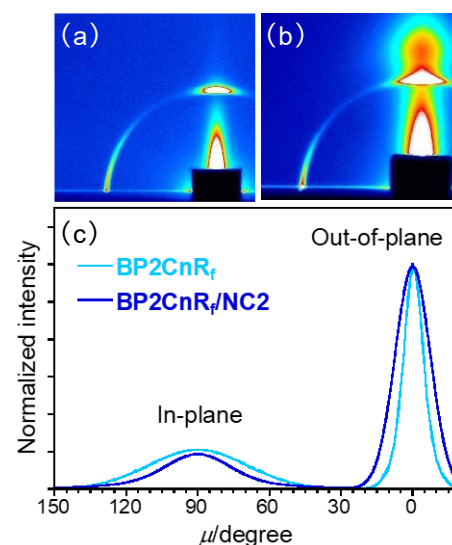


Fig. 4 GI-WAXS images of (a) BP2CnR_f and (b) BP2CnR_f/NC2 2wt%. (c) Azimuthal intensity profile of the Sm-layer diffractions obtained from GI-WAXS images of (a), (b).

・ NC の空間分布と BP2CnRf/NC の局所的分子配向の評価

X 線散乱法では NC と PAE 成分の配向を個別に評価可能であるが、これは膜全域で平均化した情報であり、より局所的な NC 近傍における PAE の配向についての情報は得られない。そこで、偏光顕微 ATR-FTIR イメージング法を用いて、BP2CnRf/NC2 膜中の NC2 の μm 規模の空間分布と PAE の配向分布の相関を評価した。NC2 は $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に Si-O 伸縮振動モードに帰属される強い吸収帯を示すが、BP2CnRf に少量添加した場合は Si-O の吸収帯が幅広になるため、NC 由来の吸収帯の分離が困難になり、従来のピーク分離に基づく解析法は適さない (Fig. 6)。そこで、成分数、濃度、各成分の純スペクトルが不明な場合でも定量的な解析が可能な主成分分析 (PCA) [3] を適用し、PAE 母相中に分散する微量の NC2 の可視化を試みた。

BP2CnRf の単独膜、および BP2CnRf/NC2 (NC 分率: 3wt%) の複合薄膜について、分子配向の影響が比較的小さいと期待される、p 偏光赤外光を照射して取得した顕微 ATR イメージング像に対し PCA を適用した。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. 6)。そこで、各主成分のスコアの総和で規格化された第 3 主成分のスコア t'_3 の分布図から NC の分散状態を評価した (Fig. 7 (a))。さらに、 t'_3 の閾値を零として二値化し、NC が凝集した領域および分散した領域における PAE の配向分布を評価した (Fig. 7 (b))。NC 添加によって、NC が凝集した領域・分散した領域のいずれにおいても S が増加し、NC の垂直配向誘起効果が確認された (Fig. 7 (c)-(d))。どちらの領域も同様の分布を示すことから、凝集した NC は PAE の配向を阻害しないことが示唆された。

・ 乾燥過程の BP2CnRf/NC2 における NC と Sm 層の配向の変化

膜厚が大きい場合における NC の垂直配向誘起能を検討するため、BP2CnRf/NC2 の希薄

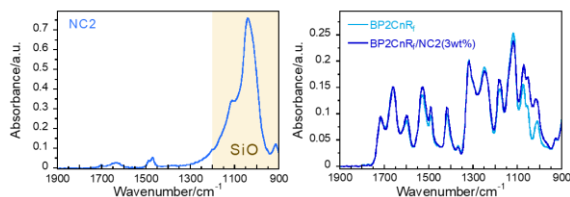


Fig. 5 IR absorption spectra of NC2 (left). Difference of IR absorption spectra of BP2CnRf and BP2CnRf/NC2 (right).

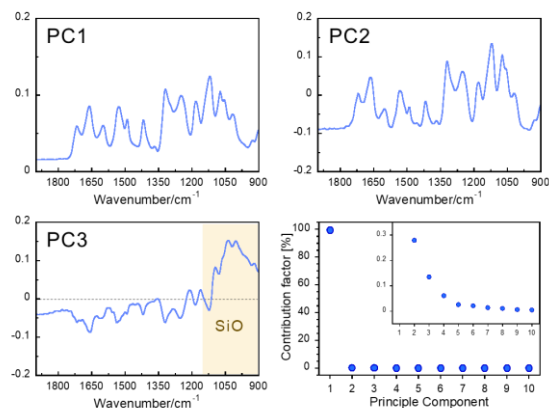


Fig. 6 i -th PCA loading vector of p-polarized spectra of BP2CnRf/NC2 ($i = 1-3$), and j -th contribution factors ($j = 1-10$).

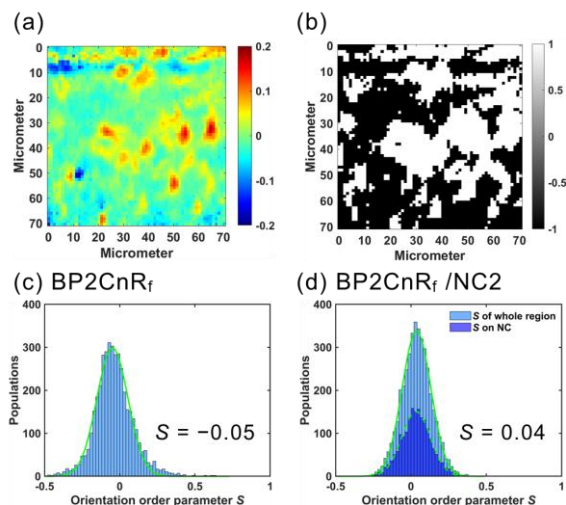


Fig. 7 (a) Spatial distribution of the NC2 composition in BP2CnRf/NC2 using t'_3 , and (b) that of the binarized t'_3 value using a threshold value of zero. Distribution of the S value in local areas above the aggregated NC and the total observed area evaluated for (c) BP2CnRf, and (d) BP2CnRf/NC2.

溶液(初期厚さ約 30 μm)の乾燥過程において in situ GI-WAXS 測定を実施した(Fig. 8). NC2に起因する散乱は, 乾燥初期には円環状であったが, 溶媒の乾燥に伴い子午線付近に集中した. これは, 初期段階では NC2 の配向が無秩序であり, 溶液の厚さが減少するにつれて徐々に水平配向に移行したことを示している. NC は有機溶媒中で液晶を発現しない^[4]ため, この自発的な水平配向は, NC2 の平均直径よりも薄い液膜中では液膜の表面粗さを回避するために NC が直立できないことに起因すると考えられる. しかし, NCが水平配向する時刻よりも前に BP2CnR_f由来の Sm 相の層反射が観測されたことから, 完全に水平配向していない NC2 表面においても Sm 相の積層成長が促進され, 非垂直配向領域の生成につながったと考えられる. 以上より, 膜厚の大きい複合膜では, 薄膜と比較して NC の垂直配向領域を生成する効率が限定的であったと推測される. さらなる垂直配向分率の向上には, 希薄溶液中における NC の配向制御が有効である.

・液晶性 NS の合成検討

以上の検討結果を踏まえ, 希薄溶液中で配向制御が容易な液晶性 NS, α -リン酸ジルコニウム(α -ZrP)を既報^[5]に従い合成し, 表面が疎水化された新規の表面修飾 α -ZrP (α -ZrP/EPEG)の合成した. 表面修飾 α -ZrPについて, 希薄溶液中における液晶性を評価するため, NC および 2 α -ZrP/EPEG をそれぞれ NMP 中に 4.6 wt%で分散させた分散液をクロスニコル下で観察した(Fig. 9). NC2 は希薄溶液中で複屈折性を示さず, 既報のとおり液晶を発現しないことが確認された一方で, α -ZrP/EPEG の分散液は複屈折性を示し, 液晶性が認められた. この α -ZrP/EPEG と PAE を複合化すれば, 液膜中で α -ZrP が自発的に水平配向し, Sm 相層構造の積層成長の足場として機能し, 厚膜においても高い垂直配向誘起能が期待される.

【結論】 リオトロピック Sm 液晶性前駆体である BP2CnR_fに対して NC を添加することで, 親水性 Si 基板上においても垂直配向性($S > 0$)を示す PAE 膜を調製できることを実証した. 顕微 ATR イメージングを用いて厚膜中の NC の空間分布を可視化したところ, 少量の NC が凝集していたが, 凝集した NC に関係なく BP2CnR_fの S 値は, NC の添加により複合膜の領域全体にわたって有意かつ均一に増加することが明らかになった.

【参考文献】

- [1] K. Oyama, G.-L. Liu, S. Ando, S. G. Kazarian and R. Ishige., *Polymer (Guildf)* **325**, 128267 (2025).
- [2] S. Hara, S. Ando and R. Ishige., *Polymer (Guildf)* **281**, 126100 (2023).
- [3] T. Hasegawa. *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*. (Springer Japan, 2017).
- [4] E. Paineau *et al.*, *Journal of Physical Chemistry B* **116**, 13516–13524 (2012).
- [5] M. Wong *et al.*, *Chemistry of Materials* **26**, 1528–1537 (2014).

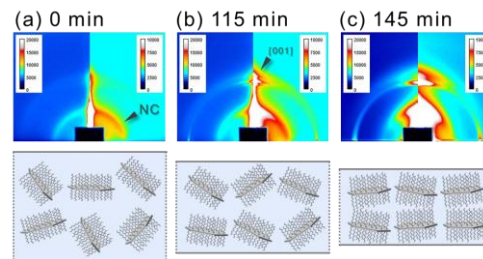


Fig. 8 GI-WAXS images acquired at preset elapsed times during the drying process of the diluted solution of the BP2CnR_f/NC2^[1].

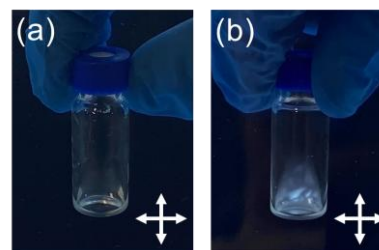


Fig. 9 Image of a dilute NMP solution of (a) NC2 and (b) α -ZrP/EPEG under cross-nicols.