

GI-WAXS 法を活用した剛直高分子の前駆体の複合薄膜の配向解析

○石毛亮平, 原 昇平, 大山数起
東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

【緒言】 高耐熱性を有する剛直高分子のフィルムは電子回路の絶縁層等に用いられており、膜厚方向への高い熱伝導性が求められている。それには分子鎖を垂直に配向させることが有効であるが、一般に剛直高分子を基板上に製膜すると、主鎖は基板との引力相互作用や流動によって面内配向する。本研究では、**Fig. 1(a)** に示すポリアミド酸エステル(PAE, BP n , n はアルキルエステル側鎖長)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、垂直配向制御を試みた[1]。

この PAE は熱処理により剛直な全芳香族ポリイミドに変換される。PAE の鎖末端に導入したペルフルオロオクチル基を含む CnRf 基 (**Fig. 1(b)**) は空気界面に自己組織化して単分子層を形成し、そこから Sm 相の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(ナノクレイ, NC)を PAE 溶液に添加すると、平板状の NC が乾燥過程で基板に平行に配列する。この NC の疎水性表面から Sm 相の層構造が生じれば、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、放射光 X を利用した微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS)より得られる方位角強度分布から複雑な系に対しても有効な配向解析法を検討した。

【実験】 側鎖長の異なる 2 種の PAE (BP2, BP6) の末端に CnRf を導入した BP n CnRf ($n = 2, 6$) に、アルキル鎖の表面グラフト密度が異なる 2 種の NC (TMSA (NC1), DMDAA (NC2)) をそれぞれ添加した PAE/NC 複合薄膜を作製した。これらの薄膜に対し PAE 分子鎖の配向分布・配向度 S を GI-WAXS 法により評価した。

【結果と考察】 BP n CnRf 溶液(初期厚さ約 30 μm)の乾燥過程の GI-WAXD 像 (**Fig. 2**) では、乾燥初期に Sm 相層構造の鋭い回折が子午線上のみに出現し、乾燥に伴いその強度が増加した。これは表面に集積した CnRf 基の単分子層から Sm 相が積層成長するモデルと整合する。また、乾燥後期では鋭い回折が赤道線上にも観測され、面内配向領域の生成を確認した。乾燥により液膜が後退する際、面内方向の剪断応力が生じたためと考えられる。さらに BP2CnRf 薄膜(膜厚 300-500 nm)では、赤外分光法により評価した S は 0.01 であり、垂直配向領域の体積分率は 35% 未満と見積られた。NC を複合化すると S は増加し、特にアルキル鎖の表面グラフト密度がより高い NC2 では、 $S = 0.23$ に達した (**Fig. 3(c)**)。NC の散漫散乱は子午線周辺にのみ観測され、NC が面内配向していると判断した。動的散乱法により計測した NC の平均粒径は約 1-3 μm であり、複合膜の膜厚 300-500 nm に比べ十分に大きいため、束縛効果によって NC は自発的に面内に配向したと考えられる。また、**Fig. 3(a)-(c)** の GI-WAXS 像に観測される Sm 層反射を抽出して方位角強度分布を取得し、垂直配向分率を評価した (**Fig. 3(d)**)。NC の添加により子午線上の回折ピークの方位角の半値幅は増加し、赤道線周辺の回折ピークでは減少した。この結果は、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ことを示唆する。すなわち、NC 添加による垂直配向分率の増加は、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・成長し、垂直配向に転じたと考えられる。

【参考文献】 [1] K. Tanaka et al, *Macromolecules* **2019**, 52, 5054–5066. [2] S. Hara, S. Ando, R. Ishige, *Polymer*, **2023**, 281, 18, 126100

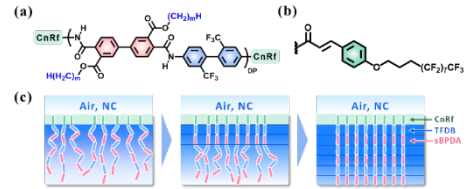


Fig. 1 Chemical structures of (a) PAE and (b) CnRf, and (c) schematic mechanism of vertical alignment of PAE at the surface and inside of the film.

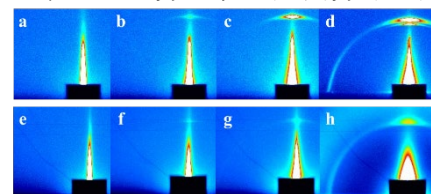


Fig. 2 GI-WAXD images of BP2CnRf solution during the drying process at (a) 0, (b) 17, (c) 72, (d) 160 mins and BP6CnRf after (e) 0, (f) 17, (g) 72, (h) 160 mins from the initial diluted state.

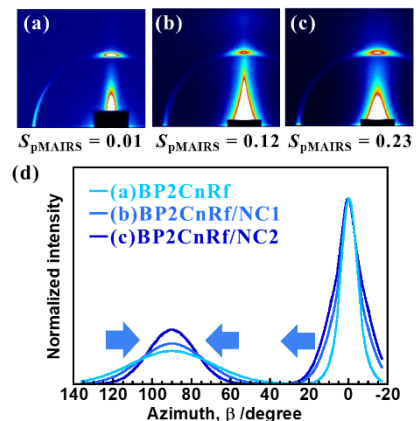


Fig. 3 GI-WAXD images and orientation order parameter S of (a) BP2CnRf, (b) BP2CnRf/NC1, (c) BP2CnRf/NC2, and (d) azimuthal intensity profile of (001) diffraction from Sm layer structure.