

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子材料応用を目指した高機能性ポリイミドの開発に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	前田 颯
Author(English)	Hayato Maeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第300号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,安藤 慎治,森川 淳子,戸木田 雅利,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第300号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

電子材料応用を目指した高機能性ポリイミドの開発に関する研究

東京科学大学 物質理工学院 材料系材料コース

早川研究室 前田 颯

本論文は「電子材料応用を目指した高機能性ポリイミドの開発に関する研究」と題し、以下の6章から構成されている。

第1章「序論」では、ポリイミドの要求特性と高機能化の歴史を概観し、現在の電子材料用途で 사용되는ポリイミドの特徴と課題を論じた上で、本研究の意義と目的を述べている。

第2章「スメクチック液晶性を示すポリエステルイミドの誘電特性」では、スメクチック液晶構造の形成が誘電特性に及ぼす影響を解明するために、4種類のスメクチック液晶性ポリイミドの自立性を有するフィルムを作製し、誘電特性を評価している。スメクチック液晶性ポリイミドは、全芳香族系ポリイミドと比較して誘電正接が低い値を示し、スメクチック構造の形成により分子運動が抑制され、誘電損失を低減させることを明らかにしている。また、広角X線回折測定の結果を基に構築したスメクチック液晶性ポリイミドの3次元モデルに仮想的な交流電場を印加し、分子動力学シミュレーションを実施することにより、誘電損失に寄与する主要因が、アルキル鎖とエーテル結合からなるスペーサー部であることを解明している。

第3章「*trans,trans*-4,4'-ビシクロヘキシル (BCH) 構造含有ポリイミドの誘電特性」では、剛直性と直線性を有するBCH構造含有ポリイミドの誘電特性を精査し、BCH構造が誘電特性に及ぼす影響を検証している。BCH構造を有するポリイミドは、BCH構造を有するジアミンDABCHと市販のテトラカルボン酸二無水物から合成され、全芳香族系ポリイミドと比較して、誘電正接が顕著に低い値を示すことを見出している。特に、1,4-phenylene bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate) (TAHQ)とDABCHから合成されたポリイミドの誘電正接は0.0014(10 GHz)を示し、本論文で合成したポリイミドの中で最も低い値を示している。また、ポリイミドにBCH構造を導入することで、分子鎖の剛直性と直線性の向上に加え、芳香族部と脂肪族部のそれぞれの凝集により層状構造が形成されることを明らかにし、これらによる効果的な分子運動の抑制が、誘電正接を低減させることを実証している。

第4章「機械学習を用いた高熱伝導性を示す液晶性ポリイミドの開発」では、データ科学を活用した液晶性ポリイミドの設計を行い、6種類の新規液晶性ポリイミドを合成し、一次構造、薄膜における高次構造と面内熱伝導性の関係を明らかにしている。高分子データベースPoLyInfoのデータを用いて、液晶性の発現を高精度で予測する機械学習モデルの構築に成功している。合成可能性を考慮して構築した仮想ライブラリに含まれる115,536種類のポリイミドから、液晶性を示す可能性が高い10,852種類のポリイミドを機械学習モデルの予測に基づいて絞り込み、化合物の入手のしやすさ等を考慮して6種類のポリイミドを合成候補として選定し、合成に成功している。広角X線回折測定により、合成したポリイミドはスメクチック液晶構造が形成されていることが明らかになり、機械学習を活用した液晶性ポリイミドの分子設計の有効性を実証している。合成した6種類の液晶性ポリイミドのスピンコート膜について面内熱伝導率と面内配向度を評価することで、分子構造の剛直性と分子鎖の面内配向度、および面内熱伝導率の間に密接な関係があることを見出している。最も分子鎖の剛直性が高く、面内配向度に優れたサンプルでは、面内方向の熱伝導率が $1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を超える非常に高い値を示している。

第5章「ポリイミド下地膜を用いたブロック共重合体の配向制御」では、ブロック共重合体を用いた微細加工技術のポリイミド膜への展開を目指し、代表的なブロック共重合体リソグラフィ材料である Poly(styrene-*block*-methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) のマイクロ相分離によって形成されるラメラ構造のドメインをポリイミド基板上に垂直配向させる条件を明らかにしている。8種類のポリイミド膜上における PS-*b*-PMMA のラメラ構造のドメイン配向性を原子間力顕微鏡で観察したとこと、4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)diphthalic anhydride (BPADA) と 1,12-bis(4-aminophenoxy)dodecane (DA12MG) から合成されたポリイミド膜上において、ドメインの垂直配向を達成している。8種類のポリイミドの分子構造と表面自由エネルギーの値から、垂直配向が達成されるポリイミドの分子構造は、分子量の大きいテトラカルボン酸二無水物と長鎖アルキルを有するジアミンから合成される、表面自由エネルギーの極性成分の低い構造であることを明らかにしている。

第6章「総括」では、各章で得られた結論を総括するとともに、本論文の知見が電子材料応用を目指したポリイミドの高機能化に大きく貢献することを明らかにし、今後の展望について論じている。