T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	前田 颯	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

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使用される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 W m^{-1} 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) のミ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今後の展望について述べている．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	前田 颯	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis consists of six chapters.

Chapter 1 reviews the historical development of polyimides, along with challenges in modern electronic applications. It discusses the significance and objectives of this study.

Chapter 2 investigates the effects of smectic liquid-crystalline structures on dielectric properties. Four smectic liquid-crystalline polyimides were successfully synthesized and exhibited lower dielectric dissipation factors (D_f) than fully aromatic polyimides. It was revealed that smectic structures effectively suppress molecular motion, thereby reducing dielectric loss. Additionally, molecular dynamics simulations were performed using three-dimensional models constructed based on wide-angle X-ray diffraction (WAXD) profiles. The results indicated that dielectric loss mainly originates from spacers consisting of alkyl chains and ether bonds.

Chapter 3 examines the effects of *trans*,*trans*-4,4'-bicyclohexyl (BCH) structures on dielectric properties. It was revealed that BCH-containing polyimides exhibited significantly lower D_f due to enhanced rigidity and layered molecular arrangements, as revealed by WAXD. Among them, the polyimide synthesized from 1,4-phenylene bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate) and a BCH-containing diamine achieved the lowest D_f of 0.0014 at 10 GHz.

Chapter 4 details the design, synthesis, and evaluation of liquid-crystalline polyimides with high thermal conductivity using a machine learning-assisted approach. A machine learning model was developed using a polymer database to accurately predict liquid crystallinity. A virtual library containing 115,536 polyimides was constructed, considering synthetic feasibility. Using machine learning predictions, the polyimides in the library were filtered down to 10,852, selecting those with a high probability of exhibiting liquid crystallinity. From these, six candidates were selected and successfully synthesized. WAXD measurements revealed that all exhibited smectic liquid-crystalline structures. The polyimide with higher molecular rigidity and the best in-plane alignment achieved the highest in-plane thermal conductivity, exceeding 1.2 $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ in spin-coated film.

Chapter 5 investigates the conditions required to achieve the perpendicular orientation of lamellar microphase-separated structures in poly(styrene-*block*-methyl methacrylate) on polyimide films to advance microfabrication techniques using block copolymers. Perpendicular lamellar orientation was successfully achieved only on the polyimide synthesized from 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)diphthalic anhydride and 1,12-bis(4-aminophenoxy)dodecane, which exhibited a low polar component of surface free energy.

Chapter 6 summarizes the conclusions drawn from each chapter and discusses future perspectives.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).