

研究助成研究成果報告書

令和 7 年 9 月 30 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

石毛 亮平



記

1.研究課題名

和 文

ブロック共重合体のミクロ相分離界面の選択的架橋による革新的な高延性・低体膨張材料の創製

英 文

Breakthrough for flexible and low volumetric-thermal-expansion materials based on selective crosslinking of microphase separated interface formed by block copolymers

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 石毛 亮平	ローマ字表記 Ishige Ryohei
所属大学・機関名 東京科学大学	英訳表記 Institute of Science Tokyo
学部・部課名 物質理工学院 応用化学系	英訳表記 Department of chemical science and engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 百瀬 敦都 (英訳表記) Atsuto Momoze	東京科学大学 物質理工学院 応用化学系・博士課程 2 年 (英訳表記) Institute of Science Tokyo, Department of Chemical Science and Engineering, PhD students 2 nd year
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

We found that a series of multiblock copolymers (MBCs) of polyimide (PI), which has a relatively low CVE among polymers, and polydimethylsiloxane (PDMS), which has the highest CVE among polymers, exhibits twice the ductility and toughness of the PI homopolymer, and also exhibits a distinctly low CVE. Furthermore, we clarified that the PDMS blocks in the PI/PDMS segregate in the PI matrix to form nanodomains (NDs). These NDs have a density that is approximately 10% lower than that of conventional PDMS, exhibit reversible negative thermal expansion in the range of 40–200°C, and thereby reduce the CVE of the entire film. We proposed a mechanism by which the low density NDs are formed from the shape memory process of the swollen NDs with a selective solvent, during the thermal imidization process at 400°C.

In this study, we successfully synthesized the photo-crosslinkable precursor of PI MBCs, PAA_{bp}/PDMS, and corresponding PI MBC, PI_{bp}/PDMS, both of which possess a benzophenone moiety in their backbone that crosslinks selectively with CH₃ groups in PDMS blocks upon UV irradiation at room temperature. Furthermore, we successfully evaluated the degree of crosslinking reaction of CH₃ groups by introducing PCA into ATR-FTIR analysis. Minimal attenuation of the infrared absorption peak of the CH₃ groups in the PAA_{bp}/PDMS film was observed when irradiating with UV until the reaction was complete, suggesting that the cross-linking reaction occurred only near the ND interface, as initially intended. Additionally, small-angle X-ray scattering measurements revealed that the ND shape is preserved by the crosslinking. However, when CHX was used as the swelling solvent, the temperature dependence of ND swelling ratio was minimal, and the effect of crosslinking on CVE is limited. Applying solvent groups that are expected to provide higher swelling at room temperature should make the crosslinking effect more pronounced and reduce CVE.

5.研究目的

高い電気絶縁性・耐熱性を有する芳香族ポリイミド（PI）は、様々な電子回路の絶縁層に用いられる。近年、電子回路をさらに高集積化するために回路配線の三次元化が進められつつあるが、集積回路は加工・使用時に高温に曝されるため、無機材料（半導体や金属配線）と高分子絶縁層の間の体膨張差がもたらす応力とそれにより生じる亀裂などの欠陥が問題視されている。すなわち、絶縁層には体膨張率（CVE）の低減と、材料間の CVE の差で生じる熱歪みを緩和しうる柔軟性が求められている。

報告者は、高分子中では比較的 CVE が小さい PI と、高分子中では CVE が最大であるポリジメチルシロキサン（PDMS）のマルチブロック共重合体（PI/PDMS）が PI 単独重合体に比べて、延性・靱性が 2 倍に向上するだけでなく CVE が低下するという特異な現象を見出した。さらに、PI/PDMS の PDMS ブロック鎖は PI の母相（海相）中で偏析して島状のナノドメイン（ND）を形成し、この ND の密度は通常の PDMS に比べて 10%ほど減少していること、ND が 40–200°C の範囲で可逆に負熱膨張をすることで PI/PDMS の低 CVE が発現していることを明らかにした。さらに、負熱膨張の鍵である ND の低密度化は選択溶媒で膨潤した ND の形状が熱イミド化過程（400°C）で固定されるために起こる、という機構を提案した。

そこで本研究では、ND の膨潤度がより高いと期待される室温で ND の形状を固定化し、負熱膨張の程度を増大させることでさらなる CVE の低減を企図し、膨潤した ND の界面を室温にて選択的に架橋することを試みた。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

当初の目的どおり、PI/PDMS 中で PDMS が形成するナノドメイン (ND) を、その界面で選択的に架橋することに成功し、これを赤外分光法と主成分分析を用いた反応度評価と小角 X 線散乱 (SAXS) 法に基づく ND の形状記憶効果の観測により実証できた。

ただし、室温での紫外線照射による架橋の CVE への効果は限定的であり、ND の膨潤度の温度依存性が小さく、イミド化が進行する高温まで室温と同程度の膨潤度が保持されることが示唆された。すなわち、ND の膨潤溶媒としてシクロヘキサノン (CHX) を用いた場合には、ND の母相であるポリアミド酸 (PAA) および PI に CHX が溶解しないため、製膜とイミド化を実施した時間スケールでは CHX の蒸発による速度論的效果は表れず、室温における CHX の PDMS への溶解度のみで ND の膨潤度が決まることが示唆された。

しかし本研究を通じて、ND の界面を選択的に架橋することが可能になったので、CHX より低沸点で揮発しやすい溶媒、たとえばトリエチルアミンなどを ND の膨潤溶媒に適用できる。これらの溶媒を膨潤溶媒として用いれば、ND のさらなる低密度化、ひいては、より大きい負熱膨張に基づくさらなる低 CVE が達成できると見込まれる。

また本研究で達成された、ブロック共重合体が形成する nm スケールの偏析構造の界面を空間選択的に架橋する手法は、報告者が知る限り初めての事例である。しかるに、本手法は、例えば、偏析構造の形成するブロック共重合体試料の変形過程において偏析界面を介した分子鎖の移動が巨視的な力学物性にいかなる影響を及ぼすのか、等の重要な「問い」を検証するために極めて有用な手法となり得る。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

現在、不足しているデータを収集しつつ、論文投稿の準備を進めています。

・ 関連論文

A. Momoe, T. Higashihara, N. Matsuda, Y. Maruyama, S. Fujitomi, S. Ando, R. Ishige*, *Macromolecules* **2025**, 58, 5979, “Multiblock Copolyimide Exhibiting High Flexibility and Low Thermal Volumetric Expansion owing to Negative Thermal Expansion of PDMS Nanodomain”

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

本助成を賜りましたお陰で、ブロック共重合体が形成するナノ偏析構造の界面を選択的に架橋するという当初の着想を具現化することができました。あらためて、申請書をご審査頂きました先生方、財団関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上