

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

東京科学大学 物質理工学院 応用化学系 石毛亮平（共同研究者：同・博士課程2年 百瀬敦都）

<はじめに>

高い電気絶縁性・耐熱性を有する芳香族ポリイミド (PI) は、さまざまな電子回路の絶縁層に適用される。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ているが、集積回路は加工・使用時に高温に曝されるため、無機材料である半導体や金属配線と有機材料である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。また、健康の維持増進への関心の高まりから、人体に装着して生体データを効率よく収集するウェアラブルデバイスが注目され、集積回路には延性や靱性などの柔軟性も要求され始めている。既往の二次元の集積回路においては、熱膨張率が低い無機物に合わせて、高分子絶縁層の線熱膨張率 (CTE) を低減することで実用上の問題は回避されてきた。すなわち、高分子は弱い分子間力のみが作用する分子鎖と垂直方向の CTE が大きいものの、共有結合が連なる分子鎖方向の CTE は極めて小さいため、絶縁層内で分子鎖を面配向させることで膜の CTE を実用上の問題が生じない程度まで低減することができた[1]。しかし、配向処理をした場合でも、分子鎖と垂直な方向に対応する膜厚方向の CTE は低減されず、むしろ増加するため、三次元化された集積回路には CTE を制御する既往の材料設計では対応できない。したがって、集積回路の三次元化に向けて、絶縁層には CTE だけではなく体膨張率 (CVE) の低減が必須であり、これに加えてウェアラブルデバイスに適した可撓性 (柔軟性) が求められる。

CVE を低減する設計には、架橋によって分子間の共有結合数を増やすことで体膨張の原因になる自由体積や分子運動性を低減する[2]、または、負熱膨張を示す無機化合物と複合化する[3]、等の方法が知られるが、これらは総じて高分子材料を脆化させる。またフィルムの折り曲げ耐性は、延性が大きく圧縮率が小さい (圧縮されやすい) ほど向上する。しかし、低 CVE を目指して自由体積分率を減じる設計を講じると、高分子材料の圧縮率は自由体積分率が小さいほど増加するため[4]、折り曲げ耐性 (柔軟性) は低下する。したがって、材料の CVE 低減と柔軟性向上は一般に二律背反の課題であると言える。

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 (図 1), 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 が低下する特異な現象を見出した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察と温度可変・小角 X 線散乱 (VT-SAXS) 解析から、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) を形成すること、この ND は通常の PDMS に比べて密度が 10% ほど減少しており 40–200°C の範囲で可逆な負熱膨張を示すこと、および、ND が前駆体のポリアミド酸共重合体 (PAA/PDMS) 溶液の製膜時に形成されることを解明した[5]。すなわち、PI/PDMS で観測された特異な低 CVE は ND の負熱膨張に起因し、この負熱膨張の鍵は ND の低密度化であることを解明した。さらに、低密度の ND の形成機構について報告者は以下の経路 (1), (2) を推定した。

- (1) 前駆体の PAA/PDMS の溶液を製膜する過程で、溶媒で膨潤した ND が PAA の母相中に生じる。
- (2) イミド化過程で膨潤した ND の形態が固定化され、低密度の ND が形成される。

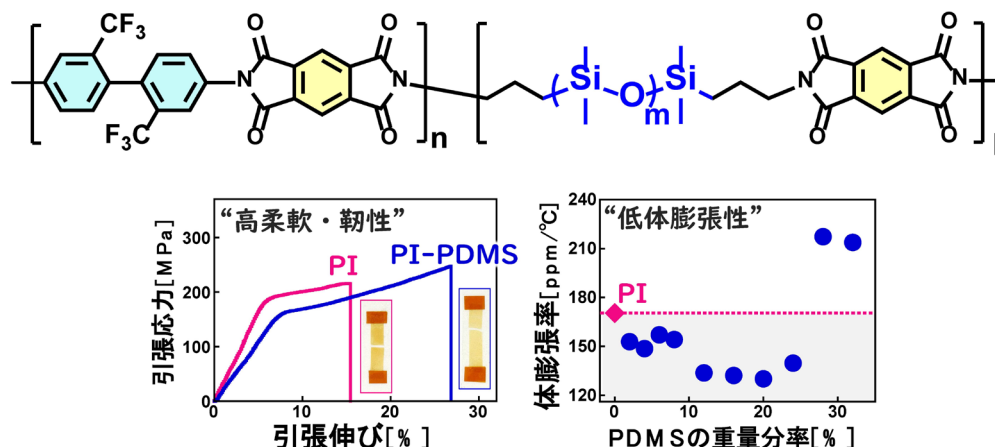


図 1 PI/PDMS の構造式 (上段)．PI/PDMS の示す高延性・靱性 (下段左)，PI/PDMS が示す低 CVE．赤色破線は PI 単独重合体の CVE を表す (下段右)

なお PAA/PDMS は、ジアミン (TFDB) に対して小過剰の酸二無水物 (PMDA) を用いて、末端に反応性の酸無水物基をもつ PAA を重合し、この PAA 溶液へ末端に反応性のアミン基を有する PDMS を添加する二段階法により合成され、重合溶媒には *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) とシクロヘキサノン (CHX) を重量比 1/1 で混合した溶媒を用いている．PDMS が PAA の良溶媒である NMP と非相溶であるため、PDMS と相溶し、かつ極性の高い PAA を析出させない溶媒として CHX を添加している．このため、CHX は PDMS の選択溶媒として機能し、PAA/PDMS の製膜中に PDMS が形成する ND に取り込まれ、これを膨潤させると推察される．PAA/PDMS 膜を 400°C で熱イミド化する工程において、膨潤した ND の形状が固定化されるとともに選択溶媒の CHX が蒸発除去され、低密度の ND が形成されると考えられる．ND の形状が記憶されるのは、母相である PAA が PI に転化される際に一部が結晶化するためと考えられる．すなわち、ND は低温においては母相中に点在する PI の微結晶のエネルギー弾性により形状を保持し、高温では PDMS のエントロピー弾性を駆動力として通常の PDMS と同等の体積になるべく体積収縮する機構により、可逆な負熱膨張を示すと考えられる．

上述したこれまでの経緯から、形状が固定される過程における膨潤度を高めれば、ND はより低密度化し、その負熱膨張の程度が増大すると考えた．ND の形状が記憶されるイミド化温度 (400°C) に比べて CHX の沸点は 156°C と低いことから、形状記憶を室温で行うことで、より高い膨潤度の ND の形状を記憶できると考えた．そこで本研究では、光反応を活用した ND 界面の選択的架橋に基づき、室温での ND の形状固定を目指した．具体的には、紫外線 (UV) 照射により CH₃ と選択的に架橋するベンゾフェノン骨格を有する新規 PI/PDMS を合成し (図 2, PI_{bp}/PDMS)，FTIR 法に基づく架橋反応の追跡、SAXS 解析、および CVE 測定を実施し、界面架橋の効果を検討した．

<実験>

PI_{bp}/PDMS の前駆体 (PAA_{bp}/PDMS) は図 2 の手順に従い、NMP と CHX を重量比 1/1 で混合した溶媒中で重合した．この PAA_{bp}/PDMS の溶液をガラス基板上に塗布し、70°C で乾燥した後、400°C で熱処理 (イミド化) することで PI_{bp}/PDMS フィルム試料を作製した．乾燥および熱処理は窒素雰囲気下で実施した．使用した両末端アミン変性 PDMS の重量平均分子量は 4,400 g mol⁻¹ に統一し、PAA_{bp}/PDMS 中の重量分率 (W_{PDMS}) は 4–28wt% に調整した (表 1)．

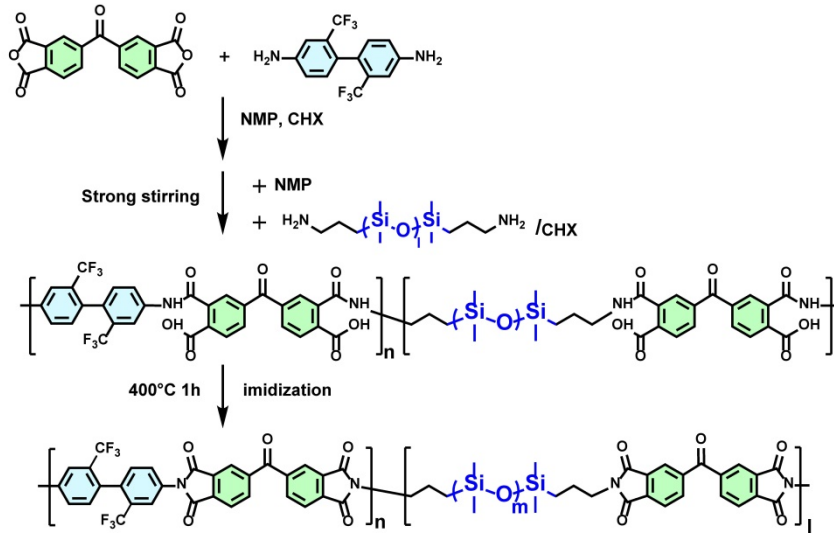


図 2 PI_{bp}/PDMS の合成手順

表 1 PAA_{bp}/PDMS の PDMS の重量分率 W_{PDMS} と重合仕込み比

Sample Name	PDMS M_w [g mol ⁻¹]	W_{PDMS} [wt%]	BTDA	TFDB	PDMS-diamine
			mol%		
			50.38	49.62	
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_4w	4400	4	50.38	49.31	0.30
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_8w		6	50.38	48.99	0.63
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_12w		12	50.38	48.63	0.99
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_16w		16	50.38	48.25	1.37
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_20w		20	50.38	47.83	1.79
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_24w		24	50.38	47.36	2.25
PAA _{bp} /PDMS_4.4k_28w		28	50.38	46.86	2.76

作製した PI_{bp}/PDMS フィルムについて既報[5]に従い、熱機械分析（TMA）法により面内方向の線膨張率 CTE_∥を、近赤外干渉スペクトル法により面外方向の線膨張率 CTE_⊥を個別に計測し、 $\text{CVE} = 2 \text{CTE}_{\parallel} + \text{CTE}_{\perp}$ に基づいて CVE を評価した．各フィルム試料の密度はヨウ化カリウム水溶液を用いた浮沈法により測定した．浮沈法で測定した PI_{bp}/PDMS, PI_{bp} 単独重合体（Homo-PI_{bp}）のそれぞれの密度 ρ , ρ_{PI} , と W_{PDMS} を用い、これらを(1)式へ代入して PI_{bp}/PDMS 中における PDMS の密度 (ρ_{PDMS}) を算出した．

$$\frac{1 - W_{\text{PDMS}}}{\rho_{\text{PI}}} + \frac{W_{\text{PDMS}}}{\rho_{\text{PDMS}}} = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

また製膜直後の PAA_{bp}/PDMS 膜に対し、室温、窒素雰囲気下で紫外光 (UV, 20 mW cm⁻², 波長 365 nm) を所定の時間 (5–60 min) 照射したフィルムを別途作製し、UV 未照射の試料と比較した．Ge プリズムを用いた全反射配置のフーリエ変換赤外分光 (ATR-FTIR) 測定から照射時間毎にフィルム面内、面外の赤外スペクトルを測定し、プリズムカップラ法により計測した各方位の屈折率を用いて既報[5]に従い面内、面外の消衰係数スペクトル $k_{\parallel}$ と $k_{\perp}$ を得た．これらのピーク強度は配向に依存し、反応率評価に適さないため、配向に依存しない不変量スペクトル ($2k_{\parallel} + k_{\perp}$) を架橋反応度の評価に用いた．

<結果と考察>

未架橋 PI_{bp}/PDMS の CVE は PI/PDMS と同様に, Homo-PI_{bp} に比べて低い CVE を示し, ρ_{PDMS} は全ての PI_{bp}/PDMS で通常の PDMS の密度を下回り, CVE と ρ_{PDMS} は正の相関を示した (図 3).

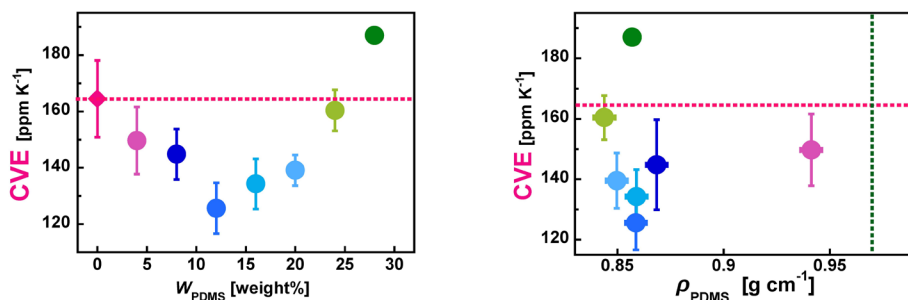


図 3 (左) PI_{bp}/PDMS フィルムの CVE と WPDMS の相関, (右) CVE と ρ_{PDMS} の相関.

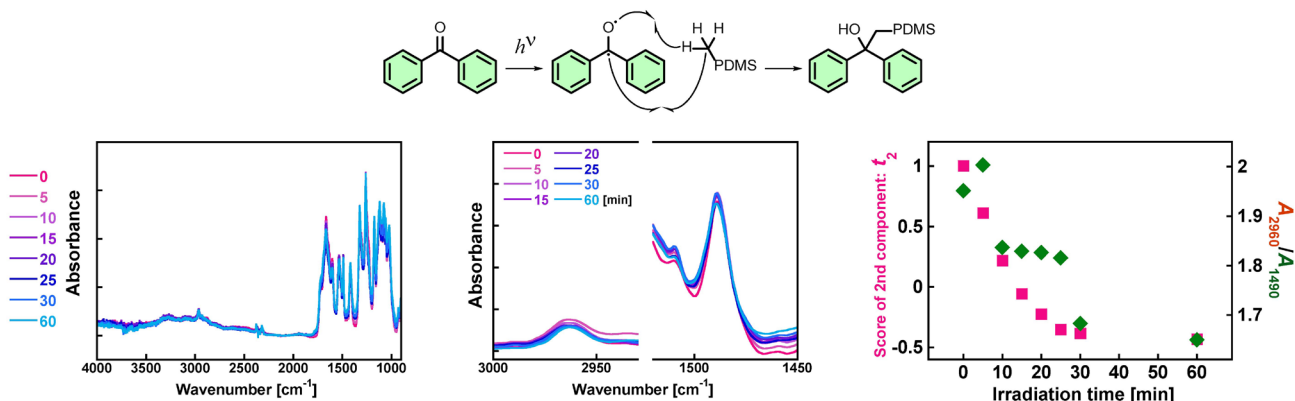


図 4 (上段) UV 照射で生じるベンゾフェノンラジカルと PDMS の CH₃ 基の架橋反応. (下段左, 中央) UV 照射時間ごとの PAA_{bp}/PDMS フィルムの不変量スペクトル, (下段右) PDMS の CH₃ に帰属される 2960 cm⁻¹ 付近の吸収帯の規格化強度 (緑色) とスコア t_2 (桃色) の UV 照射時間依存性.

紫外光を照射した $W_{\text{PDMS}} = 20\text{wt}\%$ の PAA_{bp}/PDMS フィルムについて, 不変量スペクトルから架橋反応率を評価した (図 4). PDMS ブロック鎖中の CH₃ の CH 伸縮振動に帰属される 2960 cm⁻¹ 付近のピークの相対強度は UV 照射時間とともに単調減少の傾向を示したが, バラツキが大きい. なおピーク強度は, 架橋反応には関与しないジアミン(TFDB)のビフェニル部の C=C 伸縮振動に帰属されるピーク (1490 cm⁻¹) の強度で規格化した. そこで, 統計解析の一種である主成分分析 (PCA) を適用し, 反応率の精密評価を試みた. 主成分分析は, 濃度 (反応率) が不明の複数のスペクトル (ベクトル) を入力として, 元の測定スペクトル $\mathbf{s}$ をローディングベクトル $\mathbf{P}_j$ により直交分解する手法であり, 純物質 (反応物, 中間体, 生成物など) の前情報なしに成分数を抽出できる利点がある. 各スペクトルはスコア t_j を用いて(2)式のように展開される (t_j の値は測定スペクトルごとに異なる. M は試料数).

$$\mathbf{s} = \sum_{j=1}^M t_j \mathbf{P}_j \quad (2)$$

成分数は t_j の分散度 λ_j を比較することで評価できる. 分散度 λ_j が有意であれば成分濃度に寄与している一方, λ_j が小さい t_j はノイズからの寄与と判別される. なお, t_j と $\mathbf{P}_j$ は, 測定スペクトルを各行の成分とする行列 $\mathbf{A}$ から作成される正方行列 $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$ (分散-共分散行列) の固有値と固有ベクトルに対応する. 本系

では $j \geq 3$ で t_j が顕著に減衰したことから、成分数は 2 であることが判明した。すなわち、未反応の原料と生成物（架橋で生じる官能基）の 2 種類の成分から測定スペクトルが構成されると解釈できる。また、 $\mathbf{P}_1$ は一般に M 個の測定スペクトルの平均スペクトルに対応するため、 $\mathbf{P}_2$ は平均値からの逸脱に対応する。すなわち、ND の界面のみで生じる架橋反応の生成物などの成分濃度が低い場合には、 t_2 は反応率に比例すると考えられる。そこで、 t_2 を先の C=C 伸縮振動の規格化強度とともに図示すると、バラツキが少なく減衰曲線が得られ、UV 照射時間が 30 min ほどで飽和することが分かった（図 4）。したがって、架橋生成物が微量であっても PCA を適用することで反応の精密評価が可能であることが実証された。

さらに、SAXS 測定により未架橋、架橋の各フィルムの構造を評価した。製膜直後の未架橋の PAA_{bp}/PDMS フィルムは PDMS が形成する ND の長周期に由来する明確な散乱ピークを示した一方で、室温で長時間（5～21 日間）放置した PAA_{bp}/PDMS フィルムの SAXS 像では、ND 由来の散乱が消失した。興味深いことに、製膜直後に UV を 60 min 間照射した PAA_{bp}/PDMS フィルムは室温で 21 日間放置した後も ND の長周期に由来する散乱ピークを示した（図 5）。この結果は、ND を膨潤させている溶媒（CHX）が室温でも徐々に蒸散し、その結果として ND が崩壊して無秩序化する一方、光架橋した場合には形状が記憶されることを示している。架橋反応の進行を実証した ATR-FTIR の解析結果と合わせると、当初の目論見どおりに ND の界面で架橋が進行し、室温で膨潤していた ND の形状が記憶されたと考えられる。

しかしながら、室温で UV 架橋を施した PAA_{bp}/PDMS フィルムから作製した PI_{bp}/PDMS は、未架橋の PAA_{bp}/PDMS フィルムから作製した PI_{bp}/PDMS と同等の CVE を示した（図 5）。この結果は、ND の膨潤度が室温と 400°C でほとんど変わらず、室温で架橋した場合でも ND の低密度化が限定的であったことを示唆する。すなわち、製膜・イミド化を行った時間スケールでは CHX が PAA ないし PI の母相に浸透しないために、ND の膨潤度は室温における CHX の PDMS への溶解度のみで決まったと推察される。

したがって、沸点が低く PAA や PI への溶解度が有意であるものの、室温において CHX と比して PDMS をより高度に膨潤できる溶媒（例えばトリエチルアミン）を適用すれば、ND 界面の選択的架橋の効果が顕在化すると期待される。

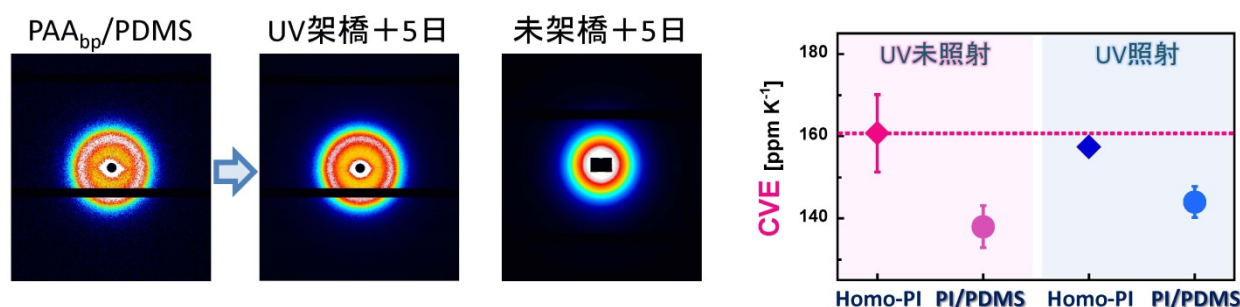


図 5（左） $W_{\text{PDMS}} = 20\text{wt}\%$ の PAA_{bp}/PDMS の SAXS 像：左から製膜直後、製膜直後に UV 照射し 5 日静置、UV を照射せずに 5 日静置した試料。UV 未照射の試料では 5 日間静置すると長周期ピークが消失する一方、UV 照射した試料では長周期が維持される。（右）製膜後に UV を照射していない（桃色）、および照射した（水色）前駆体フィルムから作製した PI/PDMS の CVE の比較。

<まとめと展望>

紫外線照射によって PDMS に含まれる CH_3 基と選択的に架橋するベンゾフェノン基を骨格に有する PAA_{bp}/PDMS ならびに PI_{bp}/PDMS の合成に成功し、さらには ATR-FTIR 解析に PCA を導入することで CH_3 基の架橋反応率を評価することに成功した。反応が飽和するまで UV を照射した PAA_{bp}/PDMS フィルムの CH_3 基の赤外吸収ピークの減衰はわずかであったため、当初の目論見どおり、架橋反応が ND の界面

近傍のみで生じたことが示唆された。また SAXS 測定から、架橋反応によって ND の形状が記憶されることを実証した。ただし、CHX を膨潤溶媒に用いた場合は ND の膨潤度の温度依存性が小さく、CVE に対する架橋の効果は限定的であることが示唆された。室温でより高い膨潤度が期待される溶媒群を適用することで架橋の効果が顕在化し、CVE の低減が見込まれる。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における空間選択的な架橋の成功例は、報告者が知る限り初めての事例であり、例えば、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。

<参考文献>

- [1] Okada, T., Ishige, R., Ando, S., *Polymer* **2018**, *146*, 386–395.
- [2] Ando, S., Harada, M., Okada, T., Ishige, R., *Polymers* **2018**, *10* (7), 761.
- [3] Yamashina, N., Isobe, T., Ando, S., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2012**, (3), 385–388.
- [4] Ishige, R., Masuda, T., Kozaki, Y., Fujiwara, E., Okada, T., Ando, S., *Macromolecules* **2017**, *50* (5), 2112.
- [5] Momoze, A., Higashihara, T., Matsuda, N., Maruyama, Y., Fujitomi, S., Ando, S., Ishige, R., *Macromolecules* **2025**, *58* (12), 5979–5989.

謝辞

本助成（2023 年度 江野科学振興財団 研究助成）を賜りましたお陰で、本研究を遂行することができました。ここにあらためて、深い感謝の意を表します。