

研究室訪問②

分子を操作する

今井研究室
有機材料工学科

「厚さ4 Åのポリイミドの超薄膜」という言葉から読者の方々は何を想像されるだろうか。一体どうやって作ったのか、材料のポリイミドとは何なのだろうか、何に使えるのだろうか…

今回、今井教授、柿本助手らの御好意で石川台3号館にある研究室を取材させていただいた。

ポリイミドの薄膜化

今までのポリイミドの薄膜というのは、薄いものでも数1000 Åであった。それらは蒸着、スピンコーティング法^(注1)等によって作られているわけだが、今回の薄膜はLB(ラングミュア・ブロッジェット)法によって作られた。この方法の詳細は後に回すが、墨流し^(注2)の原理を応

用したものだと言っておこう。

さて、グラファイトの一層当りの厚さが3.5 Åであるから有機高分子であるポリイミドで一層当りの厚さが4~4.5 Åというのは十分驚くべきことである。しかしながら、「薄い」ということは新聞にも取り上げられる程重要なことなのだろうか。

注1：レコードのように回転させた板の上から中心付近に滴を落とし、遠心力により板全面に薄く広げる方法

注2：水面に墨の滴を流し、できた模様を紙等に写し取る方法

ポリイミド薄膜の応用

従来より、ポリイミド膜はその優れた耐熱性と絶縁性から、主に電気電子材料として広く使われてきた。しかし近年の電子部品の小型化、高集積度化、高信頼性化の進展に伴って、ポリイミド膜についても超薄膜化が大いに望まれていたのである。絶縁性を生かした具体的な用途を述

べよう。例えば、図1のような集積回路での層分離としての絶縁膜である。図1のような立体構造をとることによって一層構造のものより集積度を飛躍的に上げることができる。ところが、仕切りである絶縁膜が厚くは小型化の妨げになるので超薄膜化が望まれていたわけである。ま

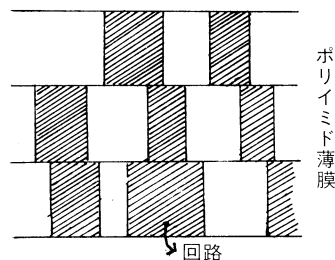


図1 回路の横断面

た薄さと耐熱性を生かしたガス分離膜としての用途も考えられている。例えば、石油等の化石燃料をクラッキングしたときに出る排ガス中からガス分離膜を通すことによって排ガス中のCOやH₂などを高温のまま回収することができるのだ。気体の温度を下げることなく回収できるのでエネルギーコストの面から非常に有利なわけである。

又、この薄膜を構成している分子はきれいに分子の向きがそろっている。この性質を利用して容易に液晶

表示板を作ることができる。図2において、黒い部分がポリイミドの配向膜である。液晶を作動させる為にはこの配向膜を構成している分子が配向して（向きがそろって）いなければならない、従来まではrubbingという難しい操作が必要だった。しかし、ポリイミド超薄膜は既に分子が配向しているのでこの操作を省くことができるのである。

このように、ポリイミド薄膜は様々な面で応用が試みられている。

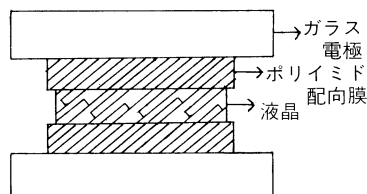


図2 液晶の断面

高分子を並べる？

先ほどLB法は墨流しの原理を応用したものだと述べたが、大きく分けて3つのステップがある。

1. 水面上にポリアミド酸アルキルアミン塩の単分子膜を作る。
2. 基板上に膜を写しとる。
3. ポリアミド酸アルキルアミン塩をポリイミドにかえる。

今回はこれら3つのステップを実にスムーズにクリアすることができ、実際今井教授自身驚かれたそう。

まず第1のステップについてだが、水面上に単分子膜を作るには界面活性剤のように、マッチ棒のような親水性の頭と疎水性の長い尾にあたる基を持っていることが必要である。ところが、ポリアミド酸には親水性のカルボキシル基は入っているのだが、疎水性の尾がないのだ。そこで長鎖アルキルアミンを入れることを考えついた。始めはエステル結合を使って入れることも考えたが、アミンならば酸と容易に反応する（混ぜ合わせるだけでよい）のでアミンを選んだ。このようにしてできたポリアミド酸アルキルアミン塩^(注3)を約1 mmol/lの希薄溶液にして、水面に展開させる。希薄溶液にするのは分子同志が重なってしまったり穴ができないようにする為で、これは重要なポイントである。図3を見

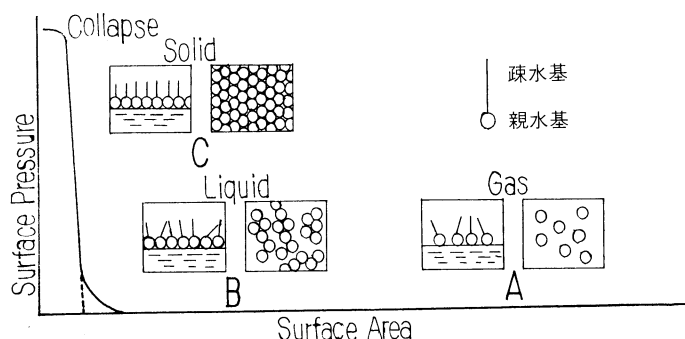


図3

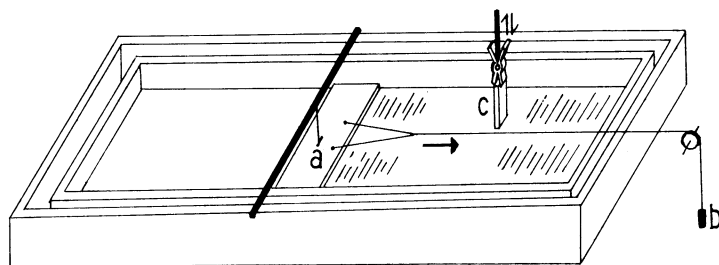


図4

注3：アミド結合—CONH—を有するポリアミド酸と第3アミンとの塩

ていただく。今ポリイミド酸塩はAのガス状態にある。そして図4のaの仕切り板におもりbをつけて仕切り板でポリイミド酸塩を寄せていくとだんだん分子間隔が狭まってBの液体状態、遂にはCの固体状態になる。このCの状態は単分子膜になった状態であり、これで第1のステップは終了である。

次に第2のステップであるが、図4のCは基板であり、材質はガラスやシリコン等である。実験室レベルではこの基板の大きさはおよそ1×2cm位だそうである。この基板を上下させることによって膜を基板に写し取ることができるのである。図5

を見ていただく。aが基板でbが仕切り板である。今回の場合は基板を上げるときのみ付着してくるが、膜によっては下げるときのみ付着したり、上げるときと下げるときの両方の場合で付着するものもあるそうだ。付着する力としては、高分子と基板間の分子間力等が挙げられる。前述したように基板の種類が限定されているのは、この分子間力の強弱によるのである。こうして基板の上げ下げを繰り返し行うことによって単分子膜を好きなだけ累積させることができる。

最後に第3のステップであるが、基板上に累積させたのはポリイミド

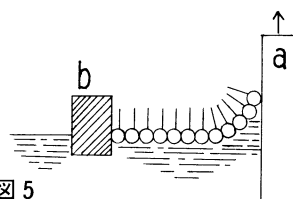


図5

酸アルキルアミン塩なので、これをポリイミドにしなくてはならない。この方法には2つあり、1つは300度に熱する方法、もう一つは無水酢酸とピリジンのベンゼン混合溶液に漬けて、化学的に処理する方法である。今回は後者を用いた。このようにして基板上にポリイミドの単分子膜、累積膜を得ることができたのである。

全ての物質を単分子膜に

今回の成果は全て思い通りになったわけではない。ポリイミド自身の耐熱性は400℃であるのに、薄膜化するとそれが200℃になってしまうのである。この理由について柿本助手は次のように話された。「ポリイミドにとってはあまり都合のよくない気持ちの悪い状態で固定されているのが熱的な不安定さの原因と思われます。本来高分子というものは、互にいからみ合っているのが安定で都合のよい状態なんです。それを無理矢理基板上にはり付けられているのですから、分子にとっては非常に居心地の悪い状態なのです」耐熱性の低下の原因究明とその改善が次の課

題といえよう。

また、今度の方法で高分子の単分子膜がつくられるのはポリイミドだけであるが、今井教授らは様々な高分子を単分子膜にできるような普遍的方法を探されているそうだ。

そもそもこの研究は、電気系の大学院生が今井研で薄膜用の有機低分子の合成をしていたときに、「ポリイミドのような高耐熱性高分子で薄膜はできないものか」という質問によって始められたといういきさつがある。専門外の人の素朴な疑問からこれ程大きい成果が上がったというのは非常に素晴らしいことだ。

ポリイミドって何だろう

ポリイミドというあまり聞き慣れない名称がたびたび出てきたがここでポリイミドの説明をしよう。1960年代にアメリカの化学会社デュポンが実用化したのが始まりで、以後最も代表的な構造は図6に示したものである。ポリイミドの優れた耐熱性

のため、様々な用途で活用されている。例えばハンダ浴に耐え得るフレキシブル^(注4)はプリント基板としてあるいは強い摩擦熱や摩擦に耐える必要がある。コピー機の歯車などの精密機械部品やジャンボジェット機767の外壁に軽量化のために使わ

れている。

では、どうしてポリイミドは耐熱性が高いのだろうか。図6を見ていただく。波線を引いた部分は環状イミド結合という結合をしている部分であるが、この部分は平面構造をとり3つのベンゼン環が結合したの

と同様な構造をなしている。ところで理想的には図7のような分子構造のものが最も剛直で熱的、機械的に優れているとされている。しかしこのような高分子は非常に合成しにくく、また可塑性がほとんどないので実用的ではない。というわけで波線部分があるために、二重線部分のエーテル結合があるにもかかわらず、全体としては高耐熱性を有することになるのだ。

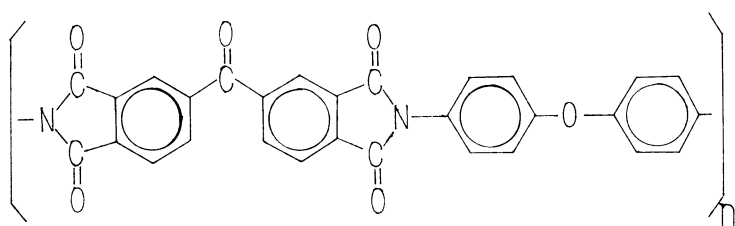


図6 ポリイミドの構造式

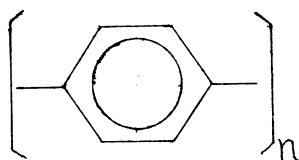


図7

溶媒可溶性を付与する

「電線の表面には必ず塗料が塗ってあって、それで絶縁性を保っているのだけれども、質の悪いものだったらうんと厚く塗ってあってもちょっと熱をかけたら亀裂が入って導通してしまうといったことが起こり得るのです。けれども例えば今のモーターを考えると、手を触れると火傷してしまうでしょう。要するにそれ位の温度でも耐え得る塗料が使われているわけです」と今井教授は話された。絶縁性と耐熱性を兼ね備えたポリイミド樹脂はもちろん塗料用樹脂としても使われてきた。しかし1つ大きな問題が残されていたのだ。それは、有機溶媒に不溶であるということである。それゆえポリイミド樹脂を塗料として使うには粉末にしなければならず大変不便であった。この度、今井研ではこの点を改善した溶媒可溶性のポリイミドの開発に成功したのである。

今回作られた新しいポリイミド樹

脂は図8に示すものである。図6と比べてみればわかるように右半分が違っている。なぜこのような構造になったのか今井教授に尋ねてみた。「高分子中にベンゼン環をたくさんぶら下げてやれば溶媒可溶性が高くなるということ。それとテトラフェニルチオフェンジアミン1(図9)をポリイミド骨格中に導入したときに、イミド結合部分(図9の波線部分)の構造さえしっかりしていれば熱的

な特性を失わないであろう。という2つの予測からこの様な構造になったわけです」実際このポリイミドの耐熱性(ガラス転移点)は320℃、分解温度は450℃であり、今までのポリイミドの耐熱性をほとんど失っていない。もちろん試行錯誤のすえにできたものとは思いますが、今までの知識の豊かさと、その知識を動員させた実行力は驚くべきものだろう。

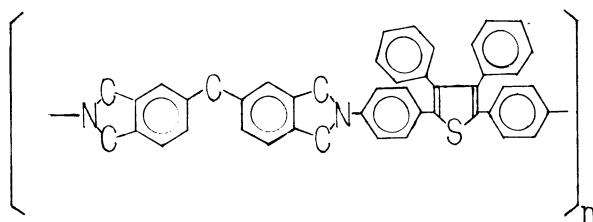


図8 ポリイミドの構造

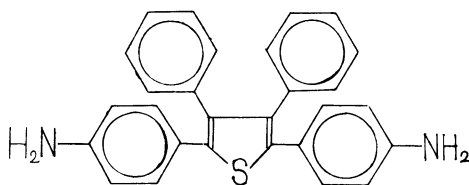


図9 テトラフェニルチオフェンジアミン

頭でっかちになるな！

ここで研究対象そのものからはなれて、合成化学の道を選ばれた動機について今井教授にお聞きした。

「役に立つ立たないに関わらず、何か自分で新しいものを作りたい。非常にささいなものでも新しいものを作り出させればそれはもう非常な喜びとなります。その積み重ねでずっとやってきていますから、思いついた高分子の反応だったらなんでもやろう、という気持ちでやってきました。ただ何でもやるといっても、やっぱり数年経てばあるストーリーができて上がるというような見通しはありましたね。淡々とした語り口ではあったが研究にかける熱意がひしひしと伝わってくるようだった。

我々学部生に関係深いものに学部4年生のときの卒業研究がある。今井研ではどんな風にして各自のテーマを決めるのだろうか。大体4年生で卒業研究を始める、あるいは修士課程に入るという段階で自分でこういうことをやりたい、という強い意志をもった学生は多くないので、研究テーマは教授が出されるそうである。卒研を進めるにあたって、今井教授は具体的に次のように述べられた。「まず与えられた研究テーマから出発してそれをどうやってこなしていくか、ということでその学生はどんどん伸びていきます。ですからある程度最初のうちは私が与える側で手足を動かしてやってくれるのは学



生の側です。ある時期になると今度は学生の方からおもしろがってどんどん仕事を展開して方向づけもどんどんやってくれるようになります。もちろん私達も一緒になってそっちに行った方がおもしろいとか、こっちの方がいいとかいろいろディスカッションする訳ですが、できるだけ学生の言っていること、やりたいことを伸ばしてあげたいいつも思っています。実は今井教授御自身も企業の研究生時代に与えられたアイデアから世界的に認められることになったポリリン酸法という新しい重縮合法^(注5)を開発されたという経緯があるので。自らの経験をも踏まえているだけに今井教授の言葉には

実感がこもっていた。

最後に学部生に対して次のようなメッセージをいただいた。

「まず好奇心を持って欲しいということと、それから実行力のある人になって欲しいということですね。頭のいいのは保証されているんだからね。本を読むだけで知識を得るということだけではなく、なんでも手足を動かしてやれる人の方が好ましいですね。頭でっかちになって欲しくないということです。これは化学者になりたい人だけでなく、研究に携わろうとする人全般に言えることだと思います」