

光・熱・電子機能性ポリマー開発のための新しい分光法とその応用

(東工大・物質応化) 安藤 慎治

連絡先: 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

Tel: 03-5734-2137、E-mail:sando@polymer.titech.ac.jp

はじめに

われわれは、ポリイミドを中心とした芳香族ポリマーに、① **光機能性** (光透過性, 屈折率・複屈折制御, 屈折率の波長分散, 熱光学係数, 蛍光・燐光発光), ② **熱機能性** (高熱伝導, 熱伝導異方性, 熱膨張率制御), ③ **電子機能性** (光電導性, 暗電流の温度依存性) を付与する「高機能エンブレ創製」に向けた研究開発を行っている. その過程においては**高分子の精密な構造・物性計測が鍵**となるが, 既存の高分子分光の手法では, 十分な構造・物性情報が得られないことも多い. そこで, 研究上の必要に応じて, 新たな高分子分光の手法を開発してきた. 本論では, 光・熱・電子用途の機能性ポリマーに焦点を絞って, これまでに開発あるいは応用してきた**高分子の構造・物性の解析手法**について概説する.

I. 遠赤外吸収スペクトルと DFT 計算によるポリイミドのコンホメーション解析 [1]

ポリイミド (PI) の固体物性は, 分子鎖の二次構造と強い相関があり, 高分子の局所的なコンホメーションの評価法として X 線回折や固体 NMR が知られるが, どちらも高結晶性試料と高価な設備が必要である. 一方, 遠赤外吸収分光法 (Far-IR) は, 低結晶性や非晶質の試料でも測定が容易であり, これまで含フッ素ポリマーの構造転移によるコンホメーション変化が観測されている[2]. しかし, 中赤外の指紋領域よりさらに低波数域であるため, スペクトルの帰属・解析は一般に複雑である. そこで, 赤外吸収スペクトルが高精度で予測可能な密度汎関数法 (DFT) を用い, PI のモデル化合物の Far-IR スペクトルと主鎖の二面角及び分子間相互作用の相関を得ることで, 非晶性高分子である PI 薄膜のコンホメーション解析を試みた. *s*BPDA 骨格を有する低分子化合物 *s*BPDA-An (Fig. 1) は, DFT での最適化構造 ($\phi=142^\circ, \omega=41^\circ$) でスペクトルを計算した場合, 実測を概ね再現するものの強度の小さなピークは再現しない (Fig. 2 中). 一方, X 線回折法より得られた *s*BPDA-An の結晶構造 ($\phi=180^\circ, \omega=61.2^\circ$) [3] での計算スペクトルは, 実測を高精度で再現する (Fig. 2 下). ここで, $\phi=0^\circ$ の計算スペクトルが同じ共平面構造の $\phi=180^\circ$ とは明確に異なっており, さらに 3 分子を並べた計算スペクトルでは, 200 cm^{-1} 以下の低波数領域も再現性が大きく改善された. この結果を *s*BPDA から合成される 3 種の PI に適用し, 他の分光法では決定が難しい ϕ の値を推定することができた. Far-IR の利点は, 低結晶性の粉末試料やフィルム状試料でも測定が容易なこと, そして温度・圧力可変のスペクトルが測定可能なことである.

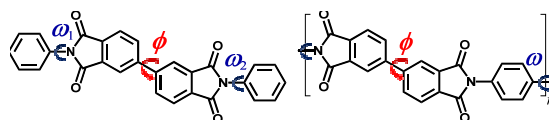


Fig. 1 Structures of model compound (*s*BP-An) and rigid-rod PI (*s*BP-PD).

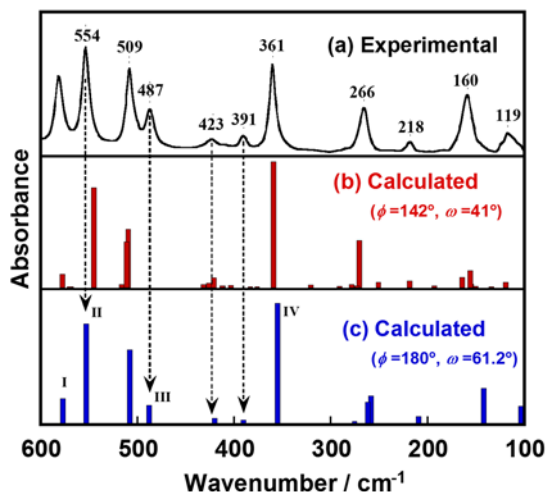


Fig. 2 Comparison of experimental and calculated Far-IR spectra of *s*BP-An.

II. 超高压下（～8 万気圧）における広角X線回折・光吸収／蛍光スペクトル [4–8]

ポリイミド (PI) の固体物性は、分子鎖の化学構造・コンホメーションのみならず分子間の凝集状態とも密接な関係がある。従って、高機能 PI 材料を開発するには分子構造と凝集状態の相関を解明することが重要である。PI 鎖の凝集状態を変化させる外部摂動として静水圧が有効であることから、われわれはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて PI に超高压（～8 GPa）を印加し、UV/Vis 吸収、蛍光、広角X線回折、顕微赤外分光を行って、その凝集状態変化と分光特性の相関を解明してきた。

超高压下での分光測定に使用する DAC 測定の概略を **Fig. 3** に示す。また、*s*BPDA/DCHM 薄膜の紫外可視／蛍光発光スペクトルの圧力依存性を **Figs. 4a, 4b** に示す。光吸収スペクトルの吸収端が圧力印加に伴ない顕著に長波長シフトしたが、これは分子鎖間距離の短縮により van der Waals 相互作用に起因する安定化効果が増大したためである。*s, a*BPDA/DCHM の圧力印加による吸収端のシフト量を比較するため、光学密度=1.0 の波長のエネルギーシフト量を **Fig. 4c** に示す。全圧力域において *s*BPDA/DCHM のシフト量は *a*BPDA/DCHM に比べ大きく、これは分子鎖間距離が小さな PI ほど同距離の短縮に伴う van der Waals 相互作用増大の効果が大きいことに起因する。また、低压域 (< 1 GPa) ではより高压域に比べシフト量が顕著に大きいことから、低压域ではおもに分子間の自由体積の圧縮を伴う大きな圧縮が生じ、一方、高压域ではおもに構造変化（結合長・結合角の短縮など）を伴う圧縮が生じたと考察した。これは高压下での広角 X 線回折でも支持されている。

400 nm 付近に観測される *s*BPDA/DCHM の主鎖由来の蛍光ピークは、圧力印加により長波長シフトを伴いながら蛍光強度が顕著に減少した。これは分子鎖間距離の短縮による濃度消光の増加に起因する。主鎖により吸収されたエネルギーは、I. 励起 LE 状態からの蛍光発光か、II. 分子鎖周辺のより安定な構造へのエネルギー移動により緩和するが、後者は Förster 機構によると考えられ、そのエネルギー移動効率は分子間距離の 6 乗に反比例する。そのため、圧力印加により分子鎖間距離が短縮することでエネルギー移動効率が増大し、無輻射失活が増大したため、蛍光強度が低下したと解釈できる。このように超高压下での光学測定により、高分子薄膜の電子状態変化を通じて機能性ポリマーの立体構造と凝集状態の相関を解明することが可能となる。

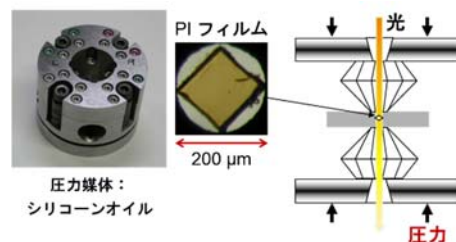


Fig. 3 Diamond anvil cell, photo of a sample, and schematic view of setup.

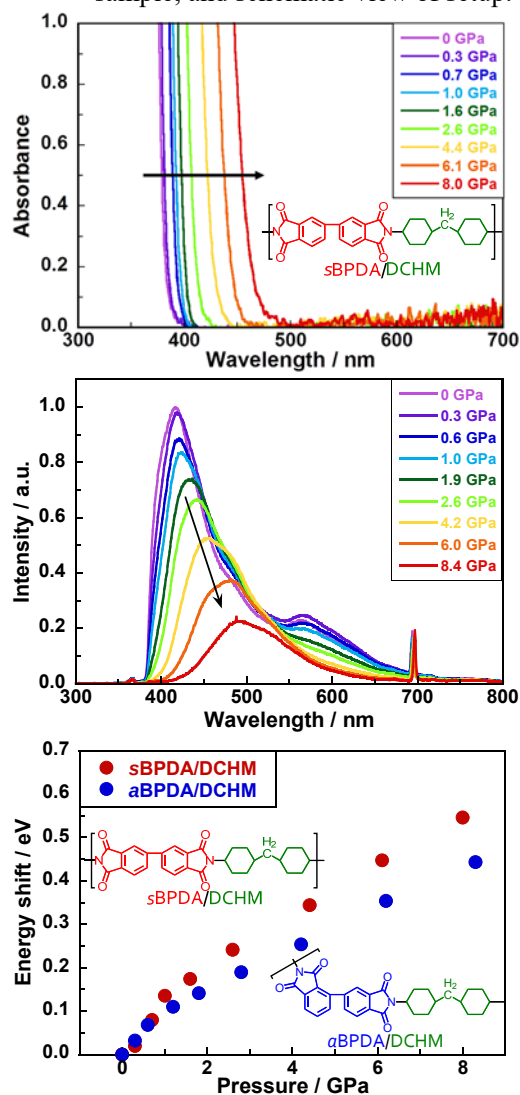


Fig. 4 Pressure-dependent (a) UV/vis absorption and (b) fluorescent spectra of *s*BPDA/DCHM PI film, and the pressure dependence of absorption edge for *s*BPDA/DCHM and *a*BPDA/DCHM PI films.

III. 近赤外域光干渉スペクトル解析によるポリイミド薄膜の体積膨張率測定 [9–11]

近年、フレキシブル基板 (FPC) や有機 LED 用基板として耐熱透明ポリマー材料の開発が活発化しており、高分子材料の異方的な熱膨張制御が大きな課題となっている。従来、PI の分子構造と面内方向熱膨張係数 ($CTE_{//}$) との関係は報告されているが、面外方向熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) に関する報告は少なく、分子構造との系統的な関係は解明されていない。

PI 薄膜がほぼ透明である近赤外域の透過干渉スペクトルは、温度変化に伴う屈折率・膜厚の変化によって低波数側へ移動する (Fig. 5)。ここで、試料の屈折率 n_f 、膜厚 d は、スペクトルの山と谷の透過率差 ΔT 、山と山の波数差 $\Delta \nu$ と下式の関係にある。

$$n_f = \frac{1 + \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - \Delta T}}{1 + \sqrt{1 - \Delta T}}}}{1 - \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - \Delta T}}{1 + \sqrt{1 - \Delta T}}}} \quad d = \frac{1}{4n_f\Delta\nu}$$

われわれは各種の PI 薄膜の熱機械分析(TMA)から $CTE_{//}$ を、また温度可変近赤外スペクトル測定から $CTE_{\perp}$ と面内熱光学係数 (dn_f/dT) を測定し、体積膨張係数 (CVE) を算出して分子構造との関係を考察してきた。

5 種の PI 薄膜の (a) 面内方向、(b) 膜厚方向の熱膨張挙動を Fig. 6 に示す。ここで、sBPDA/CHDA、CPDA/PPD、CPDA/MPD は無色透明、sBPDA/PPD、sBPDA/MPD は黄色の薄膜である。sBPDA/PPD と sBPDA/CHDA 薄膜は他の PI に比べ $CTE_{//}$ が小さいが、これらは半結晶性 PI と報告されており、スピコート時に形成された分子鎖の面内配向がイミド化後も保持されるため、分子鎖が強く面内配向する。一方、他の PI は $CTE_{//}$ と $CTE_{\perp}$ が同等であり、ほぼ等方的な分子鎖配向を示す。sBPDA/CHDA 薄膜はジアミン部がフェニル基である sBPDA/PPD 薄膜に比べて 3.4 % 大きな CVE を示す一方、可視域の吸収端波長 (λ_{abs}) は約 30 nm 短波長シフトした。また CPDA/MPD 薄膜は、全芳香族 PI である PMDA/MPD 薄膜に比べて 5.8 % 大きな CVE を示す一方、 λ_{abs} は約 120 nm 短波長シフトし、透明性が大幅に向上した。内部回転が抑制された脂環式 PI は透明性に優れるだけでなく、全芳香族 PI と同程度の CVE を示すことから、透明 FPC 基板や有機 LED 基板に好適である。また、上記の計測方法は、二重コア光ファイバを使用することで反射光学系にも適用することができ、Si 基板上に形成されたポリマー薄膜の $CTE_{\perp}$ も簡易に測定可能である。

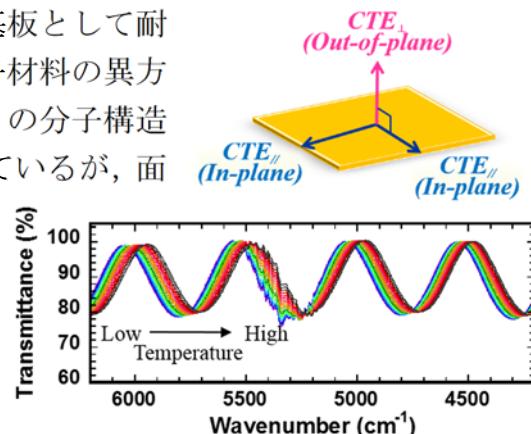


Fig. 5 Optical transmission spectrum of a PI film (10 μm -thick) in the near-infrared region.

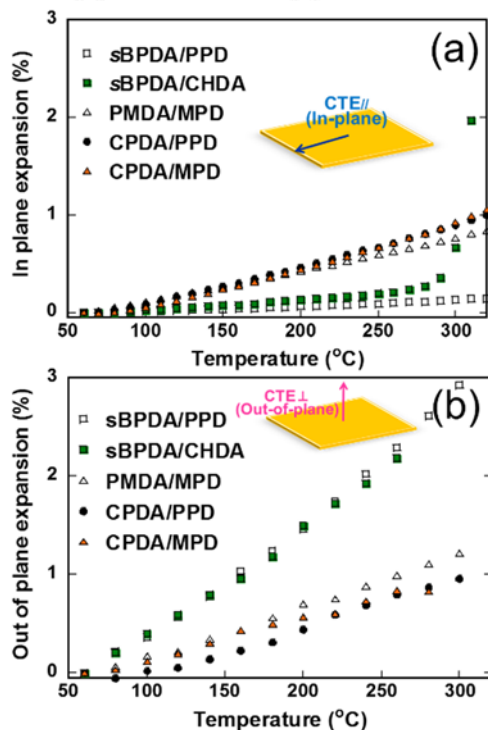
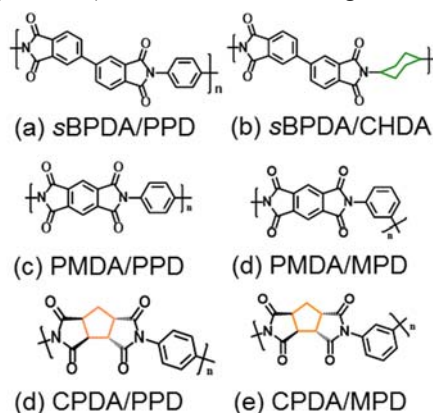


Fig. 6 (a) In-plane and (b) out-of-plane thermal expansion behaviors of the PIs

IV. 偏光多角入射分解赤外分光法(p-MAIRS)による高分子薄膜の3次元配向評価 [12]

脂環式酸二無水物から合成される半芳香族ポリイミド (PI) は、透明性や耐熱性、機械強度などの特性から液晶ディスプレイの配向膜 (膜厚<100 nm) として利用されている。PI 薄膜中における PI 分子鎖の三次元的な配向状態を評価する分析法として、偏光赤外(IR)法、ATR-IR 法、反射吸収(RAS)-IR 法が知られているが、ATR-IR 法は全反射時のエバネッセント波を利用するためその侵入深さよりも薄い膜 (<1 μm) には適用困難であり、また RAS 法は p 偏光でのみ観測可能なため三次元の配向解析には不向きである。われわれは膜厚 50~250 nm の高分子薄膜の三次元的な配向状態を簡易かつ定量的に評価する手法として、偏光多角入射分解フーリエ変換赤外分光法 (pMAIRS) [13]を用い、イミド環および PI 主鎖の配向状態の精密評価を試みた。pMAIRS 法は両面研磨 Si 基板上に形成した高分子薄膜に p 偏光を入射し、その入射角を変化させた複数のスペクトルに演算を施すことにより、面内と面外のスペクトルに分割する分光法である(Fig. 7)。

Fig. 8 に CBDA-BAAB PI の IP, OP スペクトルを示す。イミド環 C=O の非対称伸縮 (1715 cm^{-1}) , C-N 伸縮 (1380 cm^{-1}) のピークが観測され、これらの振動モードはそれぞれイミド環平面と PI 分子鎖方向に平行な振動の遷移モーメントを持つことから、これらのピーク強度比より配向係数 $P = (I_{\text{OP}} - I_{\text{IP}}) / (2I_{\text{IP}} + I_{\text{OP}})$ が算出できる。屈曲性の連結基を有する CBDA-DDM, CBDA-ODA では熱処理温度の上昇により $|P_c|$ 値が減少し、主鎖の面内配向性が低下する一方、構造の直線性が高い CBDA-ETDA, CBDA-BAAB では、熱処理温度の上昇により $|P_c|$ 値が増大し、面内配向性が向上した。前者は後者に比べガラス転移温度 (T_g) が低く、熱イミド化温度 (300°C) が T_g 近傍であるため配向緩和により $|P_c|$ 値が低下し、一方 T_g が相対的に高い直線性 PI では、イミド化の進行とともに基板/薄膜間での引張応力により分子配向が昂進し、 $|P_c|$ 値が増大したと考えられる。

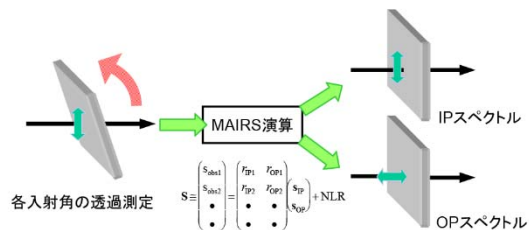


Fig. 7 Concept of MAIRS spectroscopy and dissolution to out-of-plane (OP) and in-plane (IP) absorption spectra.

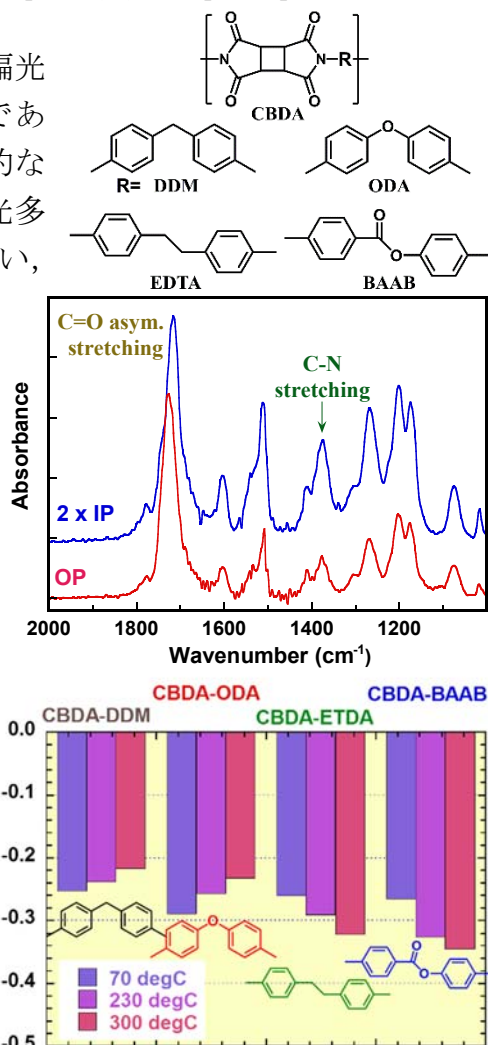


Fig. 8 Structures of PIs, pMAIRS spectra of a CBDA-BAAB film, and curing temp. dependence of P_c (orientation function of PI main chain) for the PI thin films.

[文 献] [1] T. Okada, S. Ando, *Polymer*, **86**, 83 (2016). [2] K. Tashiro, et al, *Polymer*, **32**, 1017 (1991). [3] K. Okuyama, et al, *Acta Cryst.* **C55**, 424 (1999). [4] K. Takizawa et al, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010). [5] *ibid.* **43**, 3594 (2010). [6] *ibid.* **44**, 349 (2011). [7] *ibid.* **45**, 4764 (2012). [8] *ibid.* **47**, 3951 (2014). [9] S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada, R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017). [10] 溝呂木・安藤・岡田, "ポリイミド最近の進歩", **2013**, 143, [11] *ibid.* **2015**, 91. [12] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, 1700370 (2017). [13] T. Hasegawa, *Anal. Chem.*, **78**, 1739 (2006).