

# 温度可変 FT-IR を用いた結晶性ポリイミドのコンホメーション解析

東工大院理工 ○増田 俊明・岡田 朋大・安藤 慎治

## [要旨]

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (*s*BPDA) から合成される高結晶性ポリイミド(PI) で生じる温度変化に伴う局所的なコンホメーション変化の解明を目的として、イミドモデル化合物の実測の赤外吸収(IR)スペクトルの温度変化を密度汎関数 (DFT) 法による計算スペクトルと比較した。イミド化合物には、遠赤外(Far-IR)の領域にビフェニルの二面角 ( $\phi$ ) およびイミド環-ベンゼン環の二面角 ( $\omega$ ) に波数が敏感な吸収ピークが存在する。温度変化にともなう実測のFar-IRスペクトルの変化と、DFT法により計算した上記の吸収ピークの二面角変化に伴うシフトとの比較から、PIの*s*BPDA部の $\phi$ の平均値が温度上昇にともない共平面構造 ( $\phi=180^\circ$ )からねじれた構造 ( $\phi=170^\circ$ )へ変化することが示された。

## [緒言]

PI 薄膜は高い耐熱性や絶縁性、機械特性などを有するため半導体素子の絶縁膜や保護膜、人工衛星の熱制御フィルムなどに広く用いられている。PI は一般に、基材に用いられるシリコン・銅・アルミなどの無機・金属材料と比較して大きな面内の線熱膨張係数 (CTE) を持つため、回路や部品、ラミネート材の温度上昇にともないこの CTE の差により熱応力が生じることが問題となっている。従来、分子鎖を薄膜の面内方向に配向させることで面内 CTE を抑制した材料が開発されているが、それらは一方、面外方向に大きな CTE を有するため[1]、層間を結ぶ縦配線に大きな熱応力が生じるという新たな問題が生じる。これらを根本的に解決するには、より小さな体積膨張係数 (CVE)をもつ PI の開発が必須である。

高分子の体積は、分子固有の占有体積と分子間に存在する自由体積から構成され、後者は分子運動の活発化に伴って顕著に増大する。高分子の結晶部は非晶部に比べて自由体積の分率が小さいため、結晶化度の高い高分子が小さな CVE を示すことが報告されている[2]。PI 薄膜は一般に結晶化度が低いが、Kimura ら[3][4]や Nagata ら[5]、により高結晶性 PI 粉末の合成が報告されている。われわれはこれまで、全芳香族 PI の高結晶性粉末の温度可変(VT)広角 X 線回折(WAXD)測定を行い、メチル基などのかさ高い置換基を有する PI や主鎖に *p*-ターフェニレン結合を有する PI は、主鎖に *p*-フェニレン結合を有する PI と比較して高い CVE を示すことを報告した[6]。また、Fig. 1a に示す結晶性 PI の VT 遠赤外線吸収(Far-IR)スペクトルで観測されるピークを、密度汎関数(DFT)法に基づいて帰属することで、PI の分子運動性の増大に伴うビフェニル部分の二面角の変化を解析した[7]。本研究では、Fig. 1b, c に示す 2 種の結晶性 PI について、VT-Far-IR スペクトルを測定し、そのスペクトル変化を DFT 法計算に基づき解析し、主鎖への *p*-ターフェニレン結合の導入、および側鎖へのメチル基の導入がビフェニル部分の温度変化による二面角の変化へ及ぼす影響を評価した。

## [実験]

熱イミド化反応法[5]により、Fig.1に示す2種のPI (*s*BPDA-DMDB, *s*BPDA-DATP) の高結晶性粉末を調製した。まず前駆体であるポリアミド酸(PAA)の5 wt%溶液を窒素雰囲気下で合成した。溶媒として高沸点(bp: 200°C)を有する*N*-methyl-2-(*c*)pyrrolidinone (NMP)を用いた。このPAA溶液を1~2日間攪拌し、十分に重合を進行させた後、窒素雰囲気下200~210°Cで還流した。粉末析出後も2~4h還流を続け、熱時ろ過によりPI粉末を回収した。PI粉末はろ過時にNMPおよび蒸留水で交互に数回洗浄し、その後、真空乾燥(100°C, 1 h) および窒素雰囲気下での加熱処理(200°C, 400°C, 各1 h)を行った。

VT-Far-IRスペクトルは、日本分光製 FT/IR-6100型フーリエ変換赤外分光光度計にMettler社製のサーモシステム(FP90制御ユニット、FP82HTホットステージ)を組み込み、脱気下280°C~40°Cの降温過程において40°C毎に測定した。測定波数域は650~80 cm<sup>-1</sup>, 分解能2 cm<sup>-1</sup>, 積算回数150回である。試料はPI粉末をCsIと混合、希釈したのち、ペレット状に押し固めてホットステージに固定した。また参照試料としてCsI粉末のみの測定を行った。

DFT法による振動子計算には、東工大情報総合処理センターTSUBAME2.5、ソフトウェアとしてGaussian-09W、汎関数としてB3LYP、基底関数として6-311(2d,p)を用いた。DFT法に基づく計算スペクトルは、自作のプログラムを使用しピーク波数に経験因子である0.98を乗じ、かつ半値幅4 cm<sup>-1</sup>のローレンツ関数を重ね合わせることで作成した。

## [結果と考察]

### 1. 二面角変化にともなうFar-IRスペクトル変化の予測

まず、Fig. 2に示すモデル化合物のDFT計算を行い、PIのFar-IRスペクトル変化を考察した。DFT計算から得られる最適化構造はビフェニルの二面角 $\phi=140^\circ$ 、イミド環とベンゼン環の二面角 $\omega=40^\circ$ であるが、同化合物の結晶構造

は、X線構造解析から $\phi=180^\circ$ 、 $\omega=61^\circ$ と報告されている[8]。また、PI薄膜についてもFar-IRスペクトルとDFT計算スペクトルとの対比から、われわれは $\phi$ が共平面構造( $\phi=180^\circ$ )となることを報告している[6]。モデル化合物の二面角を変化させDFT法で計算したIRスペクトル(Fig. 4,5)によると、~550 cm<sup>-1</sup>および~350 cm<sup>-1</sup>に観測されるピークA, Bはそれぞれ二面角 $\phi$ ,  $\omega$ の変化により波数が移動するコンホメーション依存のピークである。Fig.

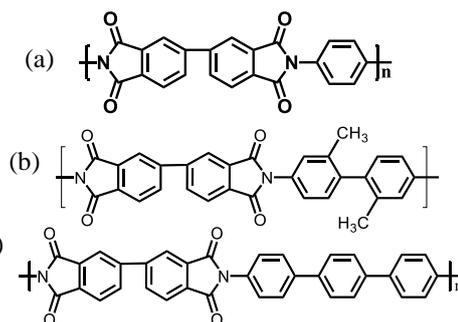


Fig.1 Structures of (a) *s*BPDA-PPD, (b) *s*BPDA-DMDB, and (c) *s*BPDA-DATP.

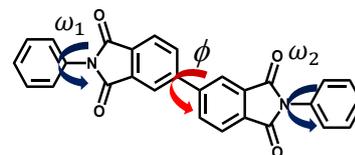


Fig.2 Structure of an imide model compound.

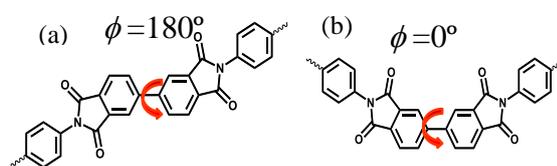


Fig. 3 Conformations at (a)  $\phi=180^\circ$  and (b)  $\phi=0^\circ$ .

4に示すように二面角 $\phi$ が減少、すなわちビフェニル構造が共平面からねじれた構造へ変化するとピークAは低波数側へシフトする。また、Fig. 5に示すように二面角 $\omega$ が増大しよりねじれた構造へ変化すると、ピークBは低波数側へシフトする。これらのピークの振動構造をFig. 6に示す。いずれのピークもイミドの基本骨格に特徴的な振動であるため、実際のイミド化合物やポリイミドにおいてもこれらの振動構造に由来する吸収が観測されると予測される。そこで、これら2つのピークに注目し温度上昇によるピークシフトを観測することで、PIのコンホメーション変化の推定を試みた。

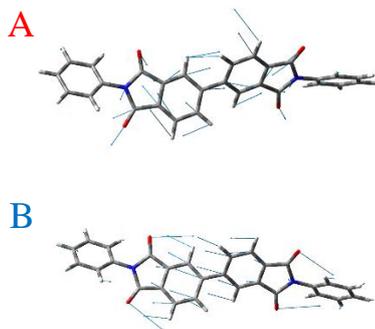


Fig. 6 Oscillatory structure of peak A and peak B

## 2. Far-IR測定によるコンホメーション解析

sBPDA-DMDB, sBPDA-DATPの実測VT-Far-IRスペクトルをFig.7, Fig.8に示す。どちらのスペクトルにも555, 350  $\text{cm}^{-1}$ 付近に前述のピークA, Bが観測される。このとき、sBPDA-DMDB, sBPDA-DATPのピークAの波数が、 $\phi=180^\circ$ の計算スペクトルにおける554  $\text{cm}^{-1}$ とよく一致していることから、2つのPIのビフェニル構造は共平面に近いと考えられる。ピークAは、40°Cから280°Cまでの昇温にともない2~3  $\text{cm}^{-1}$ の低波数シフトを示した。計算スペクトルとの対比から、これらのPIでは高温域で運動性が増大し、単一分子での最適化構造により近いコンホメーションの割合が増加して、平均の二面角が減

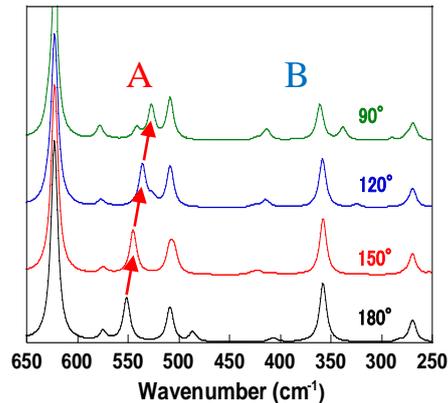


Fig. 4 Calculated spectra of an imide model with varying the dihedral angle  $\phi$

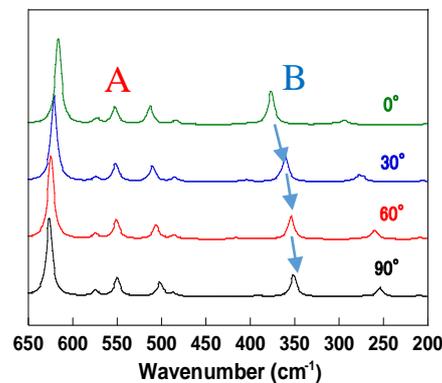


Fig. 5 Calculated spectra of an imide model with varying dihedral angle  $\omega$ .

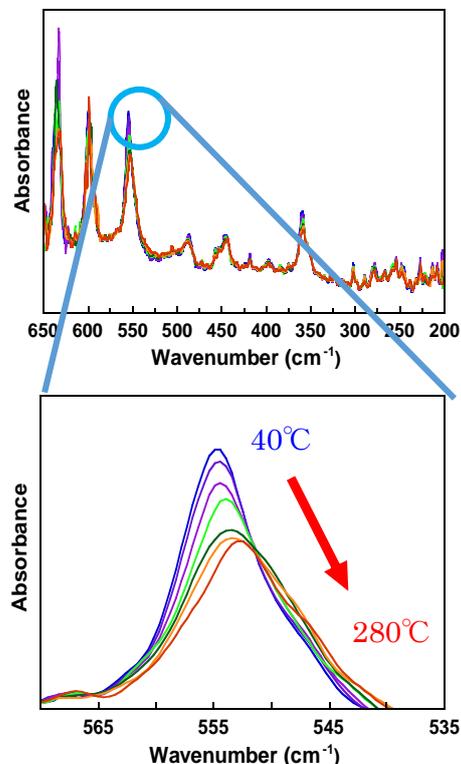


Fig. 7 VT-FT-IR spectra of crystalline powder of sBPDA-DMDB.

少する方向に変化したと考えられる。このとき計算スペクトルにおいては $\phi$ が $180^\circ$ から $170^\circ$ に変化する際の低波数シフトが約  $2\text{ cm}^{-1}$ であることから、いずれのPIも $280^\circ\text{C}$ までの昇温によって二面角 $\phi$ の平均値に約 $10^\circ$ のねじれが生じたと考えられる。すでに報告したsBPDA-PPDと昇温による二面角の変化が同程度であることから、ジアミン部への置換基 ( $-\text{CH}_3$ ) やp-ターフェニレン結合の導入の影響は現れていない。

一方、ピークBでは昇温による明確な波数シフトが観測されなかったことから、昇温によって二面角 $\omega$ の平均値には顕著な変化を現れないと考えられる。また、昇温にともなってピークA, Bの強度が減少したが、これは分子振動の活発化によりコンホメーション分布が広くなり、結果としてピークが幅広化したためと考えられる。

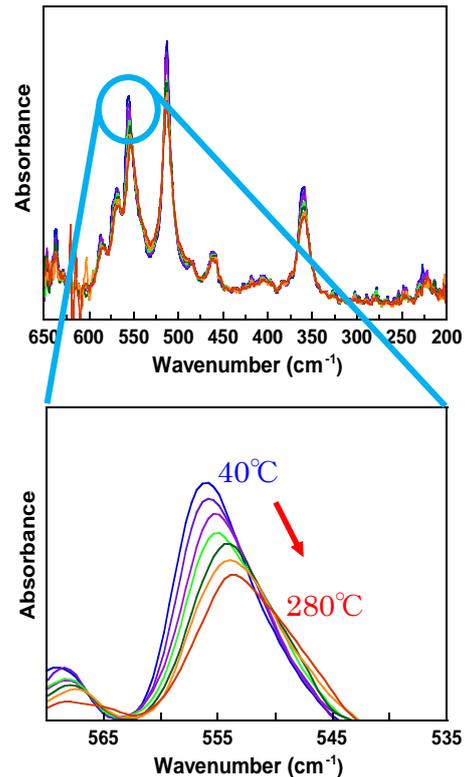


Fig. 8 VT-FT-IR spectra of crystalline powder of sBPDA-DATP.

#### [まとめ]

剛直構造を有する2種の高結晶性PI (sBPDA-DMDB、sBPDA-DATP) の粉末試料についてVT-Far-IRスペクトルを測定し、DFT法による計算スペクトルの二面角依存性との対比により、高温域におけるPIのコンホメーションを解析した。sBPDAのビフェニル部二面角 $\phi$ に敏感なピークA ( $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ ) は $40^\circ\text{C}$ から $280^\circ\text{C}$ への温度上昇にともない低波数シフトを示したことから、ビフェニル部の平均の二面角が共平面構造( $\phi=180^\circ$ )から約 $10^\circ$ ねじれた構造へ変化したと考察した。一方、主鎖へのp-ターフェニレン結合の導入やメチル基側鎖の導入は、昇温に伴うビフェニル部の二面角変化に大きな影響を及ぼさず、またイミド環-ベンゼン環の二面角 ( $\omega$ )も昇温に伴って顕著な変化を示さないと考えられる。

#### [参考文献]

- [1] M.Ree, K.-J. Chen, D. P. Kirby *J. Appl. Phys.*, **72** (1992). [2] 扇澤敏明, “透明プラスチックの最前線”, (高分子学会編, 2006). [3] K.Wakabayashi, S.Kohama, S.Yamazaki, and K.Kimura, *Polymer*, **48** (2007). [4] K.Wakabayashi, T.Uchida, S.Yamazaki and K.Kimura, *Polymer*, **52** (2011). [5] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, *高分子論文集*, **53**(1), 63-69 (1996). [6] 小崎由紀子, 谷本瑞香, 安藤慎治, *高分子論文集*, **62**(1), 841, (2013). [7] 岡田朋大, 安藤慎治, *高分子論文集*, **62**(1), 842 (2013). [8] K. Okuyama, I. Rozhanskii, K. Goto, *Acta Cryst.* **C55**, 424 (1999).