

光学ポリマーの物性予測と高屈折率ポリイミド光学材料の開発

安藤 慎治*・劉 金剛*・上田 充*

1. はじめに

デジタルカメラや携帯電話用カメラなどに使用される CCD や CMOS イメージセンサー (IS) は、高画素化や小型化に対応して画素ピッチの縮小や薄型化が進んでおり、集光効率の向上のために内部レンズ構造 (図 1) や導波路構造が取り入れられつつある¹⁾。IS の表面被覆と集光 (レンズ) 機能を有する光学ポリマーを設計する際には、可視域での透明性と高い屈折率 ($n > 1.8$) に加え、ハンダ・リフローに耐える熱的安定性と低い複屈折 (Δn) が要求される。また、屈折率の波長依存性が小さいこと (低波長分散) や、物性が数年に亘って不変であることも重要となる。従来の高屈折ポリマー、例えば硫黄含有エポキシやアクリル樹脂、ポリウレタンなどは、光学特性は優れるものの熱的安定性や長期安定性の点から上記用途に最適とは言えない。

一方、耐熱性ポリマーとして知られる全芳香族ポリイミド (PI) は、熱安定性、環境安定性、機械的特性、誘電特性等においてバランスの良い特性を有しており²⁾、しかもイミド環の分極率が高いことから高屈折のポリマーとして期待され、最近 IS 向けの上市も始まっている。高屈折の点では、例えば 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) とビス (4-アミノフェニル) ジスルフィドから合成される PI が波長: $\lambda = 1324 \text{ nm}$ において $n = 1.698$, $\Delta n = 0.090$ を示すことが報告されている³⁾。しかし、全芳香族 PI は電子供与性のジアミン部分と電子受容性の酸二無水物部分の繰り返し構造からなるため、分子内および分子間で電荷移動 (CT) 相互作用が生じ、その結果、薄黄色～褐色に着色し可視光域 ($\lambda = 400 \sim 800 \text{ nm}$) での光透過性が低いことから、一般に光学用途には適さない⁴⁾。

PI の着色を低減する検討として、電気陰性度が高く分子間相互作用を低減させるフッ素 (F) を含有する置換基 ($-\text{CF}_3$ や $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ など) の導入あるいは脂環構造の導入などが検討されてきた。特に含フッ素 PI を光学材料として用いる研究には 20 年以上の歴史があり、近年は光導波路や集積光部品としての適用が広がりつつある⁵⁾。F の導

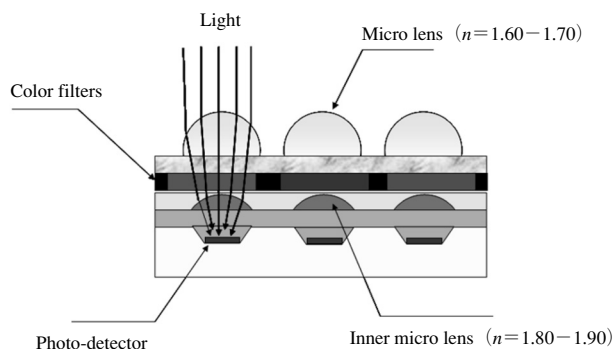


図1 CMOSイメージセンサー上に作製された微小レンズ群の模式図

入はおもに CT 相互作用の低減を狙いとしているが、分極率も同時に低下するため屈折率は低下してしまう。一方、芳香族環のパラ結合をメタ結合に交換して、自由体積を増加させることも着色低減に有効とされているが、これも分極率をわずかに低下させる。従って、PI が有する優れた特性を減ずることなしに、透明性を改善し屈折率を向上させる新規光学材料の開発は挑戦的な課題と言える。

最近のナノ材料科学の進展にともない有機・無機ハイブリッド、すなわち有機ポリマーのマトリックス中に TiO_2 (アナターゼ: $n = 2.45$, ルチル: 2.70), ZrO_2 (2.10), 非晶質シリコン (4.23), PbS (4.20), ZnS (2.36) などの無機ナノ粒子を均一分散させる手法が、高屈折ポリマーの新しい調製法として注目されている⁶⁾。ナノ粒子の粒径が透過光波長の $1/10 (\sim 40 \text{ nm})$ 以下で、かつ均一分散している場合にはナノハイブリッド膜は透明となる。ここで、屈折率増加にはナノ粒子の体積分率を増やす必要があるが、高屈折の無機物は比重が大きく、また有機ポリマーとの親和性が低いいため凝集構造を作る傾向が強い。従って、ナノ粒子を過剰に導入すると、凝集体の散乱により光学損失が増加し、またポリマーの成形加工性を損ねてしまう。結果として、ナノ粒子の表面修飾技術や均一分散のための特殊な混合技術が必要となり、従来の光学ポリマー設計とは異なる領域での研究開発やノウハウの蓄積が必須となる⁷⁾。

われわれはこれまで、光学材料の光吸収と屈折率の波長依存性 (波長分散) を予測するために、密度汎関数法 (DFT) により有機化合物の光吸収スペクトルと分子分極率の波長分散を定量的に予測する方法の構築を試み⁸⁾、その知見を

* Ando, Shinji/Liu, Jin-gang/Ueda, Mitsuru
東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻/有機・高分子物質専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)
2008.1.20 受理

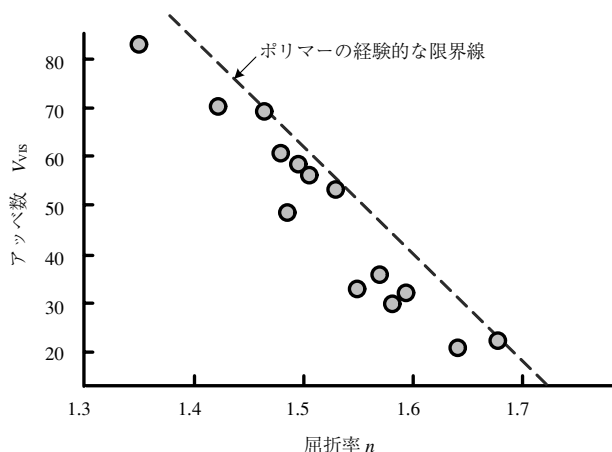


図2 既存の光学ポリマーにおける屈折率とアッペ数の関係

基に種々のPI系光学材料を開発してきた^{9)~13)}。ここで、DFTとはHohenberg-Kohnの定理をもとにした非経験的電子状態計算法のひとつであり、電子相関の効果を容易に反映させることができるため、現在の電子状態計算法の主流となっている¹⁴⁾。加えて、最近では、光学ポリマーが近赤外域(NIR)の光通信波長帯($\lambda=0.8\text{--}1.6\text{ }\mu\text{m}$)においても使用されることから、NIR域を含めた屈折率や波長分散に関する知見が重要となっている。本論では、光学ポリマーの物性予測手法について述べるとともに、高屈折・低波長分散を示す新規の含硫黄ポリイミドの分子設計と光学特性について解説する。

2. 有機化合物・光学ポリマーの物性予測

波長 λ における透明物質の屈折率(n_λ)はLorentz-Lorenz(L-L)式：(1)で

$$\frac{n_\lambda^2 - 1}{n_\lambda^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\alpha_\lambda}{V_{dw}} \quad (1)$$

記述され、この式の左辺が n_λ に対して単調増加であることから、屈折率を上げるにはvan der Waals体積(V_{dw})を分子容(V_m)で除した凝集係数(K_p)を上げるか、または分子分極率(α_λ)を V_{dw} で除した α_λ/V_{dw} を上げることが有効である¹⁵⁾。 K_p を上げるには分子容または自由体積の低減が、また α_λ/V_{dw} を上げるには硫黄(S)や重ハロゲン(Br, I)、三重結合や π 共役構造の導入が有効である。一方、波長分散を低減するためには、分極率の波長依存性($d\alpha_\lambda/d\lambda$)を小さくする必要があるが、透明物質の光吸収と屈折率はKramers-Kronig式によって強く関連しており、実際には近紫外域～紫青色領域で高い透明性を有する材料が、低い波長分散すなわち高いアッペ数(v_{vis} ：(2)式、下付きは測定波長：nm)を与える。

$$v_{vis} = \frac{n_{589} - 1}{n_{486} - n_{656}} \quad (2)$$

つまり、屈折率制御あるいは波長分散制御には、まず紫外域の光吸収ピークの制御が鍵となる。ここで、光学ポリマーにおける n と v_{vis} の関係には経験的な限界線が知られており(図2)、これを超える樹脂はチオウレタン系やエピ

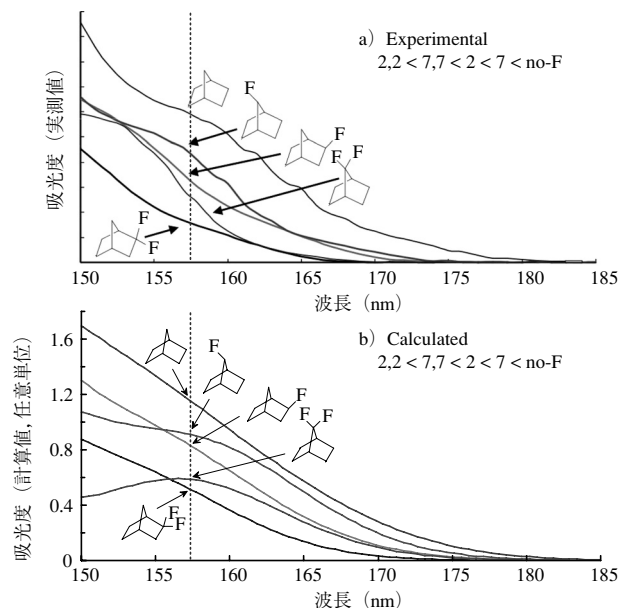


図3 真空紫外域におけるフッ素化ノルボルネン類の光吸収スペクトル比較(a)実測、(b)計算⁸⁾

スルフィド系などわずかしき報告されていない。しかし、無機ガラスには限界線が見られないことから、光学ポリマーでも限界線を超える新たな分子設計の構築が期待される。

われわれは大きな基底関数系¹⁴⁾を用いた時間依存の密度汎関数法(TD-DFT)計算が、真空紫外域($\lambda=140\text{--}200\text{ nm}$)で観測される有機化合物の光吸収スペクトルを高精度で再現することを見いだし^{8a)}、フォトレジストの基盤材料として有望視されているノルボルネン類、アダマンタン類、ラクトン類とそれらのフッ素化物の光吸収スペクトルを予測した^{8b)}。実測と計算のスペクトル比較の一例を図3に示す。F含量の増加とともに157 nmでの吸光度は低下するが、置換位置によってもその効果は異なり、2,2-置換物が最も高透過性である。DFT計算がFの置換基効果を正確に再現していることから、他の有機化合物やポリマーの α_λ に対しても高い計算精度を示すと推定できる。

DFTにおける汎関数¹⁴⁾としてB3LYPを用い、6-311G(d)基底で構造を最適化した10種の化合物に対して基底関数系を変化させ、実測値との整合性を検証したところ、6-311++G(d,p)基底が十分な予測精度を与え、しかも関数系をそれ以上大きくしても有意差が見られないことを確認した¹⁶⁾。そこで、代表的な光学ポリマーであるアクリル樹脂(PMMA)、ポリスチレン(PSt)、ポリカーボネート(PC)を例に、 n_λ の実測値(●)と計算値(○)の比較を図4に示す。 n_λ の計算値はポリマーの密度に敏感であり、実測値よりも高めに算出されるが、DFT計算は屈折率分散の形状とアッペ数をよく再現している。そこで、化学便覧¹⁷⁾に記載されている101種の化合物に対して、密度(実測値)と分子量、 $\lambda=486, 589, 656\text{ nm}$ での分極率(α_λ)の計算値からL-L式を用いて屈折率(n_{cal})とアッペ数(v_{vis})を求め、実測値と比較した。図5に波長589 nmでの屈折率の計算値と実測値の関係を示す。高 n 化合物についてはやや過大に、また低 n 化合物についてはやや過小に評価する傾向があるが、含臭素(Br)化合物を除けばDFT計

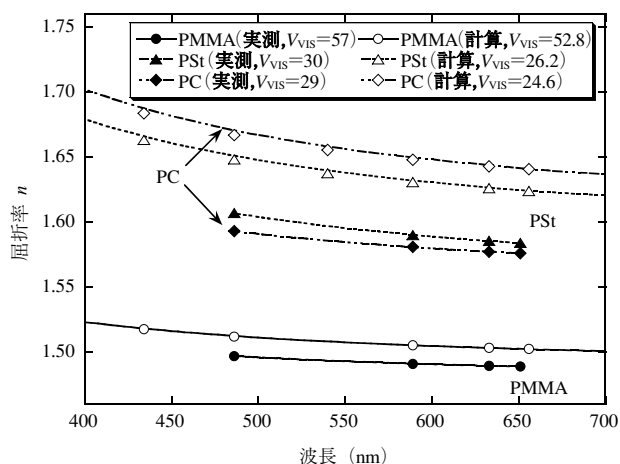


図4 PMMA, ポリスチレン (PSt), ポリカーボネート (PC) の屈折率分散：実測と計算の比較

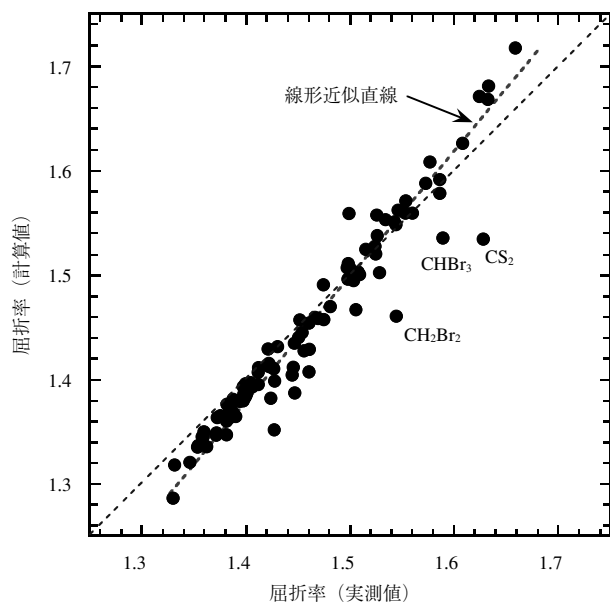


図5 低分子化合物 101 種の波長 589 nm における屈折率：実測値と計算値の比較¹⁶⁾

算による n_d の再現性はかなり高い。ここで Br を含む化合物については、6-311++G(d, p) 基底の代わりに MidX 基底を用いたことが不一致の原因と考えられる。図5は L-L 式に密度の実測値を用いた場合であるが、密度が不明の場合 (K_p = 一定を仮定) は屈折率の再現性がやや低下する。図6に n_{cal} と v_{vis} (計算値) の関係を示す。実測値と同様、高 n 化合物ほどアッペ数が小さくなる傾向が見られるが、有機物の限界線に近い化合物も見いだせる。DFT 計算は、等方的な分極率だけでなく分極率テンソルの主値も高精度で再現できることから¹⁸⁾、新規ポリマーの n_{cal} における誤差は、おもに密度の見積もり誤差に起因する。ポリマーの密度予測には、経験的な方法が知られているものの一般に困難である。しかし、図7に示すように v_{vis} の実測値と計算値は高い相関にあり、このことは高 n ・高 v_{vis} を示す新規光学ポリマーの探索・分子設計に DFT 法が有効であることを示している。

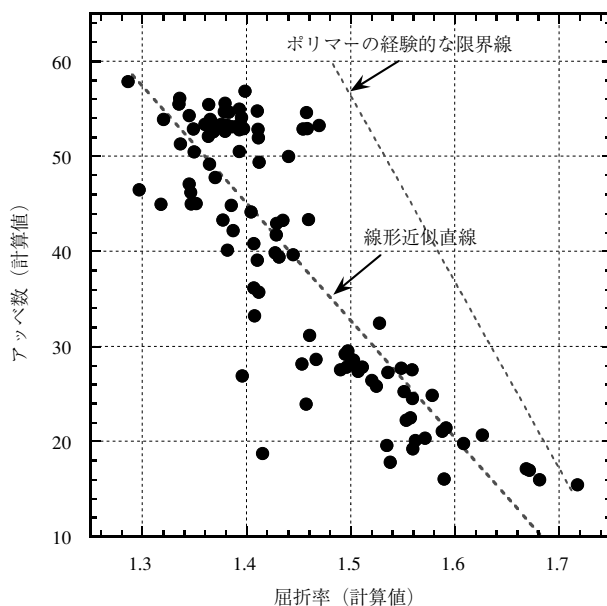


図6 低分子化合物の波長 589 nm における屈折率 (計算値) とアッペ数 (計算値) の相関

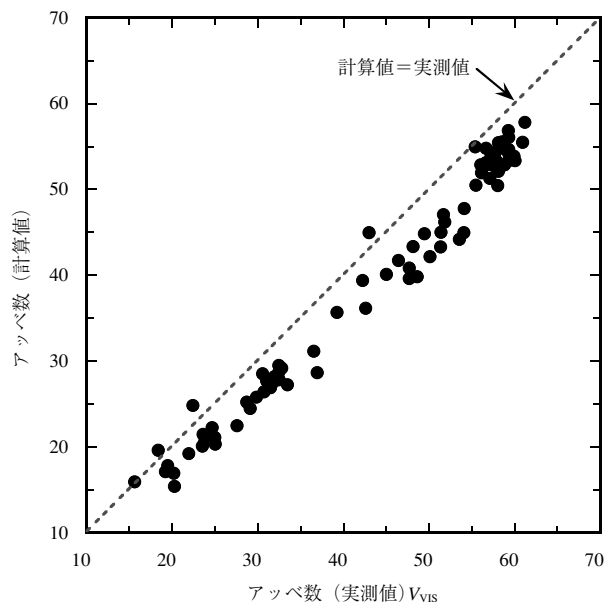
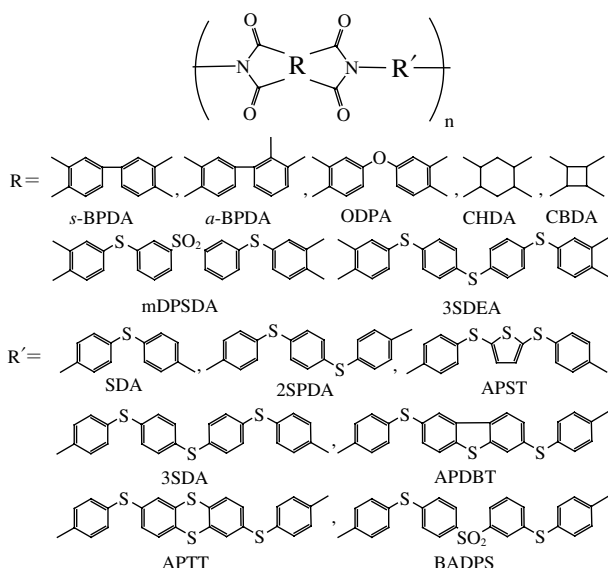


図7 低分子化合物 101 種のアッペ数：実測値と計算値の比較¹⁶⁾

3. 含硫黄ポリイミドの屈折率とその分散

3.1 光吸収スペクトルと屈折率予測

最近われわれは、硫黄含有率 (Sc) の高い全芳香族ポリイミド (スキーム 1) が $\lambda = 633$ nm で $n = 1.7$ を超える高屈折率を示すことを報告した^{9)~13)}。主鎖にスルフィド基やチアンスレン骨格を有する PI の光透過性と屈折率の波長分散を解析して、分子構造や凝集状態との一般的な関係性を明らかにすることは、今後の分子設計に有用である。一例として、酸無水物に s-BPDA を固定、またはジアミンに APTT を固定した場合の各種 PI の TD-DFT による光吸収スペクトルと n の計算値 (n_{cal}) を図8 (n_{cal} は凡例内) に示す。これらの PI は密度が未知なので $K_p = 0.6$ を仮定した。酸無水物固定の場合は、吸収端がジアミンの影



スキーム 1 含硫黄ポリイミドの構造式

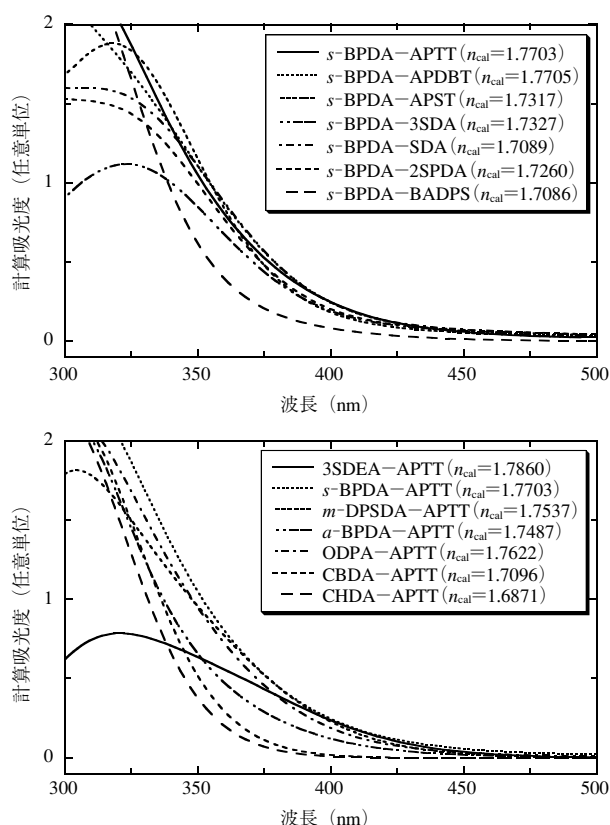


図 8 酸無水物を sBPDA に、またジアミンを APTT に固定した場合の PI の屈折率計算値と計算光吸収スペクトル¹⁹⁾

響をあまり受けず n_{cal} は Sc に沿って単調に増加する。但し、スルホン基 ($-\text{SO}_2-$) を含む BADPS だけは吸収端が短波長化し n_{cal} も低下する。一方、ジアミン固定の場合は、吸収端の位置が CT 相互作用を強く反映するため、吸収端が酸無水物の電子吸引性の影響を強く受けるが、Sc にともなう n_{cal} が上昇する傾向は同様である。また、脂環式酸無水物 (CHDA, CBDA) を用いた場合は、CT 吸

収帯が抑制されて透明性が大きく向上するものの、脂環構造の分極率が低いこと n_{cal} の低下が予想される。

3.2 実測の屈折率と光学特性

スキーム 2 に *m*-DPSDA 酸無水物と 4 種の含硫黄ジアミンを組み合わせ合成した PI の構造式を、また表 1 にこれらの PI フィルムの熱的・光学的性質を示す。主鎖のベンゼン環やイミド環をつなぐ構造がすべて $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であることから、Sc は 19~22% と高く、 $\lambda = 633 \text{ nm}$ での等方平均屈折率 (n_{av}) は 1.716~1.748 とポリマー中で最高レベルの値を示している¹¹⁾。なお、 n_{av} は (3) 式で与えられる。

$$n_{av} = \sqrt{\frac{2n_{TE}^2 + n_{TM}^2}{3}} \quad (3)$$

加えて、 $-\text{S}-$ 結合や $-\text{SO}_2-$ 結合は内部回転のポテンシャルが低く柔軟なため、これらの PI においては主鎖やベンゼン環の面内配向が抑制され、面内 (n_{TE}) と面外 (n_{TM}) の屈折率差で定義される複屈折 (Δn) が 0.007 以下と小さいことから、光学用途に好適である。加えて、ガラス転移温度 (T_g) は 178℃ 以上、5% 重量減少温度 ($T_{5\%}$) は 474℃ 以上と耐熱性にも優れている¹¹⁾。但し、これらの PI 薄膜の吸収端 (カットオフ波長, λ_{cutoff}) が可視域に近い場合、どのフィルムも薄黄色~黄色に着色している。例えば、*m*-DPSDA を用いた場合、波長 450 nm での光透過率 (T_{450}) は 87% 以上であるものの無色透明のフィルムは得られていない。図 8 に示すように *m*-DPSDA から合成される PI の光透過性 (計算値) は、3SDEA から得られる PI と同レベルであるが、実際の系では $-\text{SO}_2-$ のかさ高さやベンゼン環のメタ結合の連鎖が自由体積を増加させ、かつ分子間 CT 相互作用を抑制するため、相対的に高い光透過性を示す。ジアミンを 3SDA に固定し、3 種の酸無水物から合成した PI の構造式をスキーム 3 に、また得られたフィルムの光透過スペクトルを図 9 に示す¹²⁾。*m*-DPSDA-3SDA は、3SDEA-3SDA に比べて可視域での光透過性が優れており、しかも屈折率の低下が抑えられている。脂環式の CBDA を用いた場合は光透過性がさらに優れるが、 n_{av} の低下も顕著である。

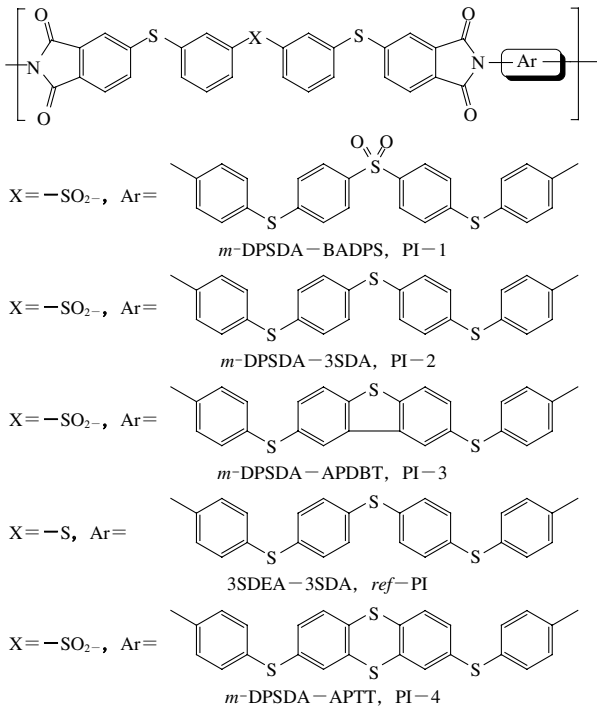
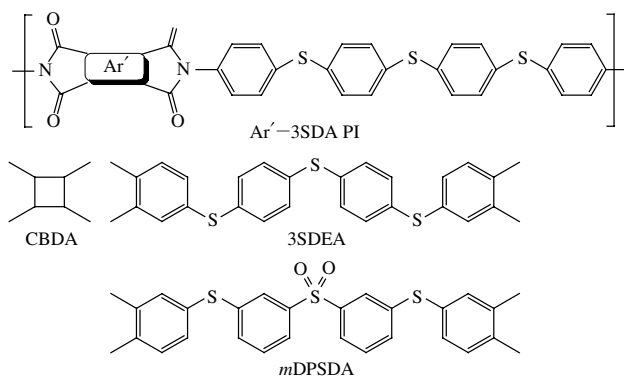
図 8 で計算した PI の吸収スペクトルと波長依存の屈折率 (ともに実測) を図 10 に示す¹⁹⁾。測定には Prism Coupler (Metricon PC-2000) を用い、光吸収の影響が少ない長波長域 ($\lambda = 633, 845, 1324 \text{ nm}$) において n_{TE} と n_{TM} を測定した。平均屈折率 (n_λ) は (3) 式から求め、その波長依存性を単純 Cauchy 式 ($n_\lambda = n_\infty + D/\lambda^2$) で近似して吸収の影響がない無限波長での屈折率 (n_∞) と分散係数 (D) を決定した²⁰⁾。図 10 に示すように、屈折率の波長分散は単純 Cauchy 式で近似でき、また吸収端も計算と実測で良い一致を示している。但し、図 11 に示すように n_∞ の実測値と計算値の間には系統的な誤差が見られ、 K_p が n_∞ の増加と共に単調に減少しており、この関係を取り入れればさらに高精度の屈折率予測が可能となる。また、図 12 に示すように酸無水物を固定した場合には Sc と n_∞ に線形関係が見られるが、これは $-\text{S}-$ 結合の増加に伴う α/V_{int} の増加が屈折率に反映されたためであろう。*s*-BPDA から合成される PI は他の酸無水物由来の PI に比して高い n_∞ を与え

表1 スキーム2に示す含硫黄ポリイミドの熱物性と光学物性⁽¹¹⁾

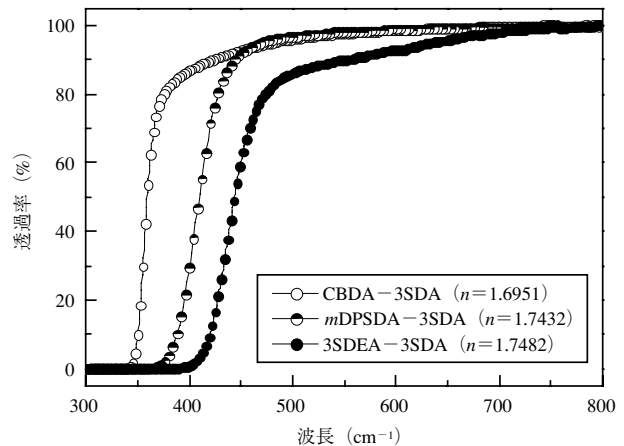
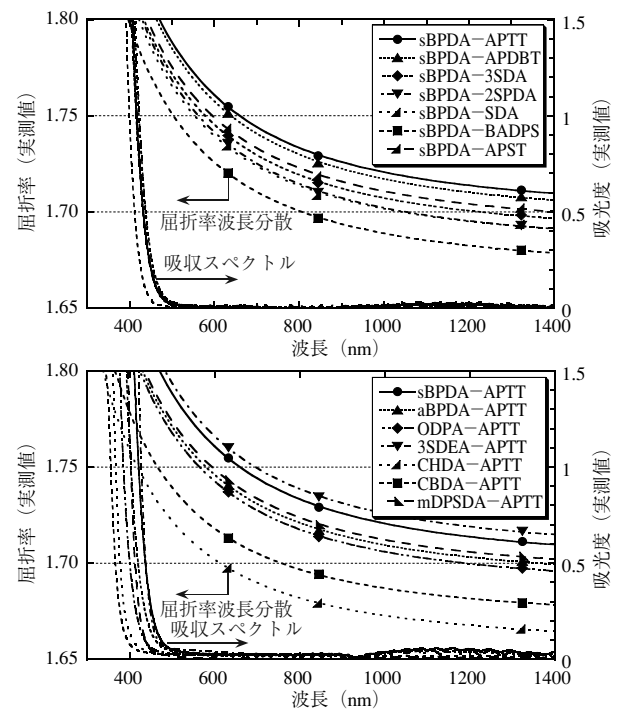
ポリイミド	Sc^a (wt%)	T_g^b (°C)	$T_{5\%}^c$ (°C)	λ_{cutoff}^d (nm)	T_{450}^e (%)	d^f (μm)	屈折率と複屈折				
							n_{TE}^g	n_{TM}^g	n_{av}^g	Δn^g	n_{cal}^h
PI-1: <i>m</i> -DPSDA-BADPS	19.2	207	474	365	95	3.6	1.7182	1.7121	1.7162	0.0061	1.7095
PI-2: <i>m</i> -DPSDA-3SDA	19.8	178	490	374	92	5.4	1.7329	1.7269	1.7309	0.0059	1.7400
PI-3: <i>m</i> -DPSDA-APDBT	19.9	203	476	380	89	3.1	1.7426	1.7367	1.7406	0.0059	1.7480
ref-PI: 3SDEA-3SDA ⁱ	20.5	192	492	402	60	9.3	1.7505	1.7437	1.7482	0.0068	1.7708
PI-4: <i>m</i> -DPSDA-APTT	22.4	205	475	385	87	4.5	1.7453	1.7388	1.7432	0.0065	1.7537

^a 硫黄重量分率, ^b DSCで測定したガラス転移温度, ^c 5%重量減少温度, ^d 吸収端波長, ^e 波長450 nmにおける透過率,

^f フィルム厚, ^g 波長632.8 nmで測定, ^h DFTで計算された屈折率 ($K_p=0.6$ を仮定), ⁱ 参照試料: 3SDEA-3SDAポリイミド.

スキーム2 *m*-DPSDA 酸無水物から合成されるポリイミドと参照ポリイミド⁽¹¹⁾スキーム3 3SDA ジアミンから合成される含硫黄ポリイミド⁽¹²⁾

るが, これは α/V_{mi} が高いとともに *s*-BPDA 近傍の稠密な凝集状態が原因と考えられ, n_{∞} (実測) と α (計算) から算出した K_p 値もこの傾向を支持している. 合成した PI 中 Sc が最も高い 3SDEA-APTT が屈折率最高値 ($n_{633}=1.761$) を示し, 他の硫黄含有 PI の n_{∞} も従来の全芳香族 PI や含硫黄高屈折材料に比して高い値となっている. 但

図9 スキーム3に示す含硫黄ポリイミドの光透過スペクトル⁽¹²⁾図10 酸無水物を *s*BPDA に, またジアミンを APTT に固定した場合の PI の屈折率実測とフィルムで観測された吸収スペクトル⁽¹⁹⁾

し, スキーム1に示す PI のうち全芳香族酸無水物から得られるすべての PI が淡黄色~褐色に着色し, 短波長域での光透過性が十分とは言えない. これは 3SDEA に代表

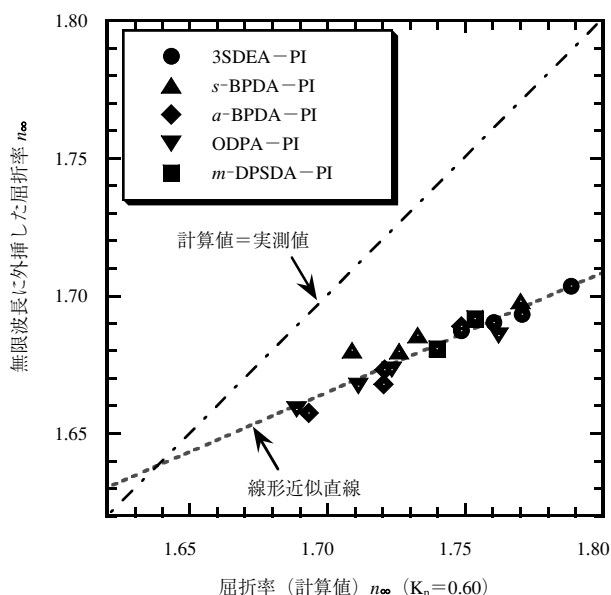


図 11 屈折率計算値 ($K_p=0.6$) と 3 波長での屈折率実測値を無限波長に外挿して得た屈折率 (n_∞) の比較

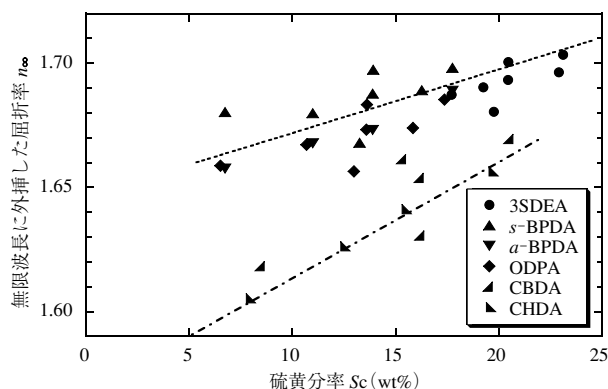


図 12 PI の硫黄含有率 (Sc) と無限波長への屈折率外挿値 (n_∞) の関係 (酸無水物で分類)¹⁹⁾

される含硫黄酸無水物の電子吸引力が高く、それにとまって CT 吸収帯が長波長化するためである。この領域の透明性向上には上述のように脂環式酸無水物が有効だが、 n_{633} は 1.7 程度まで低下することから、新たな設計指針の構築が必要である。

3.3 無限波長の屈折率と分散係数の関係

含硫黄 PI における n_∞ と D の関係 (図 13) は以前の検討結果²⁰⁾によく対応しており、高屈折の PI ほど大きな波長分散 (D) を示している。但し、電子吸引力が低く吸収端が短波長側にある ODP-PI や m -DPSDA から調製された PI は他の PI に比べて低い分散性を示す。この図からは各酸無水物の個性を知ることができ、例えば脂環式酸無水物と他の芳香族酸無水物では関係性が明確に異なり、また 3SDEA や s -BPDA は同じジエチルアミンを用いた場合でも高屈折率 PI の設計に有効である。 $\lambda = 633, 845, 1324 \text{ nm}$ における屈折率分散を単純 Cauchy 式で近似して得られた v_{VIS} と n_{633} の関係を図 14 に示す。ほとんどの全芳香族 PI が薄黄色を呈しているにもかかわらず、 n_{633} が 1.7 を超え

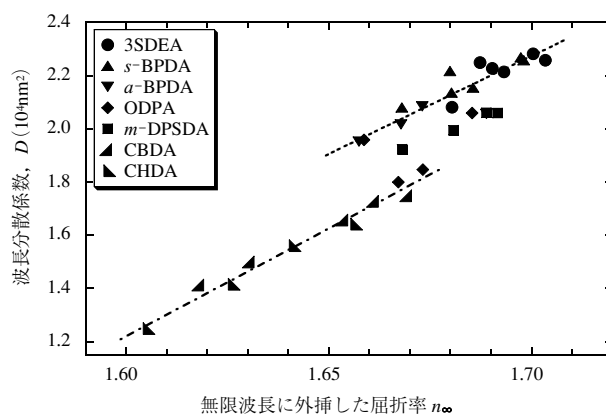


図 13 無限波長屈折率 (n_∞) と分散係数 D の関係¹⁹⁾

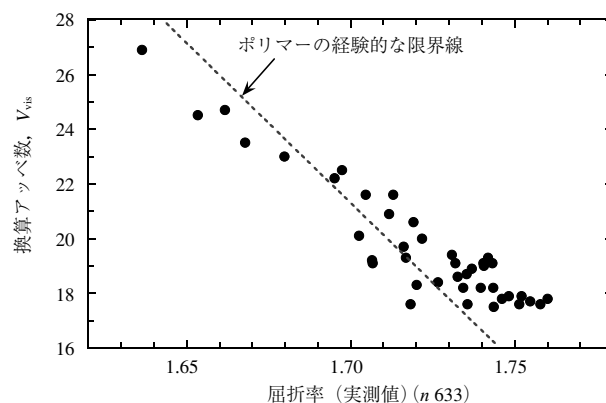


図 14 含硫黄 PI の屈折率と換算アップベ数の関係¹⁹⁾。点線は図 2 に見られる限界線

る高屈折率 PI の多くが、既存の光学ポリマーに見られた“アップベ数の限界線”を超えており、相対的に波長分散が小さい光学ポリマーであることを示している。

最後に、冒頭で述べた有機・無機ハイブリッドへの適用例を紹介する。無色透明で複屈折の小さな含硫黄 PI: CHDA-3 SDA ($n_{633}=1.680$) のポリアミド酸溶液中に、表面をシリカ (SiO_2) で被覆した TiO_2 ナノ粒子を均一に分散し (45 wt%), 製膜後、熱硬化した薄膜の断面 SEM 写真を図 15 に示す。反射スペクトル法で測定したこの薄膜の屈折率は $n_{633}=1.810$ であり、図 1 に示した IS 内部レンズの要求値 (>1.80) をクリアしている。また、このポリアミド酸/ TiO_2 ナノハイブリッド溶液に光塩基発生剤を加えて密着露光・現像・熱硬化²¹⁾することで、4 μm 幅の Line & Space ネガ型の微細加工にも成功している¹³⁾。このことは、含硫黄の高屈折率 PI が IS 内部レンズなどの微細光学部品に適用可能なことを示している。

4. ま と め

密度汎関数法 (DFT) による有機化合物/光学ポリマーの光吸収スペクトルと屈折率波長分散を予測する計算手法を開発し、その結果を援用しつつ、光透過性・高屈折率・低波長分散を示す含硫黄 PI とそれをマトリックスとして用いたナノハイブリッド光学材料の開発について概説した。今後は、上記の特性を維持しつつ、可視短波長域での光透

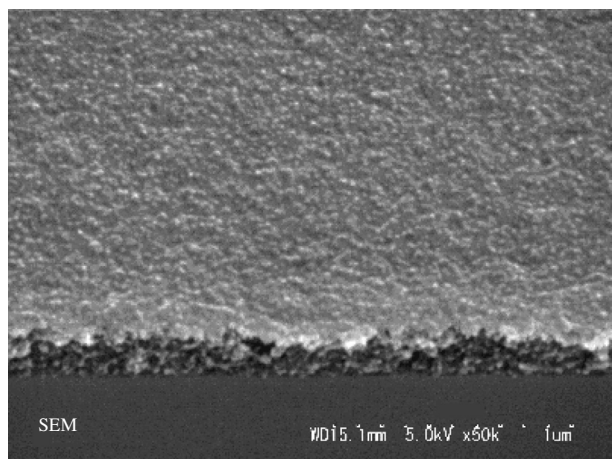


図 15 CHDA/3SDA PI とシリカ被覆チタニナノ粒子のコンジット膜($n_{633}=1.81$)の断面 SEM 写真¹³⁾

過性を向上させた新規高屈折率 PI の分子設計指針を開拓し、優れた耐熱性光学材料の開発につなげたい。

謝 辞

本論で紹介した含硫黄 PI の一部は、鈴木康夫氏（東工大大学院）によって合成され、PI 薄膜の調製と光学測定は中村康広氏（同）によってなされました。また、本研究の一部は JSR 株式会社の支援を受けて行われました。感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) El Gamal, A. and Eltoukhy, H. : IEEE Circuits & Devices Magazine May/June 6-20 (2005)
- 2) a) 今井淑夫, 横田力男編, “最新ポリイミド-基礎と応用-”, エヌ・ティー・エス (2002). b) 柿本雅明編, “最新ポリイミド材料と応用技術”, 技術情報センター (2006) など
- 3) Terui, Y. and Ando, S. : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 337 (2005).
- 4) Ando, S., Matuura, T. and Sasaki, S. : *Polymer J.*, **29**, 69 (1997)
- 5) a) Reuter, R., Franke, H. and Feger, C. : *Appl. Opt.*, **27**, 4565 (1988). b) Ando, S. : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219 (2004)
- 6) a) Weibel, M., Caseri, W., Suter, U.W., Kiess, H. and Wehrli, E. : *Adv. Mater.*, **2**, 75 (1991). b) Althues, H., Henle, J. and Kaskel, S. : *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1454 (2007)
- 7) 'Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications', G. Kickelbick eds., Wiley-VCH (2007)
- 8) a) Ando, S., Fujigaya, T. and Ueda, M. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L 105 (2002). b) Ando, S., Fujigaya, T. and Ueda, M. : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 559 (2002), *ibid.*, **16**, 537 (2003)
- 9) Liu, J.-G., Nakamura, Y., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M. : *Polym. J.*, **39**, 543 (2007)
- 10) Liu, J.-G., Nakamura, Y., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M. : *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007)
- 11) Liu, J.-G., Nakamura, Y., Suzuki, Y., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M. : *Macromolecules*, **40**, 7902 (2007)
- 12) Liu, J.-G., Nakamura, Y., Suzuki, Y., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M. : *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **45**, 5606 (2007)
- 13) Liu, J.-G., Nakamura, Y., Ogura, T., Shibasaki, Y., Ando, S. and Ueda, M. : *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008)
- 14) 平尾公彦・武次徹也, ‘量子化学計算ビギナーズマニュアル’, 講談社サイエンティフィク (2006). なお, DFT に用いられる汎関数や基底関数系については, C. J. Cramer, 'Essentials of Computational Chemistry, Theory and Models', John Wiley & Sons (2004) に解説されている
- 15) 安藤慎治, 高分子論文集, **51**, 251 (1994)
- 16) Ando, S. : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 351 (2006)
- 17) ‘化学便覧’, 日本化学会編, 丸善 (2004)
- 18) Terui, Y. and Ando, S. : *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **43**, 2109 (2005)
- 19) 安藤慎治・劉金剛・中村康広・芝崎祐二・鈴木康夫・上田充, 高分子学会予稿集, **56**, 4905 (2007)
- 20) Ando, S., Watanabe, Y. and Matsuura, T. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002)
- 21) Fukukawa, K., Shibasaki, Y. and Ueda, M. : *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 131 (2006)