

第5章

ポリイミドの光学特性

1. はじめに

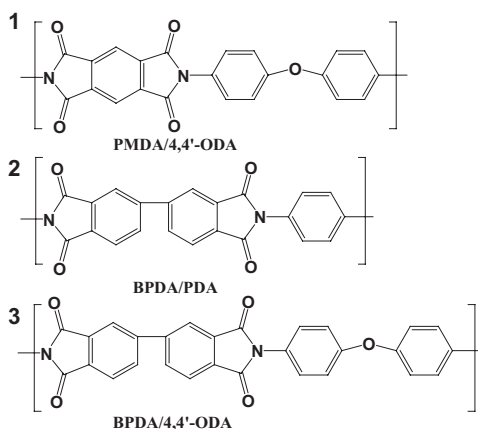
無水ピロメリト酸 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) から合成される PMDA/ODA (分子構造: 1、商品名: Kapton-H) や、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) と *p*-フェニレンジアミン (PDA) から合成される BPDA/PDA (2、Upilex-S)、また BPDA と ODA から合成される BPDA/ODA (3、Upilex-R) に代表されるように、汎用のポリイミド (PI) は可視光の吸収端が 500 ~ 600 nm 付近まですそを引き、黄褐色~茶褐色に着色している。芳香族 PI に一般的に見られるこの紫外から可視域にかけての強い光吸収は、例えば感光性 PI において PI 骨格に光が吸収されて薄膜深部の感光基まで光が届かないといった問題を生じさせ、PI の直接的な光学応用を困難なものとしている。また光エレクトロニクス分野で PI を用いる場合には、光通信波長 (近赤外域) での光透過性ととも、屈折率や複屈折の精密な制御が必須となる。本章では、PI の紫外~可視域での光透過性 (光吸収) と蛍光発光を PI の電子構造、特に電荷移動 (CT) 遷移と局所励起 (LE) 遷移に基づいて説明し、また近赤外

域での光透過性を赤外振動吸収に基づいて説明して、近年行われつつある高透明性や高屈折率を示す PI の分子設計と合成、物性評価について解説する。加えて、PI の屈折率と複屈折を Lorentz-Lorenz 式に基づいて説明し、PI の化学構造や薄膜の調製条件が屈折率と複屈折に及ぼす影響についての報告例を紹介しつつ、光学用途に適した PI、特に最近の進歩が著しい高屈折率 PI の分子設計と物性評価について概説する。

2. ポリイミドの光透過性

2.1 ポリイミドの化学構造と光透過性

芳香族ポリイミド (PI) 薄膜の可視域における光透過性は、PI の化学構造によって決まる分子内の電荷移動 (CT) 相互作用の強さと薄膜の作製条件 (硬化温度、モノマー純度、溶媒の種類、熱処理の雰囲気等) に依存することが知られている。1970 年 Bikson ら¹⁾ により芳香族 PI の光透過性に初めて科学的な目が向けられ、翌年 Dine-Hart ら²⁾ によりジアミン部分 (ドナー) と酸無水物部分 (アクセプター) 間の CT 相互作用が指摘された。1977 年、Kotov ら³⁾ は CT 相互作用の強さを決めるジアミンのイオン化ポテンシャル (I_p) と可視域での光透過性の間に明確な相関があることを示し、また Pebalk ら⁴⁾ は酸無水物の電子親和力 (E_a) と CT 相互作用の関係を明らかにした。PI の電子状態に関して多くの先駆的な研究が旧ソ連で行われ、その成果は正書となっている⁵⁾。1980 年代半ばに St.Clair ら^{6)~10)} は PI の原料を系統的に変化させて、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の固有粘度、ガラス転移点 (T_g)、色、吸収端波長を測定し、酸無水物として ODPA、BDSDA、6FDA (原料物質の構造式と略号の対応は図 9、図 10 に後出)、ジアミンとして 3,3'-DDS、3,3'-6F を用いた場合に高い光透過性が得られることを報告した。こ



これらのPIは極性溶媒に可溶であり、ポリアミド酸(PAA)の固有粘度が相対的に低いという特徴があった。彼らはPIの光透過性を向上させるためには、(1)着色の原因となる官能基をお互いに遠ざける連結基の導入、(2)主鎖の折れ曲がり構造や非対称構造の導入、(3)かさ高い置換基の導入が有効と指摘している。また、アミノ基の置換位置による構造異性の効果を検討し、3,3'-ODAを用いた場合に4,4'-ODAよりも光透過性の高いPI薄膜を得ている。これは後述のように、ジアミン自体の電子供与性が前者のほうが低いことに加え、メタ(*m*-)結合によって分子が屈曲し、分子鎖間の凝集(パッキング)を阻害して分子間のCTが生じにくくなっているためと考えられる。

PIの化学構造と着色の関係は、野田ら¹¹⁾によって黄色度を用いて系統的に検討されたが、ここでも6FDA、ODPAと3,3'-DDS、3,3'-ODAの組合せが光透過性の高いPIを与え、一方、BTDAを用いた場合には光透過性の低いPIが得られている(図1)。高透明性PIの検討は当初、含フッ素酸無水物6FDAを用いた芳香族PIを中心になされ、各種の光学用途への展開も含フッ素PIが先行していたが、一方、脂環式構造を有する酸無水物またはジアミンを用いると高い光透過性を有するPIが得られ

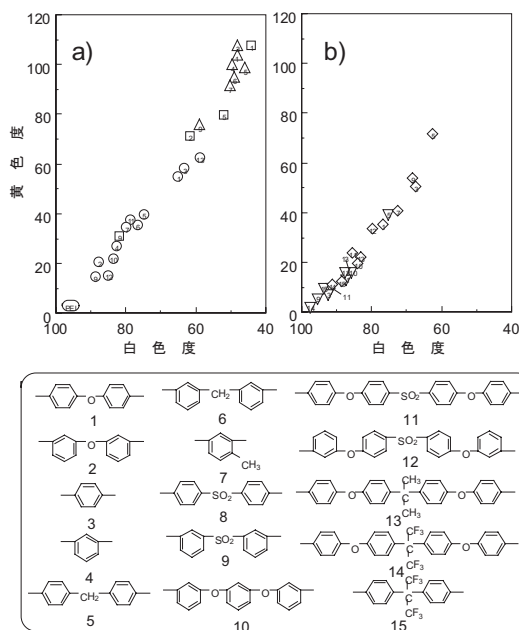


図1 PIの白色度・黄色度と分子構造の関係¹¹⁾

ることが知られており、Jimら^{12) 13)}は脂環式ジアミンを用いてほぼ無色透明のPIを得て、フォトレジストとしての有用性を議論している。また、松本らの一連の研究^{14) ~ 17)}では脂環式の酸無水物を用いた場合に、芳香族PIでは例のない300 nm付近の吸収端が得られており、さらにVolkse¹⁸⁾、堀江ら¹⁹⁾、上田ら²⁰⁾、松本²¹⁾が報告している全脂環式PIでは、図2に示すように260 nm以上の光をほぼすべて透過させるものが得られている。

2.2 PIの電子構造とモノマーの電子的性質

芳香族PI(PMDA/ODA 1、BPDA/PDA 2)、半脂環式PI(BPDA/DCHM、4とPMDA/DCHM、5)、全脂環式PI(CBDA/DCHM、6)について、それぞれの光吸収スペクトル(実測)と、密度汎関数法(DFT)(B3LYP/6-31++G(d,p))で計算したモデル化合物の一電子吸収スペクトルおよびこれらの遷移に関係する分子軌道の分布を図3~図7に示す。

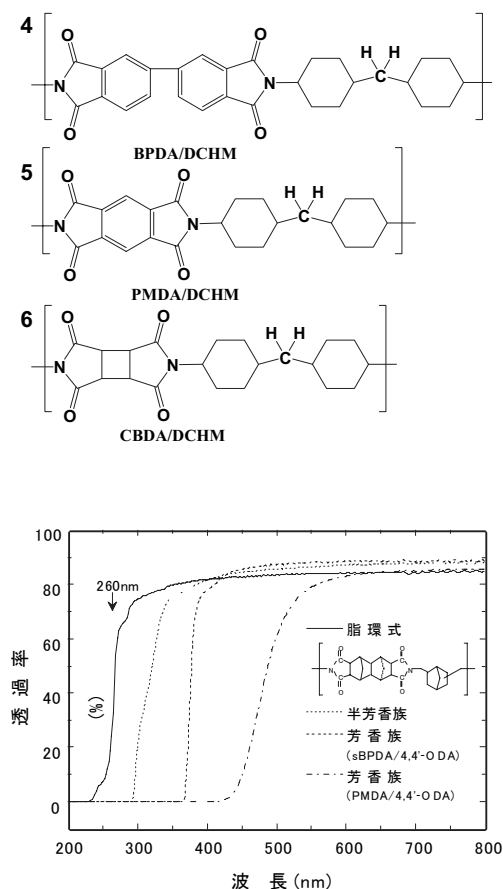


図2 全芳香族、半芳香族、脂環式PIの光吸収スペクトル

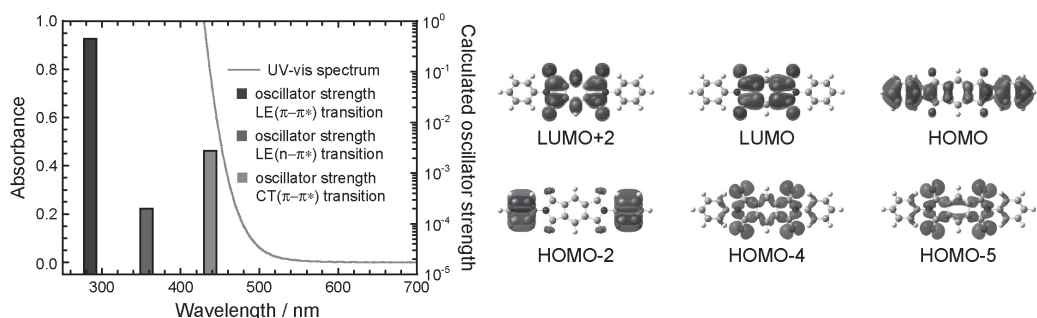


図3 PMDA/ODA (1) の光吸収スペクトルと一電子励起の振動子強度、モデル化合物の分子軌道の空間分布

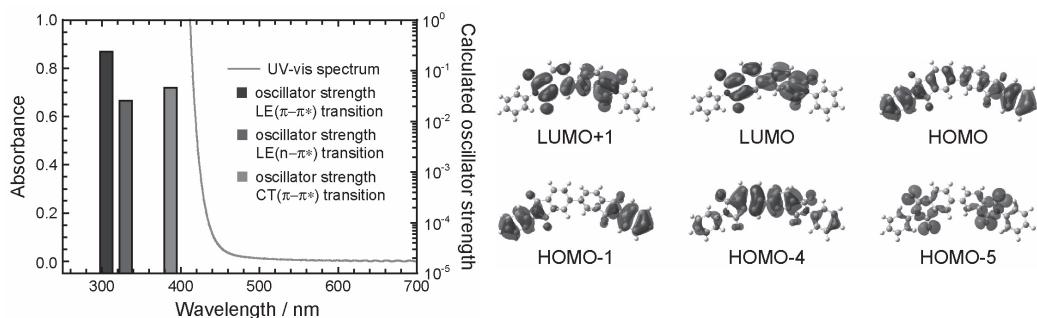


図4 BPDA/PDA (2) の光吸収スペクトルと一電子励起の振動子強度、モデル化合物の分子軌道の空間分布

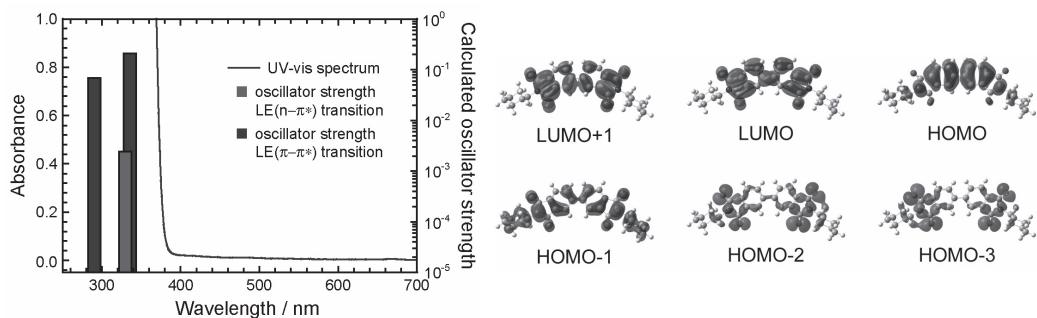


図5 BPDA/DCHM (4) の光吸収スペクトルと一電子励起の振動子強度、モデル化合物の分子軌道の空間分布

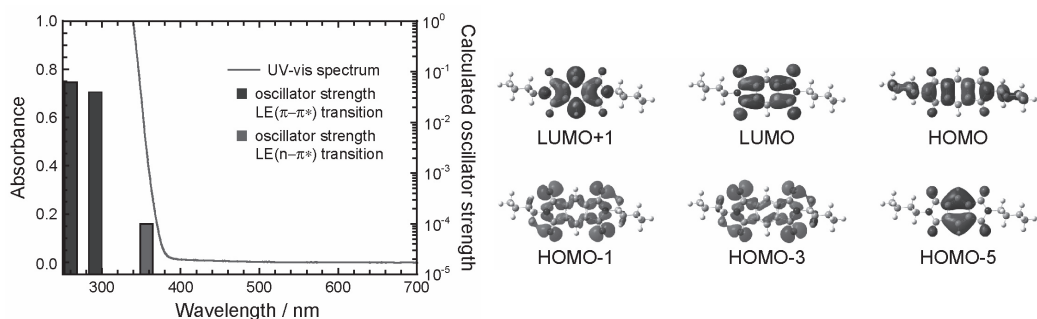


図6 PMDA/DCHM (5) の光吸収スペクトルと一電子励起の振動子強度、モデル化合物の分子軌道の空間分布

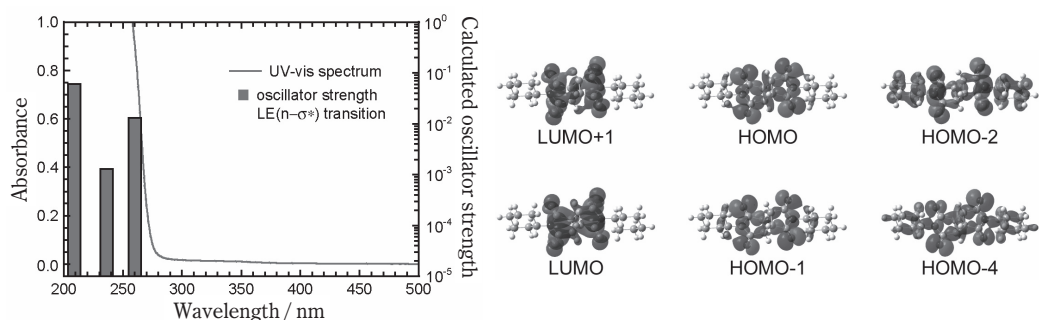


図7 CBDA/DCHM (6) の光吸収スペクトルと一電子励起の振動子強度、モデル化合物の分子軌道の空間分布

図3、4に見るように、一般的な全芳香族PIの最高被占軌道(HOMO)やそのすぐ下の軌道群はイミド窒素を含むジアミン部分に局在した π 軌道であり、一方、最低空軌道(LUMO)とそのすぐ上の軌道群はイミド窒素を含まない酸無水物部分に局在する π^* 軌道であって、両者の空間分布にはほとんど重なりがない。全芳香族PIの可視域(波長: $\lambda = 400 \sim 800$ nm)における光透過性は、不純物や未反応末端の寄与を除けば、おもにHOMOとそれに近い被占軌道からLUMOとそれに近い空軌道への電子遷移、すなわち電荷移動(CT)型の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によって支配される^{2)~5) 21)~24)}。一方、図5、6に見るように脂環式ジアミンから合成されたPIでは、HOMOが酸無水物部分の π 軌道の場合(図5)とカルボニル(C=O)基の非共有電子対を含んだ n 軌道の場合(図6)があり、一方、LUMOは酸無水物部分に広がった π^* 軌道であるため、HOMO $\rightarrow$ LUMO遷移はCT遷移ではなく、局所励起(LE)型の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移または $n \rightarrow \pi^*$ 遷移となる。前者は大きな振動子強度を有する許容遷移であるため吸収端は鋭く立ち上がるが、後者は禁制であるため吸収端が滑らかになる。後者の例としてはPMDAや6FDAから合成されたPIが代表的であり、前者は一般に強い蛍光性を示すが、後者はほぼ無蛍光性である。最後に図7に見るように全脂環式ポリイミドにおけるHOMO $\rightarrow$ LUMO遷移はC=O基の非共有電子対を含んだ n 軌道から酸無水物部分への $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移であるため、吸収波長は大きく短波長にシフトし、振動子強度も大きくない。最低励起状態への一電子遷移のエネルギーはCT($\pi-\pi^*$)遷移 < LE($n-\pi^*$)遷移 $\approx$ LE($n-\pi^*$)遷移 < LE($n-\sigma^*$)遷移の順に増加するため、全芳香族<半芳香族<全脂環式PIの順に紫外~可視域の光透過性が増加する。

PIの原料物質の電子状態を評価するため、前記と同じDFT法(B3LYP/6-311++G(d,p))を用いて、各種酸無水物の電子親和力(E_a)とLUMO軌道のエネルギー(ϵ_{LUMO})の計算を行った。計算に用いた各化合物の構造パラメータ(結合長、結合角、2面角)は、B3LYP/6-311G(d)基底で最適化したものを用いた。 E_a は酸無水物の中性状態(電荷: 0、多重度: 1)での最適化構造を用いてアニオン(電荷: -1、多重度: 2)の全エネルギーを計算し、中性状態の全エネルギーとの差分として算出した。また、同様の方法で各種のジアミンの I_p とHOMO軌道のエネルギー(ϵ_{HOMO})を計算した。 I_p はジアミンの中性状態とカチオン(電荷: +1、多重度: 2)の全エネルギーの差分とした。また、DFT法で最適化した構造に対して、Bondi²⁶⁾の報告した各原子のファンデアワールス半径を用い、Slonimskiiらの方法²⁷⁾でファンデアワールス体積(V_{vdw})を算出した。計算の結果を表1、2に、また酸無水物についての ϵ_{LUMO} と E_a の関係を図8aに、またジアミンについての ϵ_{HOMO} と I_p の関係を図8bに示す。

酸無水物について、 ϵ_{LUMO} と E_a は傾きがほぼ1の相関にあり、 $E_a = +0.9953 \epsilon_{\text{LUMO}} - 1.376$ の関係が成り立つ。脂環式酸無水物(図中の○で表示)は非常に小さな E_a (弱い電子受容性)を示し、一方、ピロメリト酸に $-\text{CF}_3$ 基やフッ素が直接結合した構造を持つ酸無水物(P6FDA、P2FDA、P3FDA)は大きな E_a (強い電子受容性)を示している。酸無水物の電子受容性の指標である E_a に基づいて作製した順列を図9に示す。この順列からP6FDAが最も電子受容性が強くCHDAが最も弱いと予測される。

一方、ジアミンについては、1つのベンゼン環が1つのもの(1環: ▲)と2つのもの(2環: ●)で相関に違いがあり、前者では $I_p = -0.9629 \epsilon_{\text{HOMO}} +$

表1 酸無水物(図9)の電子親和力(E_a)、LUMO軌道のエネルギー(ϵ_{LUMO})、ファンデアワールス体積(V_{vdw})、分子分極率(α)、分極率異方性($\Delta\alpha$)の計算値

酸無水物	芳香環数	ϵ_{LUMO} (eV)	E_a (eV)	V_{vdw} (Å ³)	α (Å ³)	α/V_{vdw} ($\times 100$)	$\Delta\alpha$ (Å ³)	$\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ ($\times 100$)
P6FDA	1	-4.74	3.09	197.3	23.0	11.7	8.3	4.2
PeryDA	4	-4.30	3.04	299.2	52.9	17.7	55.4	18.5
P2FDA	1	-4.70	3.00	153.5	19.5	12.7	9.6	6.3
P3FDA	1	-4.56	2.88	173.1	21.0	12.1	8.4	4.9
NaphDA	2	-4.39	2.85	193.3	27.0	14.0	14.0	7.2
PMDA	1	-4.32	2.62	148.9	33.6	13.3	10.2	4.0
DSDA	2	-3.93	2.60	252.1	43.1	12.9	21.0	6.3
10FEDA	3	-3.77	2.58	334.8	32.9	13.7	22.9	9.6
BTDA	2	-3.93	2.55	240.0	60.3	13.0	43.4	9.4
s-6FODPA	2	-3.90	2.54	244.1	31.7	13.0	21.0	8.6
6FCDA	2	-3.72	2.39	283.5	18.8	12.7	8.9	5.9
i-PMDA	1	-4.06	2.34	148.9	31.3	14.1	24.7	11.0
2SDPA	2	-3.60	2.28	251.9	37.9	15.0	27.8	11.0
s-BPDA	2	-3.63	2.24	221.9	35.0	12.2	15.3	5.3
pDPSDA	4	-3.22	2.22	440.7	66.4	15.1	42.1	9.6
6FDA	2	-3.56	2.21	287.5	34.8	14.4	24.6	10.2
s-SDPA	2	-3.51	2.19	240.9	45.2	15.3	45.1	15.3
TerPDA	3	-3.34	2.15	294.9	35.4	13.9	23.5	9.2
a-SDPA	2	-3.54	2.10	240.9	31.7	13.8	23.3	10.1
s-ODPA	2	-3.43	2.07	229.9	30.5	13.7	21.0	9.5
a-BPDA	2	-3.47	2.04	221.9	37.0	13.8	26.5	9.9
mDPSDA	3	-3.14	2.03	440.8	63.6	14.4	34.1	7.7
2SDEA	3	-3.16	2.01	335.2	50.0	14.9	32.6	9.7
6HCDA	2	-3.34	2.01	268.8	31.1	13.5	19.5	8.5
a-ODPA	2	-3.38	1.99	229.9	37.4	11.6	16.6	5.1
SIDA	2	-3.26	1.98	323.5	52.6	14.1	3.4	0.9
APTD	4	-3.04	1.96	432.6	68.2	15.8	50.8	11.7
BAFLDA	4	-3.19	1.95	373.8	33.3	13.8	20.1	8.3
i-SDPA	2	-3.43	1.93	240.8	35.3	13.0	17.1	6.3
6HDA	2	-3.24	1.92	272.7	33.6	13.2	20.5	8.0
3SDEA	4	-2.99	1.91	425.6	64.7	15.2	18.5	4.3
O2SDEA	4	-2.98	1.90	415.3	61.9	14.9	26.1	6.3
i-ODPA	2	-3.41	1.89	229.9	29.7	13.4	17.3	7.8
i-BPDA	2	-3.31	1.87	222.0	43.1	13.9	33.6	10.8
HQDEA	3	-3.08	1.86	311.1	60.0	13.8	37.6	8.6
BISPDA	4	-2.87	1.79	435.0	14.6	11.0	5.4	4.1
CPDA	1	-2.27	0.67	157.1	16.3	10.4	4.2	2.7
CBDA	0	-2.30	0.54	132.4	20.4	10.8	2.7	1.5
TCAAH	0	-2.10	0.46	173.9	17.9	10.3	3.0	1.8
NBDA	0	-1.96	0.36	179.6	18.8	10.5	4.2	2.3
NDA	0	-1.79	0.30	188.3	18.6	10.8	4.2	2.4
BHDA	0	-1.94	0.28	171.5	17.6	10.6	5.1	3.1
CHDA	0	-1.84	0.19	173.7	17.6	10.1	5.1	2.9

2.090、後者では $I_p = -0.9893 \epsilon_{\text{HOMO}} + 1.542$ の関係が成り立つ。この原因は、1つのベンゼン環に2つのアミノ基が結合している場合、これらが相互に電子供与性を強めるためであり、したがって片方のアミノ基が反応しアミド酸になった後、2つめのアミノ基の反応性は低下する。図8からも明らかなよう

に、脂環式ジアミンは大きな I_p (弱い電子供与性)を示し、一方、ベンジジン(BZ)やジアミノベンゼン(PDA、MDA)と、それらに電子供与性のメチル基やメトキシ基が結合したジアミンは小さな I_p (強い電子供与性)を示している。ジアミンの電子供与性の指標である I_p に基づいて作製した順列を図10(a)

表2 ジアミン (図 10) のイオン化ポテンシャル (I_p)、HOMO 軌道のエネルギー (ϵ_{HOMO})、ファンデアワールス体積 (V_{vdw})、分子分極率 (α)、分極率異方性 ($\Delta\alpha$) の計算値

ジアミン	環数	ϵ_{HOMO} (eV)	I_p (eV)	V_{vdw} (Å ³)	α (Å ³)	α/V_{vdw} ($\times 100$)	$\Delta\alpha$ (Å ³)	$\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ ($\times 100$)
DAFL	2	-4.94	6.48	184.7	27.2	14.7	24.4	13.2
MDAS	2	-5.08	6.55	229.6	30.1	13.1	17.0	7.4
TMPDA	1	-4.82	6.57	173.8	21.0	12.1	6.4	3.7
3,3'-DMDB	2	-5.09	6.58	213.1	29.5	13.9	23.0	10.8
FRBZ	4	-5.26	6.59	286.3	40.2	14.0	10.3	3.6
m-O2DA	2	-5.03	6.59	183.3	25.5	13.9	20.8	11.4
3SDA	2	-5.38	6.63	377.0	58.1	15.4	25.3	6.7
p-O2DA	2	-5.09	6.65	183.3	25.5	13.9	21.6	11.8
ODAS	2	-5.09	6.69	229.9	30.9	13.4	22.7	9.9
2SDA	2	-5.28	6.70	286.7	43.3	15.1	32.4	11.3
BZ	2	-5.18	6.73	179.8	25.6	14.2	22.8	12.7
APTT	4	-5.52	6.73	384.1	62.6	16.3	51.0	13.3
4,4'-ODA	2	-5.26	6.78	188.0	25.0	13.3	17.2	9.2
ppAPB	3	-5.47	6.80	266.5	36.7	13.8	28.6	10.7
4,4'-SDA	2	-5.30	6.81	198.8	28.0	14.1	16.3	8.2
DAT2	1	-4.97	6.82	140.2	17.2	12.3	8.1	5.8
m-S2DA	2	-5.37	6.88	203.5	30.5	15.0	20.0	9.8
APF	4	-5.55	6.88	326.4	46.7	14.3	3.6	1.1
APST	3	-5.68	6.92	277.6	41.9	15.1	18.5	6.6
DAT	1	-5.02	6.93	123.5	15.3	12.3	7.4	6.0
pS2DA	2	-5.44	6.93	203.5	30.5	15.0	20.8	10.2
4,4'-CH2	2	-5.45	6.94	196.7	25.9	13.2	13.9	7.0
4MeBZ	2	-5.50	6.96	246.6	31.4	12.7	17.0	6.9
2,2'-DFBZ	2	-5.46	7.01	184.5	25.3	13.7	22.3	12.1
3,3'-DCIBZ	2	-5.54	7.01	205.5	29.7	14.5	23.7	11.6
PDA	1	-5.07	7.03	106.9	13.3	12.5	7.6	7.1
3,3'-DFBZ	2	-5.49	7.03	184.5	25.6	13.9	23.1	12.5
m-2SDA	2	-5.57	7.05	286.7	42.5	14.8	22.0	7.7
3,3'-SDA	2	-5.56	7.05	198.8	27.9	14.0	18.6	9.3
2,2'-DMDB	2	-5.58	7.08	213.2	27.9	13.1	17.6	8.3
BADPS	4	-5.99	7.08	391.7	58.5	14.9	28.1	7.2
3,3'-CH2	2	-5.60	7.08	196.6	25.7	13.1	13.9	7.1
3,3'-ODA	2	-5.61	7.12	187.9	25.1	13.3	16.9	9.0
pDTDA	2	-5.71	7.12	223.0	32.2	14.4	16.0	7.2
pDPSDA	4	-6.03	7.16	392.0	58.6	15.0	31.7	8.1
mDPSDA	4	-6.07	7.17	392.1	58.0	14.8	32.2	8.2
mmAPB	3	-5.86	7.18	266.4	35.4	13.3	7.1	2.7
2,2'-DCIBZ	2	-5.76	7.24	209.0	28.2	13.5	17.5	8.4
BADTS	4	-6.10	7.25	380.2	60.7	16.0	55.0	14.5
FPDA	1	-5.30	7.26	109.2	13.3	12.2	7.5	6.9
PANS	1	-5.34	7.28	120.7	14.4	11.9	8.2	6.8
3,3'-TFDB	2	-5.80	7.30	227.6	29.5	13.0	20.9	9.2
2,3-4FBZ	2	-5.81	7.36	189.2	25.1	13.3	21.7	11.5
3,3'-6F	2	-5.89	7.36	245.4	29.1	11.9	14.9	6.1
4FBZ	2	-5.84	7.38	189.1	24.8	13.1	20.5	10.9
mDTDA	2	-5.97	7.39	223.2	31.0	13.9	16.4	7.3
MDA	1	-5.46	7.39	106.7	13.4	12.5	6.1	5.7
4,4'-6F	2	-5.96	7.41	245.3	29.4	12.0	13.8	5.6
4,4'-CO	2	-5.94	7.41	197.7	28.0	14.2	22.1	11.2
TFMPDA	1	-5.50	7.42	130.7	15.3	11.7	5.8	4.4
3,3'-CO	2	-5.95	7.43	197.8	26.8	13.6	18.2	9.2
p-2F	1	-5.50	7.46	111.6	13.3	11.9	6.8	6.1
4,4'-SO2	2	-6.04	7.50	209.6	28.3	13.5	12.1	5.8
2,3-4CIBZ	2	-6.11	7.52	238.1	32.4	13.6	17.7	7.4
TFDB	2	-6.04	7.55	227.7	28.0	12.3	17.6	7.7
p-4Cl	1	-5.83	7.55	165.1	21.1	12.8	8.7	5.3
4CIBZ	2	-6.23	7.66	238.0	31.7	13.3	15.9	6.7
MANS	1	-5.72	7.66	120.6	14.4	12.0	7.4	6.1

3,3'-SO2	2	-6.21	7.68	209.8	27.6	13.2	9.3	4.4
2SDC	0	-6.06	7.76	242.5	29.5	12.2	14.1	5.8
8CIBZ	2	-6.43	7.76	296.1	39.8	13.4	17.9	6.0
2TFMPDA	1	-5.90	7.77	154.6	17.3	11.2	5.6	3.6
m-4Cl	1	-6.10	7.78	165.0	21.0	12.7	7.5	4.6
p-4F	1	-5.91	7.87	116.3	13.3	11.4	8.0	6.9
8FSDA	2	-6.42	7.91	217.6	27.7	12.7	14.6	6.7
8FBZ	2	-6.40	7.95	198.6	25.0	12.6	21.1	10.6
MFCI2F	1	-6.15	8.03	128.4	15.2	11.8	5.7	4.5
MCI3F	1	-6.14	8.04	128.5	15.0	11.7	5.0	3.9
8FODA	2	-6.53	8.04	207.0	24.6	11.9	14.6	7.0
XYD	1	-6.34	8.09	140.9	16.8	11.9	8.6	6.1
m-4F	1	-6.19	8.14	116.3	13.2	11.3	6.2	5.3
DCHM	0	-6.57	8.15	229.7	24.9	10.9	6.8	3.0
6FDC	0	-6.67	8.29	278.9	28.3	10.1	8.6	3.1
ISODA	0	-6.53	8.32	191.0	20.3	10.6	2.2	1.2
TFDC	0	-6.95	8.60	261.2	26.6	10.2	8.1	3.1
CHA	0	-6.65	8.61	123.3	13.2	10.7	2.9	2.3
4FXDYD	1	-7.15	8.87	150.4	16.6	11.1	8.0	5.3

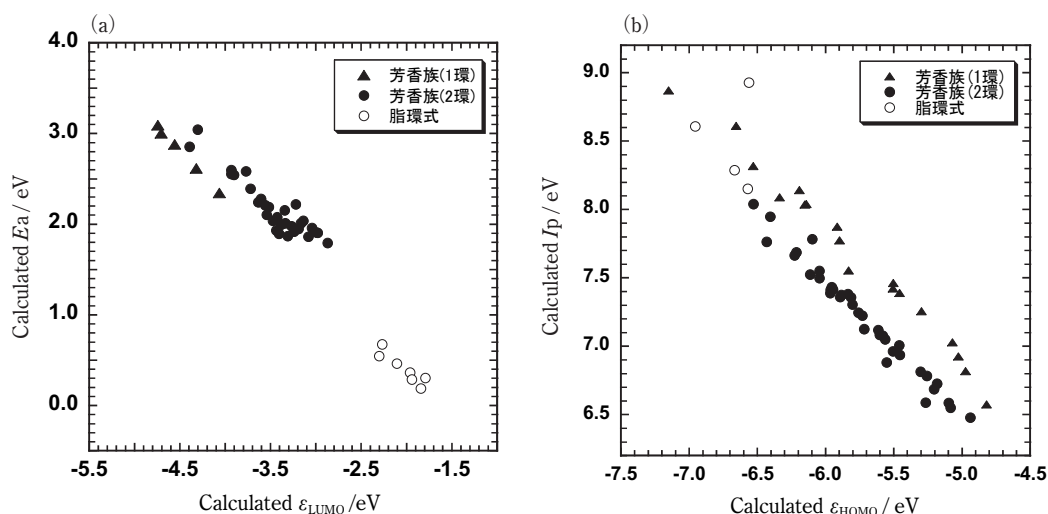


図8 DFT法で計算した (a) 酸無水物における ϵ_{LUMO} と E_a の関係および (b) ジアミンにおける ϵ_{HOMO} と I_p の関係

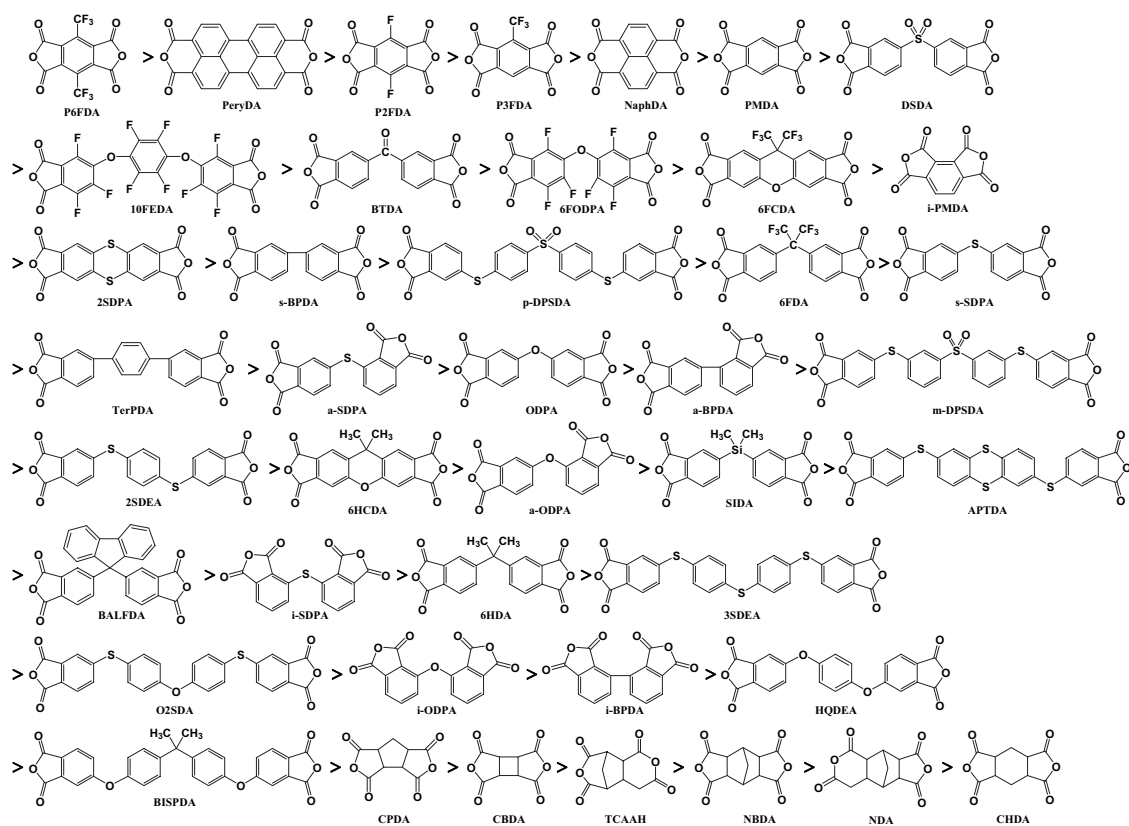
(環構造1つを有するもの)と図10(b) (環構造2つ以上を有するもの)に示す。例えば図10bでは、DAFLが最も電子供与性が強くTFDCが最も弱いと予測される。

全芳香族PIにおいては、最低励起状態が一般にCT性の $\pi-\pi^*$ 遷移または $n-\pi^*$ 遷移であることから、可視域において光透過性に優れたPIを得るためには、原理的にはHOMOとLUMOのエネルギー差、すなわちバンドギャップ： $E_g (= \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$ の大きなPIを分子設計すればよく、そのためには電子受容性の弱い (E_a の小さな) 酸無水物と電子供与性の弱い (I_p の大きな) ジアミンの組合せにより、CT性の弱いPIを合成すればよい。一方、電子受容性の強い酸無水物と電子供与性の強いジアミンの組合

せは、光透過性の低いPIを与えると考えられる。

2.3 PIの光透過性とモノマーの電子的性質

酸無水物として6FDAを用いると無色あるいは淡色のPIが得られることを最初に報告したのはRogers²⁸⁾であり、その淡色性は6FDAの電子受容性からの予測に比べても顕著なことから $-C(CF_3)_2-$ 基を骨格に有する含フッ素酸無水物は高透明性PIを合成する際に重要である。なお、モノマーの電子状態から推測できるのは分子内の電子的な効果、すなわちPI分子が単独で存在している時の仮想的な色調についてであり、分子間CTに起因する遷移や基底状態/励起状態での2量体形成による着色については分子鎖の充填様式が重要な役割を果たしている

図9 DFT法で計算した酸無水物における E_a の順位

ため予測は困難である。また、PIの光透過性における分子内と分子間のCT性を分けて評価することも一般には容易ではない。例えば、3,3'-ODAと4,4'-ODA、3,3'-DDSと4,4'-DDS、3,3'-CH₂と4,4'-CH₂を比べると前者が後者よりもほぼ一貫して高い光透過性と極性溶媒への高い可溶性を示す^{6)~10)}。このことは、4,4'-体に比べて3,3'-体が屈曲した構造を有するために高分子鎖の立体配座（コンホメーション）の多様性が高まり、また分子鎖の充填が弱まったため（分子間CT効果の低下）として説明できるが、これらの3,3'-体が4,4'-体に比べて本来の電子供与性が低いことも確かで、PIの光透過性は分子内CT効果としても説明可能である。分子間CTの効果についてはErskineら²⁹⁾が超高压下（0～12 GPa）でKapton薄膜（PMDA/ODA、**1**）の光透過スペクトルを測定し、圧力の増加とともに生ずる吸収端の長波長化を観測し、これを分子間CT性の増大による深色化と考察した（図11）。

しかし、このスペクトル変化からだけでは吸収波

長が長波長化（深色効果）したのか、それとも吸収帯が増大（濃色効果）したのかを判別することができない。最近、脇田ら³⁰⁾は、蒸留水を圧媒として**1**と**2**の薄膜に高压（400 MPa）を印加し、その光吸収スペクトル変化を詳細に検討した（図12）。**1**では差スペクトルのピーク強度が圧力印加に伴い増加したものの、そのピーク位置は変化しなかった。また1次微分スペクトルにおいて $\lambda > 400$ nmに観測される肩や屈曲点の位置が高压下でも変化せず強度のみが増加したことから、圧力印加によりCT吸収帯の吸光度が増加した（濃色効果）と考察した。一方、**2**ではCT吸収帯が存在する400 nm付近に、**1**で見られたような吸収帯が観測されず、LE吸収帯の深色移動に起因するピークが観測され、また1次微分においてもLE吸収帯の深色移動に起因するピークのみが観測された。このことから、**2**薄膜のCT吸収帯の吸光度は400 MPaまでの圧力印加では増加せず、LE、CT吸収帯の深色移動（長波長シフト）のみが起きたと考察した。他のPIにおける圧力挙動の結果

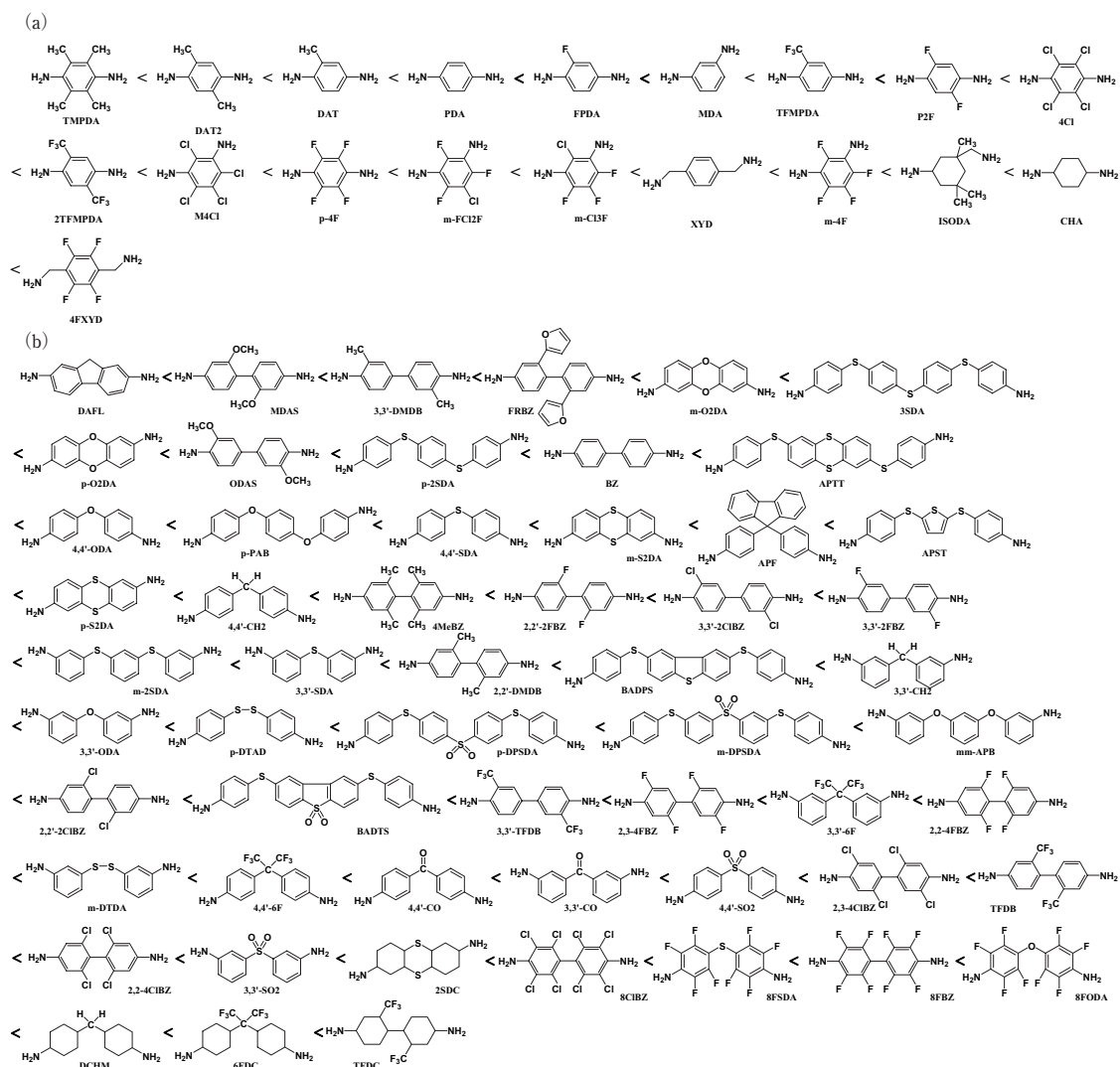


図10 DFT法で計算したジアミンにおける I_p の順位
(a) 上段：環構造が1つのもの、(b) 下段：環構造が2つ以上のもの

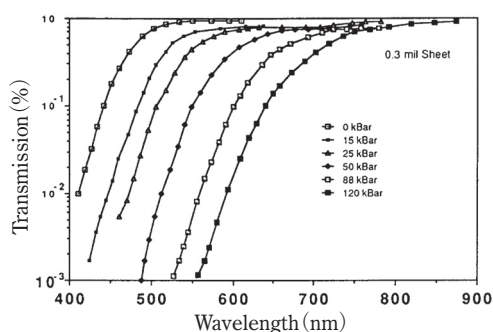


図11 PMDA/ODA 薄膜に高圧 (12 GPa) を印加した場合の吸収端の変化

ともあわせ、PMDA/ODA のCT 吸収帯には分子間CT 錯体が強く関与し、一方、BPDA/PDA のCT 吸収帯はおもに分子内CT 遷移に帰属でき、分子間CT 錯体は形成されにくいと結論づけた。この圧力実験により、分子内CT による吸収と分子間CT による吸収が初めて分離できたと考えられる。

一般に分子鎖の熱劣化やラジカル・発色基の生成が無視できるような条件でも、長時間の加熱硬化や熱処理温度の上昇でPIの着色の増大が観察され、また PMDA/PDA やBPDA/PDA の薄膜は、6FDA/ODA やODPA/ODA の薄膜よりも E_g が大きいにも関わらず明らかに濃い色を呈している。これ

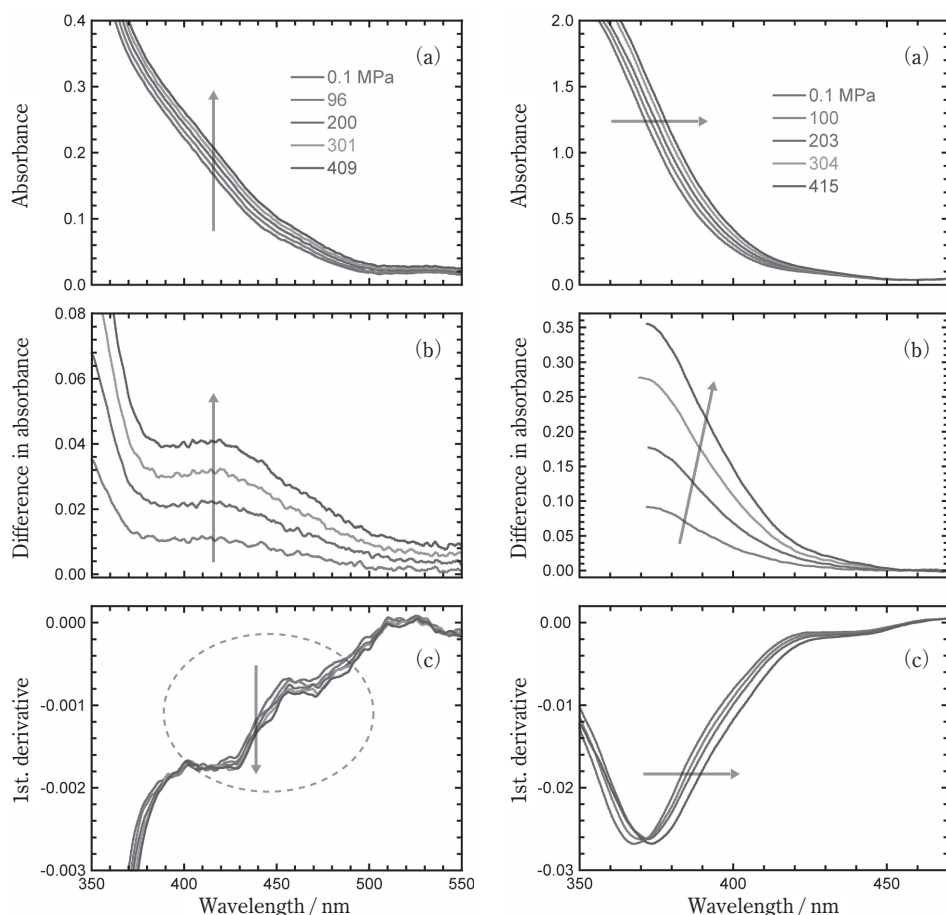


図 12 PMDA/ODA (1) 薄膜 (左) と BPDA/PDA (2) 薄膜 (右) に圧力 (0.1 ~ 400 MPa) を印加した場合の (a) 光吸収スペクトル、(b) 1 気圧との差スペクトル、(c) 一次微分スペクトルの変化

は PMDA、BPDA や PDA のように平面に近い構造をとることができる PI の分子鎖間の充填様式 (凝集状態) が、6FDA、ODPA や ODA のような立体的な (3 次元的な) 構造の PI よりも密であり、分子間 CT 性が強いことを示唆している。

2.4 含フッ素酸無水物から合成される PI の光透過性

フッ素は大きな電気陰性度を有するため、酸無水物のフッ素化は電子親和力を上昇させ、したがって含フッ素酸無水物は PI の着色を深化させるはずであり、事実 P6FDA、P3FDA、P2FDA ではそのような現象が観察される。しかし、同じ含フッ素酸無水物である 6FDA が PI の無色透明化に寄与することはよく知られており、6FDA から合成される PI は高透明性 PI の代名詞のようにになっている。これ

は 6FDA が他の含フッ素酸無水物とは異なる電子構造を持っているためである。すなわち、 $-\text{CF}_3$ 基の強い電子吸引性が 4 級炭素で遮断されて酸無水物部分に到達せず、そのため 6FDA の電子受容性は PMDA よりも弱い。また、6FDA から合成された PI の最低励起状態が $n-\pi^*$ 状態であることも電子励起の振動子強度を低下させている。加えて、大きく張り出した 2 つの $-\text{CF}_3$ 基により分子鎖間の充填が阻害されて分子間の CT が起こりにくい。一方、P6FDA、P3FDA、P2FDA は電子受容性が非常に強いため空气中や溶媒中の水分を吸収して容易に開環し、これが高分子量の PAA を得られにくくする原因となる。この現象は 2 つの $-\text{CF}_3$ 基がベンゼン環に直接結合し、アシル化時にジアミンとの間に立体障害が働く P6FDA で顕著であるが、6FDA ではこのような問題は生じない。

2.5 脂環式 PI の電子構造と光学的性質

脂環式 PI は紫外～可視域での高い光透過性から、液晶配向膜、光学レンズ、光導波路部品、眼内レンズ、航空宇宙部品など種々の応用³¹⁾が期待されているが、芳香族 PI に比べて合成が困難なこともあり、その光学的な性質について統一的な解釈は試みられていない。Jin ら^{12) 13)}、Volkse ら¹⁸⁾ および長谷川³²⁾ によって報告されている“芳香族酸無水物 + 脂環式ジアミン”の組合せから合成される PI の吸収端が 300 ～ 400 nm にあるのに対し、松本ら¹⁷⁾の合成した“脂環式酸無水物 + 芳香族ジアミン”の組合せから合成される PI の吸収端は 300 nm 付近にあり、さらに光透過性に優れる。一方、2.1 で述べたように、“全脂環式 PI”の吸収端は紫外域 (200 ～ 300 nm) にあり (図 2)、このような短波長の吸収端は分子内に芳香族環を含む PI では達成しえない。

2.6 近赤外域での光透過性

高分子材料を光ファイバーや光電子集積回路における光導波路など、近赤外域 (波長 0.85 ～ 1.65 μm) における導光媒体として用いる場合に問題となるのは、その大きな光損失である。高分子材料における光の損失原因には、大きく分けて「吸収」と「散乱」があるが、光通信の波長は技術の進展とともに長波長化しており (0.85 μm 、1.30 μm から 1.55 ～ 1.65 μm へ)、分子の化学構造に本質的な赤外振動吸収による光損失が支配的となって、高分子材料の光透過特性に制約となることが危惧されている。特にポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリスチレン (PS) に代表される従来のプラスチック材料は、可視域において高い光透過特性を示すものの、近赤外域では大

きな光透過損失を引き起こす。プラスチック材料を近赤外域の導光媒体として使うにあたっては、C-H 結合に起因する高調波吸収を小さくし、その基本振動を長波長側へ移動させることが必要となる。そのための方策として、すでに分子鎖内の水素の重水素 (D) やフッ素 (F) による置換が提案されており、PMMA や PS 中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について、光ファイバー (光学繊維) としての具体的な検討がなされている^{33) ～ 35)}。

図 13 に C-X 結合の高調波振動の吸収波長と規格化エネルギーの関係³⁶⁾、また図 14 に C-H 結合の 2 次、3 次の高調波が重水素化およびフッ素化で長波長側へ移動する様子を示す (簡略化のため変角振動との結合音は省略してある)。赤外光領域に観測される基本振動吸収は化学結合を構成する原子が重くなるほど長波長にシフトし、また倍音の吸収強度は次数が上がるほど小さくなることから、重水素やフッ素置換は光吸収損失の低減に有効であるが、C-D 結合の 3 次高調波が 1.5 μm 付近に存在するため、光通信波長全域での吸収ピーク低減にはやや不十分である。

全芳香族 PI は分子内にアルキル鎖の C-H 結合を持たず、また単位体積あたりの C-H 結合分率が低いため、PMMA や PS に比べると近赤外域における光透過性は高い。ただし、 H_2O の O-H 結合振動の強い吸収が 1.4 μm 付近に存在するため、従来の PI のように吸湿性の高い高分子は、近赤外波長域の光学用途には適さない。一方、含フッ素 PI は、通常の PI に比べて可視光の透過性が大幅に向上しており、またフッ素の導入で屈折率や誘電率が下がるとともに、フッ素の撥水性のために水分の吸収が抑え

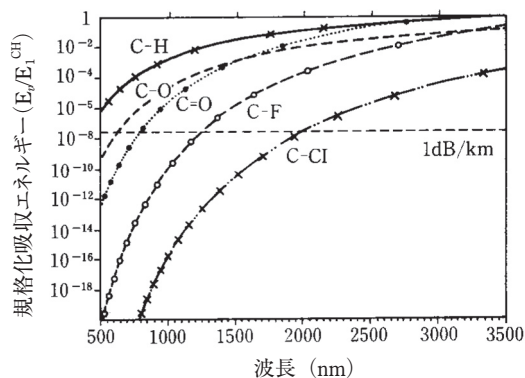


図 13 C-X 結合における高調波振動の吸収波長と規格化エネルギー³⁶⁾

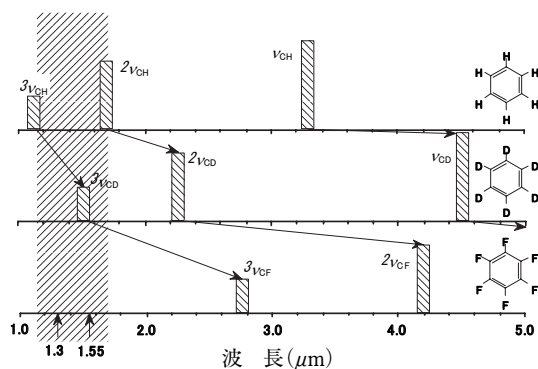


図 14 ベンゼンの D 化、F 化による高調波振動吸収の高波長シフト^{37) ～ 40)}

られるため光学用途に適する。含フッ素 PI の単位体積当たりの水素数比は PMMA や PS の 1/3 以下と小さく、かつこれらの水素はベンゼン環に直接結合した一種のみであるため線幅の増大を引き起こさない。含フッ素 PI である 6FDA/TFDB (7) の近赤外域での光吸収スペクトルを図 15 に示す。0.1 dB/cm 以上の吸収損失を引き起こすのは、芳香族 C-H 結合の第 2 次高調波 ($2\nu_{\text{CH}}$; 1.65 μm)、第 3 次高調波 ($3\nu_{\text{CH}}$; 1.15 μm) と $2\nu_{\text{CH}}$ と C-H 変角振動の結合音 ($2\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{CH}}$; 1.40 μm)、および吸着した水分に起因する O-H 結合の第 2 高調波 ($2\nu_{\text{OH}}$; 1.44 μm) である。1.55 μm 帯は「窓」の位置に存在するため 0.1 dB/cm 以下の光損失値を示しているが、1.30 μm 帯では $2\nu_{\text{CH}}$ および $2\nu_{\text{OH}}$ の吸収がわずかにかかっている。 $2\nu_{\text{OH}}$ に由来する部分は試料の作成過程から水分の混入原因を完全に除去すれば解決することができるが、 $2\nu_{\text{CH}}$ の「すそ」による部分はこの材料の本質的な吸収である。このように、これまで開発された含フッ素 PI は分子鎖中にフェニル基 C-H 結合を有するため、この結合の伸縮振動の高調波あるいは伸縮振動高調波と変角振動の結合音が近赤外域に表われ、1.30 ~ 1.55 μm における光吸収損失は無視できるほど小さくはない。また低損失を達成できる波長域は、「窓」と呼ばれる部分に限定されている。

次世代のポリマー光学材料には、近赤外の広い範囲で低光損失であることが期待されており、そのためには光通信波長全域で吸収ピークが存在しないことが望ましい。そこで、分子構造に水素原子を含まない全フッ素化 PI が合成された^{37)~40)}。図 15 に全フッ素化 PI の 1 つである 10FEDA/4FMPD (8) の

スペクトルを示す。1.49 μm 付近にカルボニル C = O の 5 次の高調波と考えられる微弱な吸収がある他は、近赤外域の全域で吸収ピークが見られず、長距離の光ファイバー通信で用いられる 1.55 μm 帯で優れた光透過性を示している。ただし、この PI に用いた酸無水物である 10FEDA は PMDA と同等の大きな電子吸引性を有するため、フィルムは黄色に着色しており、可視域での光透過性は、部分フッ素化 PI に及ばない。したがって、紫外域から近赤外域までの広い波長域において高透明性を示す PI は現在まで得られていない。

3. PI の蛍光性

3.1 全芳香族 PI の蛍光性

全芳香族 PI の蛍光発光については、Brashkov ら⁴¹⁾ が PMDA/ODA の PAA が 470 nm 付近に青色蛍光を示すもののイミド化後は無蛍光となることを報告して以来、長く研究の対象とはされなかった。しかし、長谷川らが数種の市販 PI フィルム (~50 μm 厚) の蛍光発光を詳細に解析したところ⁴²⁾、図 16 に示すように明確な蛍光を示し、かつ蛍光ピークが長波長化するほど蛍光強度が弱まる傾向が見られた。次いで彼ら自身が調製した PI の蛍光ピーク波長が原料である酸無水物の電子親和力と線形関係にあることを示し、全芳香族 PI の蛍光が励起スペクトルと蛍光スペクトルが大きく離れた CT 性蛍光であることを裏付けた⁴³⁾。Wachsman と Frank⁴⁴⁾ は PMDA/ODA の蛍光強度が熱処理温度の上昇により増強されることを示し、イミド結合部分の共平面化と結びつけて議論したが、この PI の蛍光強度は非

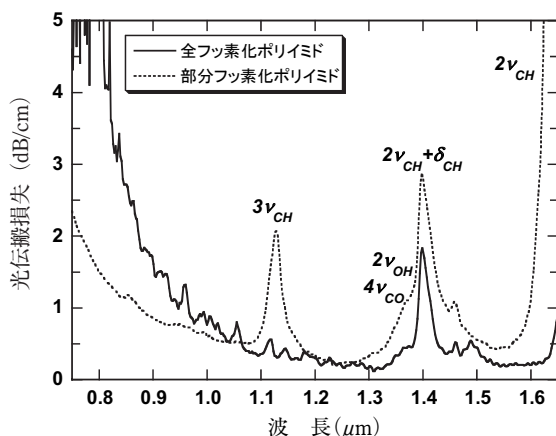
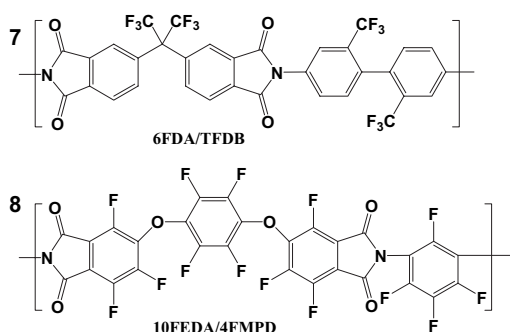
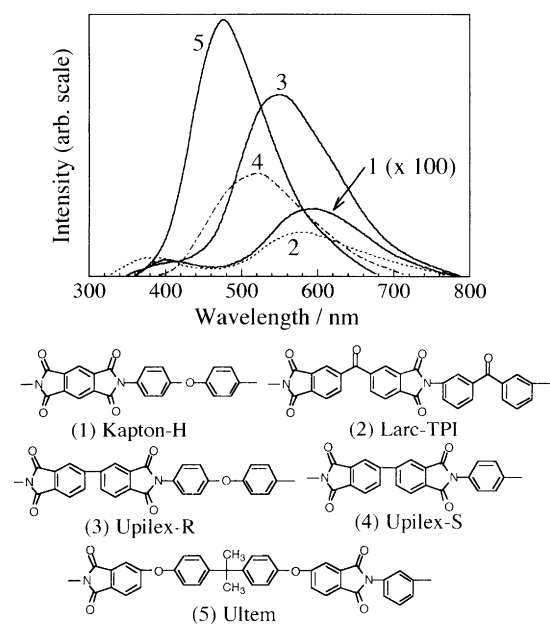
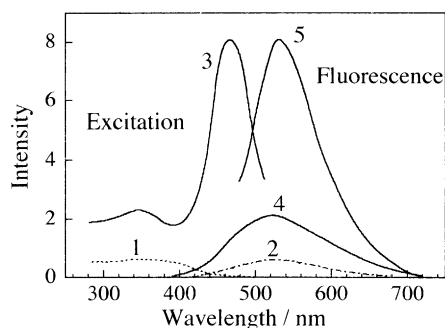


図 15 全フッ素化ポリイミドと部分フッ素化ポリイミドの光導波路の透過損失スペクトル



図 16 市販 PI 薄膜 ($\sim 50 \mu\text{m}$ 厚) の蛍光スペクトル

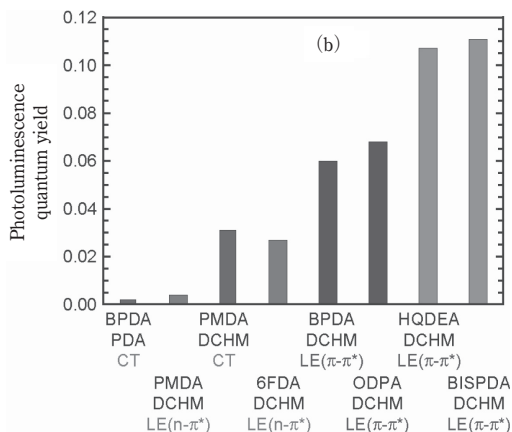
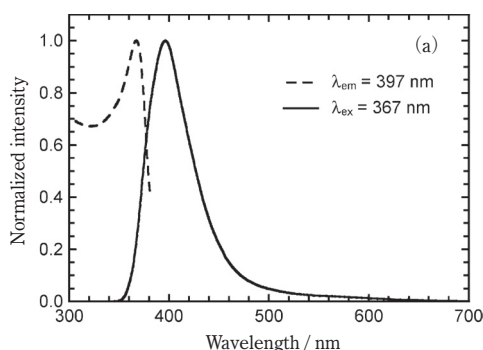
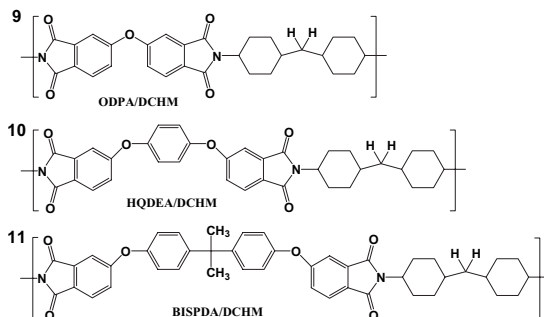
常に微弱である。そこで、長谷川ら⁴⁵⁾は相対的に強い蛍光を示す BPDA/PDA の極薄膜を用いることで、吸収スペクトルと励起ピークが一致し、かつ蛍光ピークのエネルギ差 (ストークス・シフト) が大きいことから CT 蛍光が効率よく生成すること、また自作の厚膜 ($\sim 50 \mu\text{m}$ 厚) を用い、蛍光強度が密度や延伸倍率との間にも線形関係があることを示した⁴⁶⁾。これらは、BPDA/PDA の蛍光が分子鎖のスタッキングや凝集状態を敏感に反映する CT 蛍光であり、図 17 に示すように熱処理温度を 250°C から 330°C に上げるにつれて蛍光強度が大幅に増大するとともに、 465 nm に新たな光吸収／蛍光励起バン

図 17 BPDA/PDA 薄膜の励起 (1,3) / 蛍光 (2,4,5) スペクトル。熱処理条件: 250°C / 2 時間 (1,2)、 330°C / 2 時間 (3,4,5)、励起波長: 350 nm (2,4)、 465 nm (5)

ドが生ずることからも支持された。

3.2 半脂環式 PI の蛍光性

最近、脇田ら^{47) 48)}は、既存の芳香族酸無水物と脂環式ジアミン DCHM から調製される 4 種の PI (BPDA/DCHM (4)、ODPA/DCHM (9)、HQDEA/DCHM (10)、BISPDA/DCHM (11)) 薄膜の励起／蛍光スペクトルを測定し、これらが波長 $342 \sim 367 \text{ nm}$ の光励

図 18 半脂環式 PI (BPDA/DCHM) の励起／蛍光スペクトル (a) と各種 PI 薄膜の蛍光量子収率 (b)。最低励起状態が LE ($\pi-\pi^*$) であり、嵩高い構造を有する半脂環式 PI が高い量子収率を示す。

起により 397 ~ 345 nm に強い青色の蛍光発光を示すことを見出し (図 18a)、“高蛍光性ポリイミド”と名付けた。これらの励起波長が各々のモデル化合物の TD-DFT 計算より得られた LE ($\pi-\pi^*$) 遷移 ($S_0 \rightarrow S_1$) の遷移波長に近く、かつストークス・シフトが小さいことから、これらの PI に見られる蛍光が CT ($\pi-\pi^*$) 蛍光ではなく LE ($\pi-\pi^*$) 蛍光に由来すると結論づけた。また、半脂環式 PI の屈折率と分極率から算出される充填係数 (K_p 値、次節を参照) が BISPDA/DCHM $\approx$ HQDEA/DCHM < OPA/DCHM $\approx$ BPDA/DCHM の順に増加し、一方、蛍光の量子収率 (Φ) が BISPDA/DCHM > HQDEA/DCHM > OPA/DCHM > BPDA/DCHM の順に減少することから (図 18b)、分子鎖の凝集状態が疎な PI ほど高い Φ を示し、かつ最低励起状態が LE ($\pi-\pi^*$) 状態であれば、高々い構造の酸二無水物を用いることで濃度消光が効果的に抑えられ、高い Φ が得られることを示した。

4. PI の屈折率と複屈折

4.1 PI の屈折率楕円体

PI の光学応用を考える際に、屈折率とその異方性 (複屈折) は光透過性とならんで重要な特性である。一般に基板上で作製した PI 薄膜は面内方向と面に垂直な方向で複屈折性を有するため、屈折率楕円体は図 19 (a) のような一軸性となり、屈折率は n_{TE} (面内方向) と n_{TM} (面に垂直な方向) の二値が観測される。これらはアッペ型屈折計やプリズムカプラーに偏光子を組み合わせたことにより、高い精度 (誤差 $\pm 2 \times 10^{-4}$) で測定することができる。

面内と面に垂直な方向の複屈折 ($\Delta n_{\perp} = n_{TE} - n_{TM}$) は PI の膜厚、熱イミド化温度、基板の有無、基板の種類によって変動するが、平均の屈折率 $\bar{n}$ は熱イミド化の条件が同じであればあまり影響を受けないことが知られており、 $\bar{n}$ は下式により求められる。

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{2n_{TE}^2 + n_{TM}^2}{3}} \quad (1)$$

一方、一軸延伸した PI 薄膜の屈折率は、図 19 (b) に示すように二軸性となり、 $\Delta n_{\perp}$ だけでなく面内方向にも n_{TE1} (延伸軸方向) と n_{TE2} (延伸軸に垂直な方向) の二値が観測される。これらも上記の屈折計に偏光子を組み合わせ、試料を 90° 回転させることで測定できる。面内方向の複屈折 ($\Delta n_{//} = n_{TE1} - n_{TE2}$) は延伸比率によって大きく変動し、PI 分子鎖の配

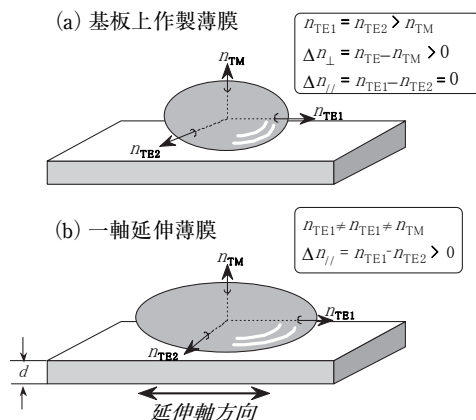


図 19 基板上作製 PI 薄膜と一軸延伸 PI 薄膜の屈折率楕円体

向状態を表す指標となる。PI の密度が一軸延伸によって変化しなければ、平均の屈折率 $\bar{n}$ は下式により求められる。

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{n_{TE1}^2 + n_{TE2}^2 + n_{TM}^2}{3}} \quad (2)$$

なお後述するように、PI の屈折率や複屈折は、他の光学用プラスチック (PMMA や PS など) に比べて大きな波長依存性 (波長分散) を示すので、光学測定に用いた波長を明示する必要がある。

4.2 Lorentz-Lorenz 式に基づく屈折率と複屈折の定式

高分子物質の屈折率は次の Lorentz-Lorenz 式で記述できる。

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{d \cdot N_A}{M} \alpha \quad (3)$$

ここで、 M はモノマー単位の分子量、 d は密度、 N_A はアボガドロ数である。また、 α はモノマー単位の分極率であり、体積の次元を有している。 V_{int} を分子容 (モノマー単位の占める体積で、モル体積をアボガドロ数で除したもの) とすると、 $d = M / (V_{int} \cdot N_A)$ の関係から (3) 式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha}{V_{int}} \equiv \phi \quad (4)$$

Slonimskii ら²⁷⁾ は、70 種の高分子についてその密度から V_{int} を求め、計算から求めたモノマー単位のファンデアワールス体積 (V_{vdw}) と比較することによって両者がほぼ比例関係にあることを見いだした。

$$V_{\text{int}} = \frac{V_{\text{vdw}}}{K_p} \quad (5)$$

ここで、 K_p は充填係数でポリマーの凝集状態を表わしており、この値が大きいほど分子鎖間の充填様式は密であると考えられる。非晶性高分子（一部、半結晶性高分子を含む）の K_p は 0.681 でほぼ一定と報告されている²⁷⁾。

高分子の $\bar{n}$ は式 (4) の ϕ を用いて次のように表される。

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1+2\phi}{1-\phi}} \quad (6)$$

式 (6) の右辺は ϕ の増加に対して単調に増加する関数なので、PI において K_p が化学構造に大きく依存しないと仮定すると、その $\bar{n}$ は (4) 式より α/V_{vdw} によって評価可能、すなわち α/V_{vdw} が大きいほど $\bar{n}$ も高いと考えられる。

一方、高分子の屈折率の異方性（複屈折）は、その値が小さい時、(4) 式を変形して次式のように表される。

$$n_i - n_j = \frac{2\pi}{9} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{(\alpha_i - \alpha_j)}{V_{\text{int}}} \quad (7)$$

ここで $i, j = x, y, z$ であり、 α_{ij} はモノマー単位の x, y, z 方向の分極率である。

分子鎖の長軸（分極率成分を α_1 とする）が薄膜面内に完全に配向し、それと垂直な 2 方向（分極率成分を α_2, α_3 とする）が平均化されている、すなわち分子の長軸回りに等方分布していると仮定すると、 $\Delta n_{\perp}$ に相当する分極率の異方性 ($\Delta \alpha_{\perp}$) は次式で表される。

$$\Delta \alpha_{\perp} = \left(\frac{\alpha_1 + \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2}}{2} \right) - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} = \frac{1}{2} \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \right) = \frac{\Delta \alpha}{2} \quad (8)$$

ここで、 $\Delta \alpha$ を分極率の異方性と呼ぶ。また、PI を一軸延伸して分子長軸の方向に完全配向させた場合の $\Delta n_{\parallel}$ （固有複屈折、 Δn_0 と呼ぶ）に相当する分極率の異方性 ($\Delta \alpha_{\parallel}$) は $\Delta \alpha$ と等しくなる。

上記の理論は、 $\Delta n_{\perp}$ あるいは $\Delta n_{\parallel}$ が大きな場合には成り立たなくなるが、 x, y, z それぞれの方向についての Lorentz-Lorenz の式は、複屈折が大きい場合でも一般性を失わないため、次式が成立する。

$$\frac{n_i^2 - 1}{\bar{n}^2 + 1} = \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_i}{V_{\text{int}}} \quad (9)$$

ここで、 $i = x, y, z$ である。例えば $n_x = n_y \neq$

n_z で $\Delta n = n_z - n_{x,y} > 0$ の場合、(9) 式より以下の式が導かれる。

$$\Delta n(\Delta n + 6\bar{n}) = 4\pi(\bar{n}^2 + 1) \frac{\Delta \alpha}{V_{\text{int}}} \quad (10)$$

これより $\Delta \alpha$ と Δn は比例関係ではなくなるが、 $\Delta \alpha/V_{\text{int}}$ の増加に伴って Δn が増加することには変わりがない。

4.3 量子化学計算による屈折率と複屈折の評価

本論では上記の理論をさらに単純化して、PI の分極率が原料物質である酸無水物とジアミンの分極率の和で近似できると仮定し、各種の酸無水物とジアミンについて計算した α/V_{vdw} と $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ を用いて PI の屈折率と複屈折の評価を試みる。DFT 法 (B3LYP/6-31 + G (d)) を用いて、図 9、10 に示した酸無水物およびジアミンのファンデアワールス体積 (V_{vdw})、分子分極率 ($\bar{\alpha}$)、分極率異方性 ($\Delta \alpha$) を計算した。ここで、 $\bar{\alpha}$ は分極率テンソルの 3 つの主値 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) の平均値（ただし、 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$ ）、分極率異方性は、上記のように $\Delta \alpha = \alpha_1 - (\alpha_2 + \alpha_3)/2$ で定義する。前節で示した理論と上述の仮定を採用すると、高い屈折率を有する PI は、 $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ の大きな酸無水物とジアミンの組合せによって得られ、また低い屈折率を有する PI は、 $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ の小さな酸無水物とジアミンの組合せによって得られることになる。加えて、PI が膜面内に完全配向あるいは一軸方向に完全配向した場合、高い複屈折を有する PI は、 $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ の大きな酸無水物とジアミンの組合せによって得られ、また低い屈折率を有する PI は、 $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ の小さな酸無水物とジアミンの組合せによって得られることになる。しかし、一般に原料物質（酸無水物、ジアミン）の分極率テンソルの主軸方向と PI の配向方向が一致するとは限らないため、この計算で評価が可能なのは、あくまでも分極率テンソルの主軸の 1 つが、完全配向状態において分子の配向方向と一致した場合の仮想的な複屈折である。

量子化学計算によって得られた $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ の関係を、酸無水物およびジアミンについてプロットした結果を図 20 に示す。パラツキは大きいものの $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ の計算値は正の相関にあり、このことは分極率の大きな PI 原料が大きな分極率異方性を示す傾向を意味している。 $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta \alpha/V_{\text{vdw}}$ の最も大きな酸無水物は terPDA、BPDA などの

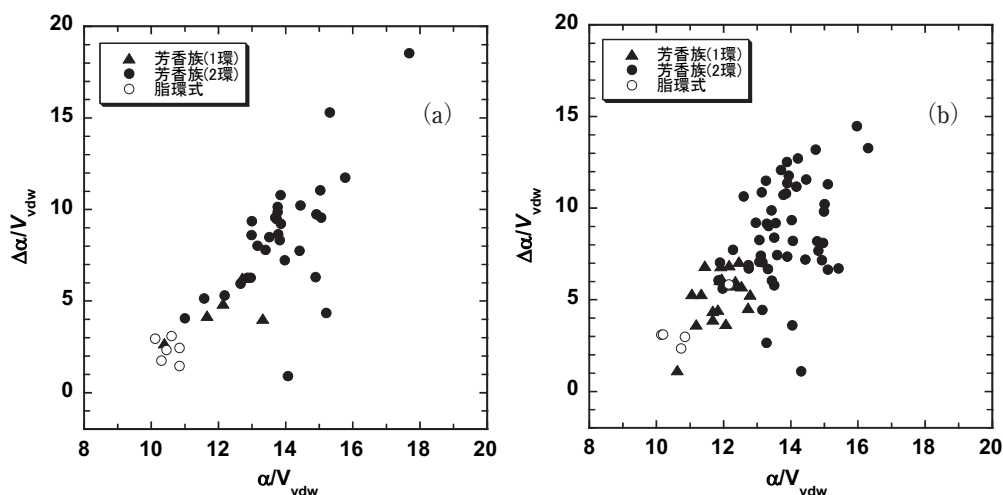


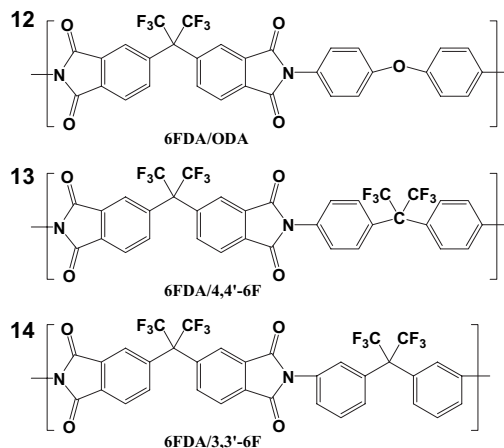
図 20 DFT 法で計算した (a) 酸無水物における $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の関係および (b) ジアミンにおける $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の関係

ターフェニルやビフェニル構造を有するものと、2つのベンゼン環がエーテル基 (-O-) やカルボニル基 (-CO-) で結合したもの (ODPA, BTDA) であり、一方、最も小さな酸無水物は、まず芳香族環を含まない脂環式の酸無水物 (図中の○で表示)、次いで含フッ素酸無水物である。2つのベンゼン環がスルホン基 (-SO₂-) で結合した DSDA は $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ が大きい割に $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ が小さく、一般的な傾向から外れている。 $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ と $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ の最も大きなジアミンは、ビフェニル骨格を有する BZ、2FBZ の他、2つのベンゼン環がエーテル基 (-O-) やスルフィド基 (-S-) で結合したもの (3,3'-CO、4,4'-CO、3,3'-DDS、4,4'-DDS) である。また、最も小さなジアミンは、酸無水物と同様に、まず脂環式のジアミン (図中の○で表示)、次いでベンゼン環1つからなる含フッ素ジアミン (P4F、M4F、2TFMPDA、TFMPDA) である。2つのベンゼン環からなるジアミンに直接フッ素が結合しているものは、全フッ素化物 (8FBZ、8FODA、8FODA) を含め、それほど顕著な低分極率を示していないが、トリフルオロメチル基 (-CF₃) が導入されたもの (TFDB、3,3'-6F、4,4'-6F) は、低い $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ を示している。また、メチル基が4つ結合した TMPDA も $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ 、 $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ ともに小さい。2つのベンゼン環がスルホン基 (-SO₂-) で結合したジアミン (3,3'-SO₂、4,4'-SO₂) は $\bar{\alpha}/V_{\text{vdw}}$ が大きい割に $\Delta\alpha/V_{\text{vdw}}$ が小さく、やはり一般的な傾向から外れている。結果として、フッ素を含まないビフェニル構造を含む PI は屈折率と複屈折が相対的に高く、一方、脂環式構

造やフッ素含量の高い PI は屈折率、複屈折がともに低いと予測される。

4.4 各種 PI の屈折率と複屈折

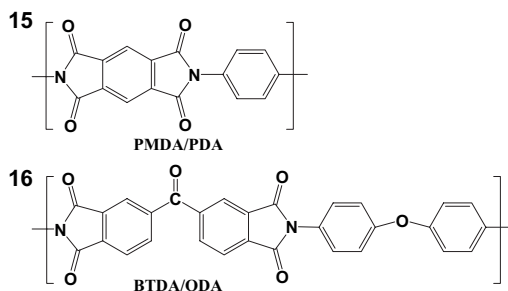
PI の熱処理条件と屈折率 (および複屈折) の関係を初めて報告したのは Russel ら⁴⁹⁾ である。PMDA/ODA (1) の PAA の n_{TE} 、 n_{TM} ($\lambda = 633 \text{ nm}$) が、215 °C での熱イミド化後にそれぞれ約 0.09、0.04 上昇し、複屈折 $\Delta n_{\perp}$ も 0.024 から 0.078 に上昇したが、 $\bar{n}$ と $\Delta n_{\perp}$ はともにイミド化温度 (200 ~ 400 °C) や PAA の分子量にはほとんど影響を受けなかった。次いで、Reuter ら⁵⁰⁾ が光導波路用途を目的として 6FDA からなる 3 種の PI (6FDA/ODA、6FDA/4,4'-6F、6FDA/3,3'-6F、12-14) の光透過損失と屈折率 (n_{TE} 、 n_{TM}) の熱処理条件依存性を報告した。



どのPIも0.0030～0.0089と非常に小さな $\Delta n_{\perp}$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$)を示すが、6FDA/4,4'-6Fの $\Delta n_{\perp}$ が300℃の熱処理によって3.5倍に増加するのに対し、6FDA/3,3'-6Fの $\Delta n_{\perp}$ は逆に1/2に減少した。

Herminghaus⁵¹⁾らは、BPDA/PDA (2)が $\Delta n_{\perp} = 0.240$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$)と非常に大きな複屈折を示し、しかもその値は膜厚 (0.4～4.0 μm) にほとんど依存しないことを示した。物質の誘電率(ϵ)は、周波数が高く吸収がない場合に $\epsilon = n^2$ (Maxwellの関係)となるが、 $n_{\text{TE}} > n_{\text{TM}}$ の場合には $\bar{n}$ と n_{TM} は異なった値となる。彼らはPIを絶縁膜などに使う際に、膜厚方向の誘電率($\epsilon_{\perp}$)だけを測定すると、実際の誘電率(ϵ)よりも小さく見積もられる点に注意すべきことを指摘した。一方、Linら⁵²⁾はPMDA/ODAの Δn が基板の種類(熱膨張率の異なるAl、SiO₂、Au、Ni基板)やPAA溶液の濃度にはよらないこと、PMDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ が膜厚の減少(6 μm 以下)に伴って顕著に増加し、6FDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ もわずかに増加することを報告した。次いでCoburnら⁵³⁾は、PMDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ の膜厚依存性をより広い範囲(2.0～16.5 μm)で測定し、基板から剥がすことによって $\Delta n_{\perp}$ が4～7%減少すること、 $\Delta n_{\perp}$ は相対湿度の上昇と共に減少し、その減少の度合いは剥離した薄膜よりも基板に密着した薄膜で顕著であることを報告した。

Reeら⁵⁴⁾は、同時期にPMDA/PDA (15)、BPDA/PDA (2)、PMDA/ODA (1)、BTDA/ODA



(16)の4種のPIの膜厚を広範囲に変化させて(数 μm ～115 μm) $\Delta n_{\perp}$ を調べ報告している(図21)。BPDA/PDAは薄膜(4 μm 以下)では膜厚依存性を示さないが、PMDA/PDAと同様、10 μm 以上では膜厚の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ は緩やかに減少していく。一方、PMDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ は数 μm から30 μm まで減少し、以後ほとんど変化しない。BTDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ は10 μm 以下での減少が顕著で、50 μm 以上の $\Delta n_{\perp}$ は非常に小さい。4種のPIの $\Delta n_{\perp}$ は上記の順番に小さくなるが、彼らはこれらの変化をPIの化学構造の特徴で説明しようと試みている。すなわち、分子内に回転自由度の少ない剛直な構造を有するPIほど $\Delta n_{\perp}$ は大きく、一方、分子内に屈曲構造を有するPIの $\Delta n_{\perp}$ は小さく、 $\Delta n_{\perp}$ の膜厚依存性も大きいと述べている。

長谷川ら⁵⁵⁾もBPDA/PDAのPAAとPI薄膜の屈折率(n_{TE} 、 n_{TM})の膜厚依存性を報告している。Pyoら⁵⁶⁾らは酸無水物としてPMDA、ジアミンとして

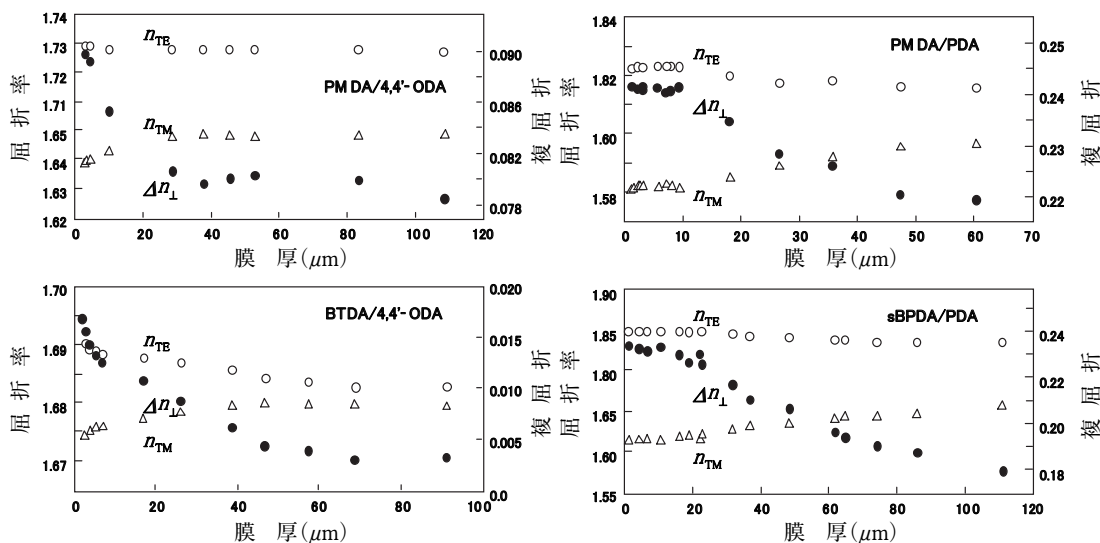


図21 4種PI膜の面内屈折率 n_{TE} (○)、面外屈折率 n_{TM} (△)、複屈折 Δn (●)の膜厚依存性

5種の2,2'-置換ベンジジンを用いた剛直棒状PIを合成し、それらの屈折率(n_{TE} , n_{TM}) ($\lambda = 633$ nm)を報告した(図22)。 $\bar{n}$ の値はジアミンの構造についてBZ(R:なし) > 2FBZ(-F) > DMDB(-CH₃) $\approx$ MDAS(-OCH₃) > TFDB(-CF₃)の順に低下し、これは上に示した $\bar{\alpha}/V_{vdw}$ (計算値)の順序:BZ > 2FBZ > MDAS $\approx$ DMDB > TFDBとよく一致している。 $\Delta n_{\perp}$ は屈折率と同じく、BZ > 2FBZ > DMDB > MDAS > TFDBの順に低下しているが、 $\Delta \alpha/V_{vdw}$ (計算値)はBZ > 2FBZ > DMDB > TFDB > MDASの順となり、MDASとTFDBの順序が逆転している。これは含フッ素PIでは充填係数 K_p が顕著に低下するため、屈折率と複屈折の低下に及ぼす-CF₃基の効果が現れている。これら5種のPIは、“屈折率の高いものほど複屈折も大きい”という量子化学計算から推定された結果を支持しているが、これは全てのPIが共通の分子骨格を持ち、しかも分子内回転の自由度をほとんど持たず、ジアミン成分の分極率主軸と分子鎖軸が完全に一致しているためと考えられる。

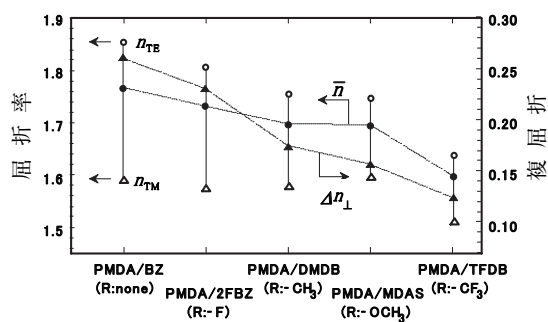


図22 PMDAと2,2'-二置換-4,4'-ジアミノビフェニルからなるPIの屈折率と複屈折

4.5 含フッ素PIの屈折率制御

一般に含フッ素PIは非晶性と透明性が高く、実用上十分な耐熱性を有しており、誘電率と吸湿性も低いため、光学用PIとして用いられることが多い。小勝負ら^{57)~59)}は含フッ素PIの化学構造による屈折率と複屈折の変化を調べるため、(1)ジアミンをTFDBに固定して酸無水物の構造を変化させた場合(図23(a))と、(2)酸無水物を6FDAに固定してジアミンの構造を変化させた場合(図23(b))について、PIの化学構造が屈折率に与える影響を調べた。どちらの場合もPIのフッ素含量の増加と

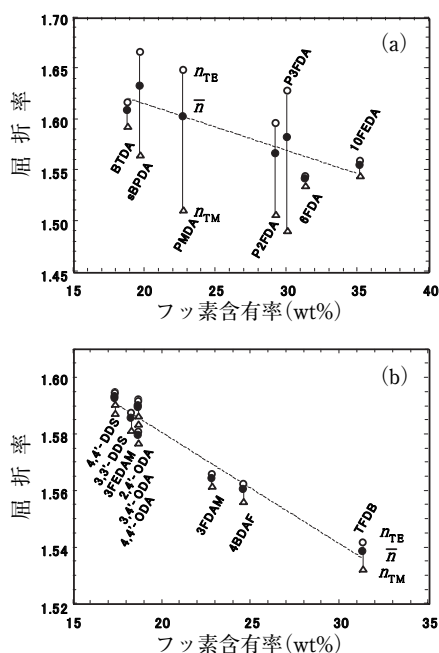


図23 (a) ジアミン、(b) 酸無水物を固定した場合の含フッ素PIの屈折率(複屈折: $\Delta n_{\perp} = n_{TE} - n_{TM}$)

ともに $\bar{n}$ が減少していく傾向がみられるが、図23(a)ではTFDBが剛直な構造を持つため、得られるPIの複屈折 $\Delta n_{\perp}$ は酸無水物の構造に依存して大きく変化し、PMDA > P3FDA > BPDA > P2FDA > BTDA > 10FEDA > 6FDAの順となっている。 $\Delta \alpha/V_{vdw}$ の計算結果と比べると、PMDA骨格の酸無水物(PMDA, P3FDA, P2FDA)の $\Delta n_{\perp}$ が計算から予測される値よりも大きい。これはPMDAの平面構造がPI分子鎖軸の回りに等方的に分布しているのではなく、薄膜の面内方向に沿って配向していることを意味している。一方、図23(b)に見られるように、Reuterら⁵⁰⁾が明らかにしたのと同様、6FDAを用いるとすべてのジアミンで $\Delta n_{\perp}$ の小さなPIが得られ、フッ素含量と $\bar{n}$ の相関も高い。これらの結果は、PIの化学構造に含まれるフッ素含量によって $\bar{n}$ は比較的容易に制御できるのに対し、 $\Delta n_{\perp}$ の制御はやや困難であることを示している。

そこで松浦ら⁶⁰⁾は、2種の含フッ素PIの共重合によって屈折率(n_{TE} , n_{TM}) ($\lambda = 1320$ nm)と複屈折($\Delta n_{\perp}$)の同時制御を試みた(図24(a))。PMDA/TFDB(17)の $\Delta n_{\perp}$ は0.1232、一方6FDA/TFDB(7)の $\Delta n_{\perp}$ は0.0082と大きく異なるので、共重合体において後者の含量の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ は急激

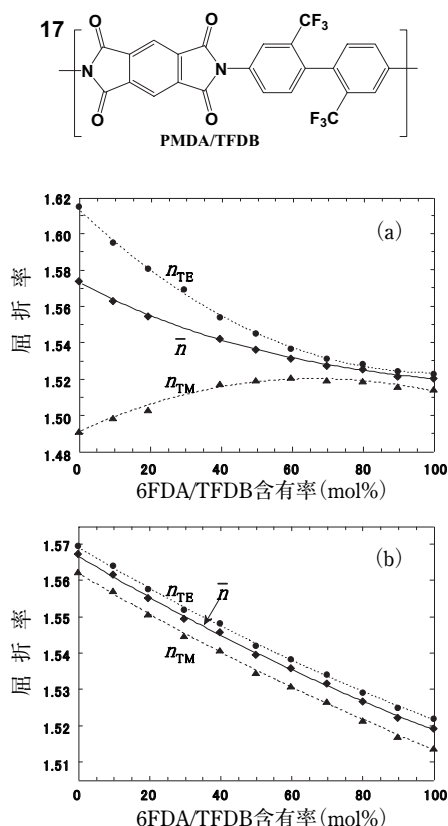
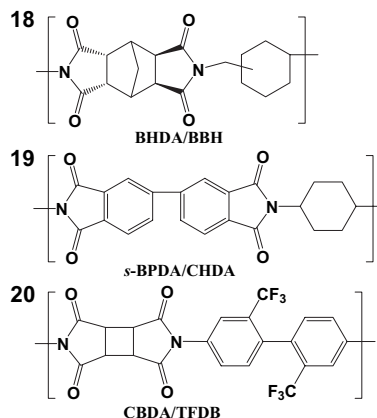


図24 (a) PMDA/TFDBと6FDA/TFDBの共重合体、(b) 6FDA/ODAと6FDA/TFDBの共重合体からなるPIの屈折率(複屈折: $\Delta n_{\perp} = n_{TE} - n_{TM}$)

に低下し、70 %以上で $\Delta n_{\perp}$ はほぼ一定となる。また6FDA/TFDB含有量0～100 %で、 $\bar{n}$ は3.4 %変化させることができる。松浦・小林ら^{(61) (62)}は引き続いて、6FDA/ODAの $\Delta n_{\perp}$ (0.0072) が6FDA/TFDBとはほぼ同等で、しかも $\bar{n}$ が3.1 %大きいことに注目し、これらの共重合体を合成して屈折率の測定を行った(図24 (b))。屈折率は6FDA/TFDBの含量に対して直線的に変化し、しかも $\Delta n_{\perp}$ は全ての範囲で0.0069～0.0082と低く、複屈折を一定にしたまま屈折率を変化させることができる。この特性は、任意の屈折率差を持つ光導波路や光ファイバーの作製に好適である。一方、10FEDAから合成される全フッ素化PIの複屈折($\Delta n_{\perp}$)はさらに小さく、10FEDA/4FMPD (4) で0.004、他のジアミンを用いた場合に0.004～0.006と全芳香族PIで最も低いレベルの値が得られている^{(37)～(40)}。

4.6 脂環式PIの屈折率

松本ら⁽⁶³⁾は、脂環式酸無水物(BODAdx)とODAから合成されるPIの $\Delta n_{\perp}$ は0.0170～0.0172とそれほど小さくないが、同じ酸無水物と3,4'-APBから合成されるPIの $\Delta n_{\perp}$ ($\lambda = 633$ nm) は0.0000～0.0004と非常に小さいことを報告している。また、PMDA/ODA ($\Delta n_{\perp} = 0.0791$, $\bar{n} = 1.6883$)と比較した場合、脂環式酸無水物の使用で $\bar{n}$ は4.2～5.3 %低下し、また全脂環式PIであるBHDA/BBH (18) の場合には、 $\Delta n_{\perp}$ は完全に0となり、 $\bar{n}$ も1.522と10 %も低下する。これらは図20で示したように、脂環式の酸無水物やジアミンの $\bar{\alpha}/V_{vdw}$ や $\Delta\alpha/V_{vdw}$ が非常に小さいことから説明される。長谷川ら⁽³²⁾は、剛直な構造を持つ半芳香族PI、BPDA/CHDA (19)とCBDA/TFDB (20)が、低い線膨張率とやや大きな複屈折(0.05～0.13) ($\lambda = 589$ nm)を示し、しかも n_{TE} 、 n_{TM} は膜厚にあまり依存しないこと、CBDA/TFDBについては膜厚の増加とともに $\Delta n_{\perp}$ がわずかに増加することを報告している。これらのPIは低熱膨張率に加え、芳香族PIに比べて屈折率が低いことから、誘電率も低いと予想される(2.85、2.66)ため電子用途に適すると考えられる。



4.7 屈折率の波長依存性

光学材料の屈折率の波長依存性は以下で定義されるアッペ数 ν_D で評価するのが一般的である。

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (11)$$

ここで、 n_C 、 n_D 、 n_F はそれぞれ波長656、589、486 nmにおける屈折率である。脂環式PIのように吸収端が紫外域にあり、紫外～可視短波長域で使用されるPIの屈折率分散の評価にはこのアッペ数が

適当であるが、芳香族 PI は 400 ~ 550 nm に吸収端を持ち、吸収端の近傍では屈折率の異常分散が生ずるため、可視長波長域～近赤外域での分散評価には適さないと考えられる。安藤ら⁶⁴⁾は、11 種の芳香族 PI について、633、1320、1523 nm の 3 波長における平均の屈折率 $\bar{n}_{633}$ 、 $\bar{n}_{1320}$ 、 $\bar{n}_{1523}$ を測定し、Cauchy の単純近似式によるフィッティングを行った。

$$\bar{n}_\lambda = \bar{n}_\infty + \frac{D}{\lambda^2} \quad (12)$$

ここで、 λ は測定波長 (nm)、 $\bar{n}_\infty$ は波長無限大における仮想的な屈折率、 D は波長分散の大きさを示す係数である。その結果、全芳香族 PI の $\bar{n}_\infty$ と D は線形関係にあり (図 25)、屈折率の高い PI ほど大きな波長依存性を示すことが明らかとなった。

4.8 含硫黄・高屈折率ポリイミド

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や導波路構造が取り入れられつつある。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 ($> 250^\circ\text{C}$) と低い複屈折 (Δn) が要求される。そこで、PI はベンゼン環や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ている。高屈折の点からは、すでに 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: $\lambda = 1324 \text{ nm}$ において等方的な屈折率: $n = 1.698$ 、フィルム面内と面外の複屈折: $\Delta n = 0.090$ を示すことが報告されている⁶⁵⁾。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ため、汎用の PI とは異なる分子設計が必要となる。上田らは高い硫黄重量含有率 (S_c) を有する全芳香族ポリイミド (下図) を合成して、 $\lambda = 633 \text{ nm}$ で $n = 1.7$ を超える高屈折率を示すことを報告している^{66)~79)}。

酸無水物を BPDA に固定、またはジアミンを APTT に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 26 (n_{cal} は図の凡例内) に示す。これらの PI は密度が未知なので凝集係数: $K_p = 0.6$ 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響をあまり受けず、 n_{cal} は硫黄原子の重量分率 (S_c) に沿って単調に増加する。ただし、スルホニル基 ($-\text{SO}_2-$) 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、 S_c にともなって 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

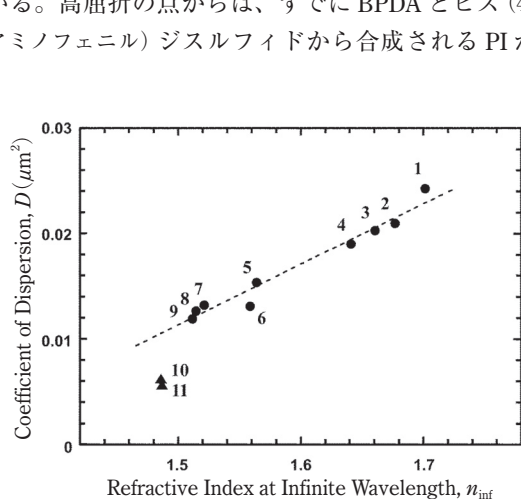
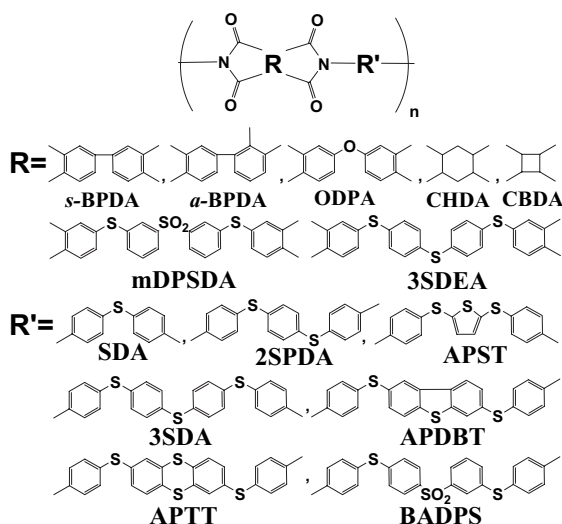


図 25 PI における $\bar{n}_\infty$ と D の関係 (●全芳香族 PI、▲半脂環式 PI)



含硫黄ポリイミドの構造式

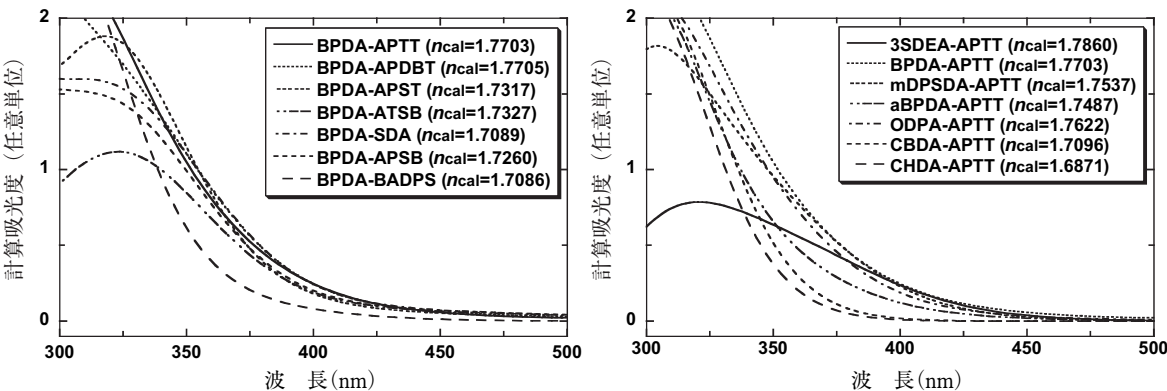
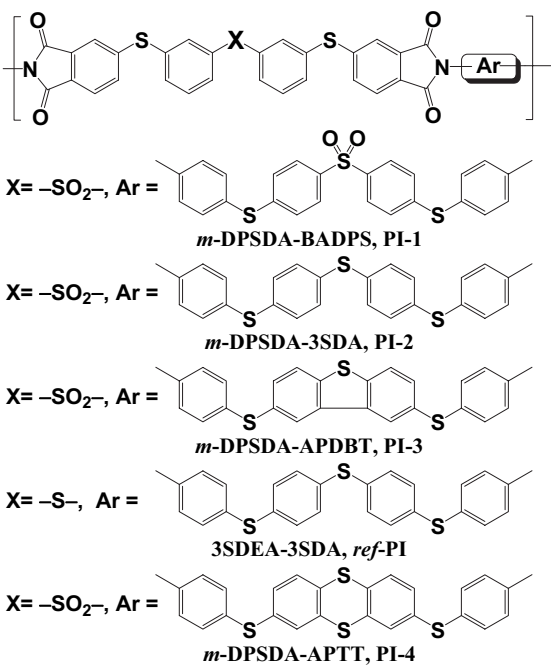


図 26 酸無水物を BPDA に、またジアミンを APTT に固定した場合の PI の屈折率計算値と計算吸収スペクトル⁸¹⁾



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

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ため n_{cal} の低下が予想される。

また左図に *m*-DPSDA 酸無水物と 4 種の含硫黄ジアミンを組み合わせて合成した PI の構造式を、また表 3 にこれらの PI フィルムの熱的・光学的性質を示す。これらの PI は、主鎖のベンゼン環やイミド環をつなぐ構造がすべて $-S-$ または $-SO_2-$ であることから、 S_c は 19～22 % と高く、 $\lambda = 633$ nm での平均屈折率 ($\bar{n}$) は 1.716～1.748 とこれまで知られているポリマー中で最高レベルの値を示している⁶⁸⁾。

加えて、 $-S-$ 結合や $-SO_2-$ 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。ガラス転移温度 (T_g) も 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⁾。ただし、これらの PI 薄膜の吸収端 (カットオフ波長、 λ_{cutoff}) が可視域に近いため

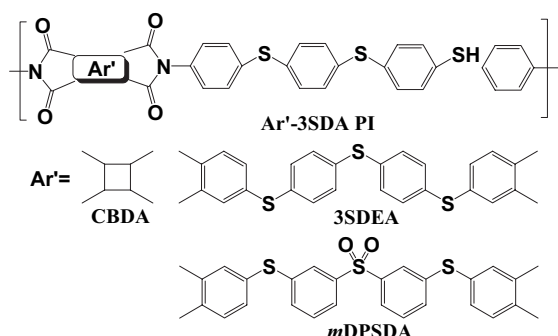
表 3 含硫黄ポリイミドの熱物性と光学物性⁶⁸⁾

ポリイミド	$S_c^a)$ (wt%)	$T_g^b)$ (℃)	$T_{5\%}^c)$ (℃)	$\lambda_{cutoff}^d)$ (nm)	$T_{450}^e)$ (%)	$d^f)$ (μm)	屈折率と複屈折 ^{g)}				
							n_{TE}	n_{TM}	$\bar{n}$	Δn	$n_{cal}^h)$
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 における浸透率。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) 参考試料 : 3 SDEA-3SDA ポリイミド。

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、 $\lambda = 450$ 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26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 $-\text{SO}_2-$ の嵩高さと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の構造式を下图に、また得られたフィルムの光透過スペクトルを図27に示す⁽⁹⁾ *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 の低下も顕著である。

図26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28に示す⁽⁸⁰⁾。ここ



3SDA ジアミンから合成される含硫黄ポリイミド

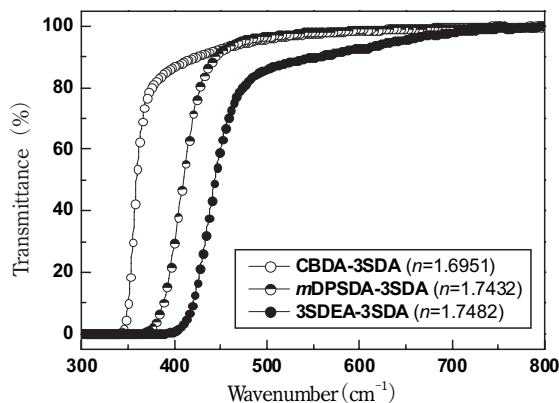


図27 含硫黄ポリイミドの光透過スペクトル

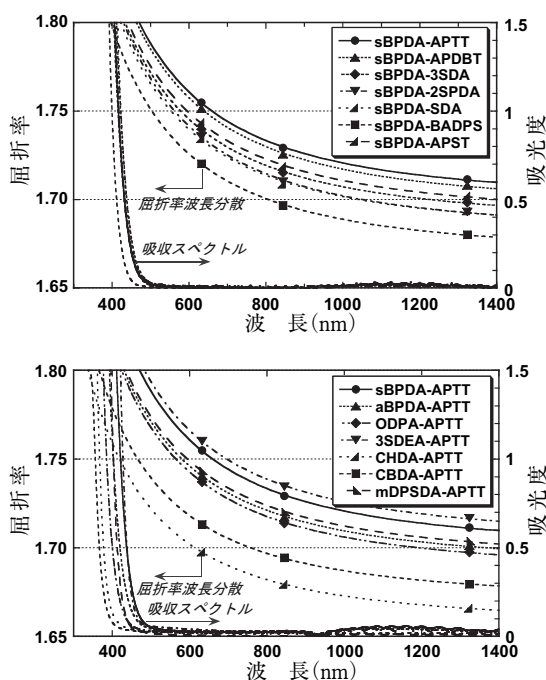


図28 酸無水物をBPDAに、またジアミンをAPTTに固定した場合のPIの屈折率実測とフィルムで観測された吸収スペクトル

で、屈折率測定にはプリズムカプラー(Metritron PC-2000)を用い、光吸収の影響が少ない長波長域($\lambda = 633, 845, 1324$ nm)において n_{TE} と n_{TM} を測定した。それぞれの波長での平均屈折率(n_{λ})は(3)式から求め、その波長依存性を単純Cauchy式((12)式)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⁽²¹⁾。屈折率の波長分散は図28に示すように単純Cauchy式で近似でき、また吸収端も計算と実測でよい一致を示している。ただし、図29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ることによりさらに高精度の屈折率予測が可能となる。また、図30に示すように酸無水物を固定した場合には S_c と n_{∞} には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。

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 を与えるが、これは α/V_{int} が高いとともにBPDA近傍の稠密な凝集状態が原因と考えられ、 n_{av} (実測)と n_{cal} (計算)から算出した K_p 値もこの傾向を支持している。合成されたPI中、

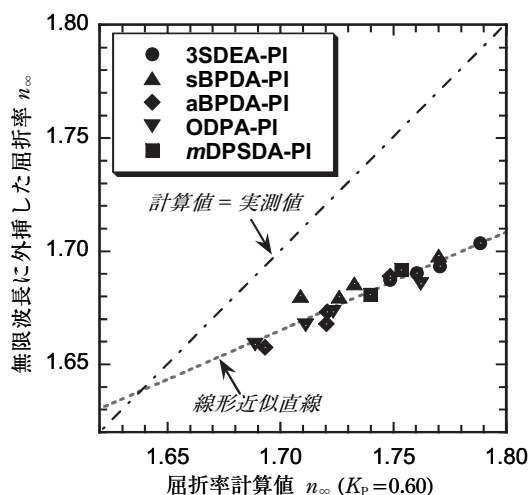


図29 屈折率計算値 ($K_p = 0.6$ を仮定) と3波長での屈折率実測値を無限波長に外挿して得た屈折率 (n_∞) の比較

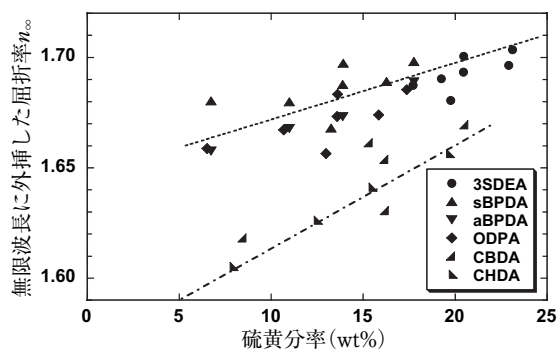


図30 PIの硫黄含有率 (S_c) と無限波長への屈折率外挿値 (n_∞) の関係 (酸無水物で分類)²⁰⁾

S_c が最も高い3SDEA-APTが屈折率最高値 ($n_{633} = 1.761$) を示し、他の硫黄含有PIの n_{633} 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。ただし、全芳香族酸無水物から得られるすべての含硫黄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に代表される含硫黄酸無水物の電子吸引性が高く、それとともに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 (無色透明化) には、脂環式酸無水物や含フッ素酸無水物が有効だが、それらの低い分子分極率の影響で n_{633} は1.7程度まで低下してしまう。3SDEA-APTと同等の高い屈折率を有し、かつ無色透明の全芳香族PIは未だ得られておらず、新規の分子設計指針の構築が待

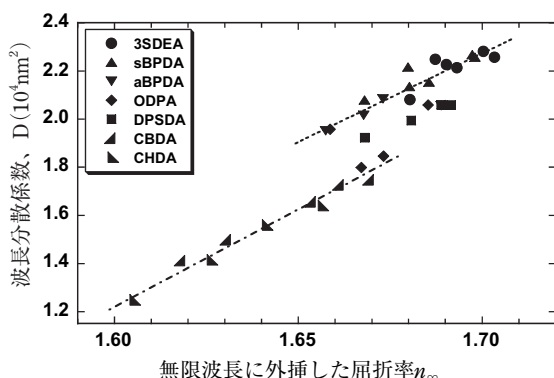


図31 無限波長屈折率 (n_∞) と波長分散係数 (D) の関係⁸⁰⁾

たれている。

含硫黄PIにおける n_∞ と D の関係 (図31) は以前の検討結果⁶⁴⁾ によく対応しており、高屈折のPIほど大きな波長 (図25) 分散 (D) を示している。

ただし、電子吸引性が低く吸収端が短波長側にあるODPAや *m*-DPSPDAから調製されたPIは他のPIに比べて低い分散性 (小さな D 値) 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BPDAは同じジ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。 $\lambda = 633, 845, 1324$ nmにおける屈折率分散を単純Cauchy式で近似して得られた ν_{vis} と n_{633} の関係を図32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“アッペ数の限界線”を超えており、波長分散が小さな光学ポリマーであることを示している。

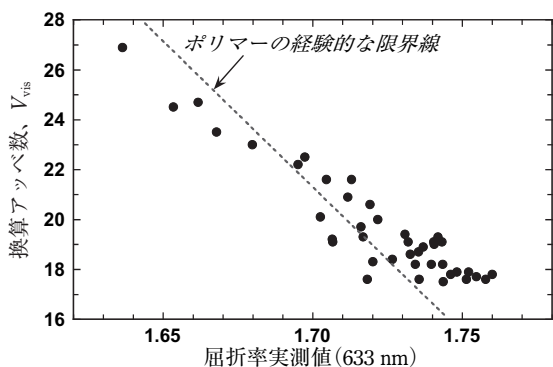


図32 含硫黄PIの屈折率と換算アッペ数の関係⁸⁰⁾。点線は汎用光学ポリマーに見られる限界線を示す。

4.9 一軸延伸 PI の複屈折制御

中川⁸¹⁾は、PMDA/ODA (1) の PAA 薄膜を (a) 基板から剥がしてからイミド化、(b) 基板上でイミド化、(c) 一軸延伸 (延伸比率 83 %) をかけながらイミド化した試料の屈折率 (n_{TE} , n_{TM}) ($\lambda = 633$ nm) を試料面を回転させて測定した。試料 (a) と (b) の屈折率楕円体は図 19 (a) に相当している。屈折率はどちらも面内で等方的 ($\Delta n_{//} = 0$) であるが、 $\Delta n_{\perp}$ の値には大きな違いがあり前者は 0.01、後者は 0.08 である。この違いは、PI の $\Delta n_{\perp}$ が基板と PI との熱膨張率差に起因する応力に由来していることを示している。一方、試料 (c) の屈折率楕円体は図 19 (b) に相当し、 n_{TE} に大きな面内異方性 (面内複屈折: $\Delta n_{//} = n_{TE1} - n_{TE2}$) が現れている。興味深いことに、 n_{TM} にはほとんど方向依存性が見られず、このことは一軸延伸による PI の配向変化が薄膜の面内方向においてのみ生じ、面と垂直な方向の配向状態には影響が現れないことを示している。また、一軸延伸 PI の面内複屈折は延伸比率 30 % でほぼ飽和し、 $\Delta n_{//} = 0.18$ と大きな値となることが明らかにされた。

Hardaker ら⁸²⁾は、延伸比率を変えて一軸延伸した PMDA/ODA 薄膜の屈折率 (n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM}) を測定している (図 33 (a))。イミド化しながら一軸延伸した場合⁸¹⁾と異なり、 n_{TM} はわずかではあるが延伸比率の増加に伴って減少するものの、 $\bar{n}$ はほとんど影響を受けない。屈折率楕円体の形状変化を表したのが図 33 (b) であり (図中の○印を参照)、延伸比率が 0 の時は面に垂直な軸に対して対称 ($n_{TE1} = n_{TE2} > n_{TM}$) であった楕円体が、徐々に延伸軸に対して対称 ($n_{TE1} > n_{TE2} = n_{TM}$) な楕円体に近づいていく様子

が示されている。長谷川⁸³⁾は、膜厚を変えて調製した BPDA/PDA (2) の PAA 薄膜を一軸延伸後、金属枠に固定して熱イミド化した試料の屈折率 (n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM}) ($\lambda = 589$ nm) を測定し、図 33 (a) と類似の傾向を得ている。50 ~ 60 % の延伸比率で PI の屈折率楕円体は延伸軸に対して軸対称 (一軸性) となり、 $\Delta n_{//}$ の飽和値は約 0.44 と非常に大きい。彼らは主鎖に組み込んだ微量の色素成分の吸収の 2 色性から PI 分子鎖の配向度を算出して $\Delta n_{//}$ と比較することにより、BPDA/PDA の固有複屈折 (Δn_0) を 0.66 と試算している。

図 34 は構造の異なる 6 種の PAA 薄膜に、一

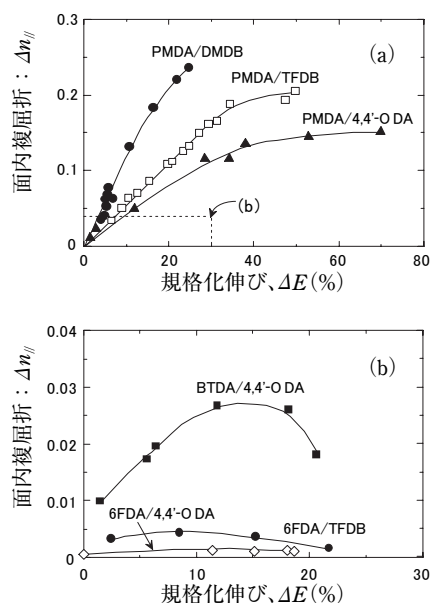


図 34 6 種のポリイミド薄膜を自発的に一軸延伸させた場合の規格化伸びと面内複屈折の関係⁸⁴⁾

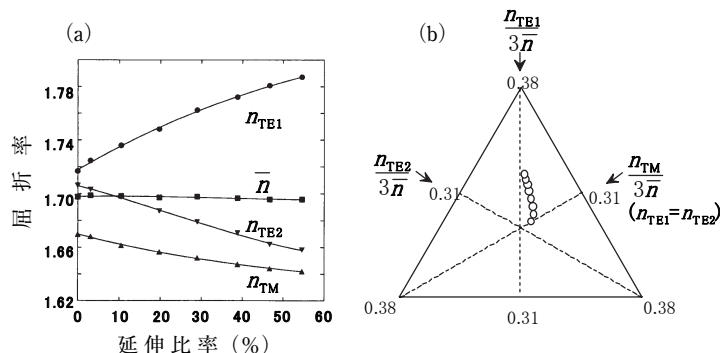
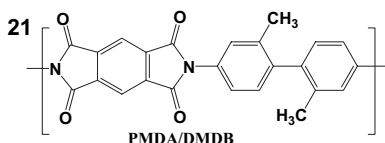


図 33 (a) 一軸延伸した Kapton 膜の 3 方向の屈折率 (n_{TE1} , n_{TE2} , n_{TM}) と延伸倍率の関係、(b) 一軸延伸膜の規格化屈折率の 3 角形プロット⁸²⁾



定の応力をかけながら最高イミド化温度を変化させた場合の $\Delta n_{\parallel}$ と規格化伸び (ΔE) の関係を示している⁸⁴⁾。剛直棒状の PMDA/DMDB (21) や PMDA/TFDB (17) の $\Delta n_{\parallel}$ が最も大きく、次いで PMDA/ODA (1) が大きい。PMDA/DMDB では 0.24 と非常に大きな $\Delta n_{\parallel}$ が得られており、しかも図に見られるようにこの値は飽和値ではない。一方、分子内に 2 つの連結基を持つ BTDA/ODA や 6FDA から合成される 2 種の PI は上記 3 種の 1/10 以下の $\Delta n_{\parallel}$ しか示さないことがわかる。剛直棒状の PI の $\Delta n_{\parallel}$ が大きく、屈曲部分を持ち 3 次元的な構造を有する PI の $\Delta n_{\parallel}$ は小さいことは、化学構造の特徴を強く反映しており、固有複屈折 (Δn_0) の大きさもこの順序になっていると考えられる。

5. おわりに

これまで述べたように、従来の芳香族 PI に見られる紫外から可視域にかけての強い光吸収は CT 性の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来することから分子内 CT 性遷移を抑制する脂環構造や分子間 CT 遷移を抑制する含フッ素 PI により大きく低減される。また、光通信波長 (近赤外域) での光透過性は、全フッ素化 PI により大きな改善が見られる。一方、高屈折率化や屈折率異方性 (複屈折) 制御は、含フッ素 PI、含硫黄 PI を中心とした高度な分子設計技術と、共重合技術や精密延伸技術の進歩により達成されつつある。“PI の化学構造と光学的性質” の理解も、この 20 年で大きく進んだと言ってよいであろう。これらを基礎とした PI の光学応用は長足の進歩を遂げており、数々の光学部品や光学フィルムが開発され、それにとまって研究発表の場も “高分子科学” から “応用物理” や “光電子工学” へと広がりつつある。今後も PI の物理と化学を基礎においた研究と開発の更なる進展が期待される。

【参考・引用文献】

- 1) B.R. Bikson and Y.F. Freimanis: *Polym. Sci. USSR*, **12**, 81-85 (1970).
- 2) R. A. Dine-Hart and W. W. Wright: *Makromol. Chem.*, **143**, 189-206 (1971).
- 3) B. V. Kotov, T. A. Gordina, V. S. Voishchev, O. V. Kolninov and A. N. Pravendnikov: *Polym. Sci. USSR*, **19**, 711-716 (1977).
- 4) D. V. Pebalk, B. V. Kotov, O. Y. Neiland, I. V. Mazere, V. Z. Tilika and A. N. Pravendnikov: *Doklady, Akademii Nauk, SSSR*, **236**, 1379-1382 (1977).
- 5) M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, L. A. Laius: 'Polyimides: Thermally Stable Polymers', Consultants Bureau, A Division of Plenum Publishing Co., New York, (1987).
- 6) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62-66 (1984).
- 7) A. K. St.Clair T. L. St.Clair, W. S. Slemp and K. S. Ezzel: *Proc. 2nd Int. Conf. Polyimides*, Ellenville, NY, p.333 (1985).
- 8) A. K. St.Clair and W. S. Slemp: *SAMPE J.*, **21**, 28-33 (1985).
- 9) A. K. St.Clair and T. L. St.Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396-400 (1986).
- 10) A. K. St.Clair, T. L. St.Clair and W. P. Winfree: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 28-32 (1988).
- 11) 野田謙, 中島登志雄: 高分子学会予稿集, **35** (5), 1245 (1986).
- 12) Q. Jin, T. Yamashita and K. Horie: *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem.*, **31**, 2345-2351 (1993).
- 13) Q. Jin, T. Yamashita and K. Horie: *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem.*, **32**, 503-511 (1994).
- 14) M. Yamada, M. Kusama, T. Matsumoto and T. Kurosaki: *Macromolecules* **26**, 4961-4963 (1993).
- 15) M. Kusama, T. Matsumoto and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **27**, 1117-1123 (1994).
- 16) T. Matsumoto and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **28**, 5684-5685 (1995).
- 17) T. Matsumoto and T. Kurosaki: *Macromolecules*, **30**, 993-1000 (1997).
- 18) W. Volksen, H. J. Cha, M. I. Sanchez, D. Y. Yoon: *React. Func. Polym.*, **30**, 61-69 (1996).
- 19) Q. Li, K. Horie and R. Yokota: *Polym. J.*, **10**, 805-812 (1998).
- 20) H. Seino, T. Sasaki, A. Mochizuki and M. Ueda: *High Perform. Polym.*, **11**, 255-262 (1999).
- 21) T. Matsumoto: *Macromolecules*, **32**, 4933-4939

- (1999).
- 22) J. P. LaFemina, G. Arjavalingam and G. Hougham: *J. Chem. Phys.*, **90**, 5154-5160 (1989).
 - 23) J. M. Salley and C. W. Frank: in 'Polyimides: Fundamentals and Applications', M. K. Ghosh and K. L. Mittal: eds., Chap. 11, pp.279-307, Marcel Dekker, New York (1996).
 - 24) M. Hasegawa and K. Horie: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259-335 (2001).
 - 25) T. Matsumoto: *High Perform. Polym.*, **11**, 367-377 (1999).
 - 26) A. Bondi: *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451 (1964).
 - 27) G. Slonimskii, A. Askadskii and A. Kitaigorodskii: *Polym. Sci. USSR*, **12**, 556-576 (1970).
 - 28) F. E. Rogers: U.S. Patent 3,356,648 (1964).
 - 29) D. Erskine, P. Yu and S. C. Freilich: *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **26**, 465-468 (1988).
 - 30) J. Wakita and S. Ando: *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 8835-8846 (2009).
 - 31) 松本利彦：高分子加工, **44** (2), 86-93 (1995).
 - 32) M. Hasegawa: *High Perform. Polym.*, **13**, S93-S106 (2001).
 - 33) T. Kaino, M. Fujiki and S. Nara: *J. Appl. Phys.*, **52**, 7061-7063 (1981).
 - 34) T. Kaino, K. Jinguji and S. Nara: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 567-569 (1983).
 - 35) T. Kaino: *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 757-758 (1986).
 - 36) W. Groh: *MAkromol. Chem.*, **189**, 2861-2874 (1988).
 - 37) S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki: *Macromolecules*, **25**, 5858-5890 (1992).
 - 38) S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki: in 'Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics', L.F. Thompson, C. G. Willson and S. Tagawa, eds., *ACS Symp. Ser.*, **537**, pp.304-322, American Chemical Society (1994).
 - 39) S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki: *Chemtech*, p.20-27, December (1994).
 - 40) S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki: 'Fluoropolymers 2: Properties', Chap.14, G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns and T. Davidson, eds., 'Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
 - 41) N.N. Barashkov, L.I. Semenova, R.N. Nurmukhametov: *Polym Sci, USSR*, **25**, 1264 (1977).
 - 42) M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota: *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 263 (1989).
 - 43) M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, R. Yokota: *Eur. Polym. J.*, **25**, 349 (1989).
 - 44) E.D. Wachsman, C.W. Frank, *Polymer*, **29**, 191 (1988).
 - 45) M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita: *J. Polym. Sci., Part B*, **31**, 1617 (1993).
 - 46) M. Hasegawa, H. Arai, I. Mita, R. Yokota: *Polym. J.*, **22**, 875 (1990).
 - 47) J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano and S. Ando: *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 15212-15224 (2009).
 - 48) J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi and S. Ando: *Macromolecules*, **43**, 1930-1941 (2010).
 - 49) T. P. Russel, H. Guggen and J. D. Swalen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1745-1756 (1983).
 - 50) R. Reuter, H. Franke and C. Feger: *Appl. Optics*, **27**, 4565-4571 (1988).
 - 51) S. Herminghaus, D. Boese, D. Y. Yoon and B. A. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1043-1045 (1991).
 - 52) L. Lin and S. A. Bidstrup: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1277-1289 (1993).
 - 53) J. C. Coburn, M. T. Pottiger, S. C. Noe, S. D. Senturia: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1271-1283 (1994).
 - 54) M. Ree, C. W. Chu and M. J. Goldberg: *J. Appl. Phys.*, **75**, 1410-1419 (1994).
 - 55) M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo and T. Sugimura: *Macromolecules*, **29**, 7897-7909 (1996).
 - 56) M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, Y. H. Park and M. Ree: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 937-957 (1999).
 - 57) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦：高分子学会予稿集, **44**, 316 (1995).
 - 58) 小勝負信建, 松浦徹：高分子学会予稿集, **44**, 1521 (1995).
 - 59) 小勝負信建, 松浦徹, 丸野透, 佐々木重邦：高分子学会予稿集, **45**, 2305 (1995).
 - 60) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki and F. Yamamoto: *Macromolecules*, **27**, 6665-6670 (1994).

- 61) 松浦徹, 小勝負信建, 丸野透, 佐々木重邦: 高分子学会予稿集, **46**, 662 (1997).
- 62) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki and T. Maruno: *J. Lightwave Tech.*, **16**, 1024-1029 (1998).
- 63) T. Matsumoto and C. Feger: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **11**, 231-236 (1998).
- 64) S. Ando, Y. Watanabe and T. Matsuura: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **41**, 5254-5288 (2002).
- 65) Y. Terui and S. Ando: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 337 (2005).
- 66) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *Polym. J.*, **39**, 543 (2007).
- 67) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda: *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
- 68) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *Macromolecules*: **40**, 7902 (2007).
- 69) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem.*, **45**, 5606 (2007).
- 70) J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2008).
- 71) J.-G. Liu, Y. Nakamura, C. A. Terraza, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *Macromol. Chem. and Phys.*, **209**, 195 (2008).
- 72) C. A. Terraza, J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1510 (2008).
- 73) Y. Suzuki, J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: *Polymer J.*, **40**, 414 (2008).
- 74) Y. Suzuki, Y. Nakamura, S. Ando and M. Ueda: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 131 (2008).
- 75) N.-H. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, M. Ueda: *Macromolecules*, **41**, 6361 (2008).
- 76) N.-H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, M. Ueda: *Polymer*, **50**, 789-795 (2009).
- 77) N.-H. You, Y. Nakamura, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando and M. Ueda: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4886-4894 (2009).
- 78) Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando and M. Ueda: *Polymer J.*, **41**, 860-865 (2009).
- 79) N.-H. You, N. Fukuzaki, Y. Suzuki, Y. Nakamura, T. Higashihara, S. Ando and M. Ueda: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4428-4434 (2009).
- 80) S. Ando, Y. Nakamura and M. Ueda, *to be submitted*.
- 81) K. Nakagawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2049-2058 (1990).
- 82) S. S. Hardaker, S. Moghazy, C. Y. Cha and R. J. Samuels: *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **31**, 1951-1963 (1993).
- 83) M. Hasegawa, K. Okuda, M. Harimoto, Y. Shindo, R. Yokota and M. Kochi: *Macromolecules*, **30**, 5745-5752 (1997).
- 84) S. Ando, T. Sawada and S. Sasaki: in 'Polymeric Materials for Microelectronics Applications', H. Ito, S. Tagawa and K. Horie, eds., *ACS Symp. Ser.*, **579**, pp. 283-197, American Chemical Society (1994).