

# 光学ポリマーの屈折率制御：理論予測と分子設計の手法

安 藤 慎 治

## Control of Refractive Indices of Optical Polymers: Theoretical Prediction and Molecular Design Method

Shinji ANDO

The fundamental theory and a method to predict the refractive indices and dispersions of organic molecules and optical polymers were outlined. The effects of substituents exerting on the refractive index of organic molecules are quantified from an analysis of the empirical molecular refractions and molar volumes of mono-substituted benzenes. When density of an organic molecule is known, its refractive index and the wavelength dispersion can be predicted with a high accuracy based on the Lorentz-Lorenz formula because the wavelength dispersion of molecular polarizabilities are well reproduced by the density functional theory (DFT). A series of thermally stable sulfur-containing polyimides with high refractive indices and low dispersion were newly designed and synthesized based on the above method. It was confirmed that DFT calculation is a useful tool to design new optical polymers with controlled refractive indices and dispersions.

**Key words:** refractive index, dispersion, polymer, DFT calculation, high refractive index polymer

現在、光学ポリマー（光学用高分子）は、眼鏡やカメラのレンズ、液晶ディスプレイ用の光学フィルム、光ディスクの基板や小型レンズ、プロジェクターの投影用レンズ、光ファイバーや光導波路などに幅広く用いられている。また最近、デジタルカメラや携帯電話用カメラの高画素化や小型化に対応して受光素子の縮小化や薄型化が進んでおり、集光効率の向上のために微小な内部レンズ構造や導波路構造が取り入れられている。例えば、受光素子の表面被覆と集光機能を有する光学ポリマーを設計する際には、可視域（波長： $\lambda = 400 \sim 800 \text{ nm}$ ）での高透明性と高屈折率（ $n > 1.8$ ）に加え、高い熱的安定性と小さな複屈折（ $\Delta n$ ）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）、光学物性の温度・湿度依存性が小さいことや長期安定性も重要となる。高屈折ポリマーについては、従来の硫黄含有エポキシやポリウレタン、ハロゲン含有アクリル樹脂などは、光学特性に優れるものの熱的安定性や長期安定性の点から最適とはいえず、耐熱性や耐久性に優

れた新規の光学ポリマーを分子設計する手法の開発が求められている。

### 1. 有機化合物・ポリマーの屈折率と波長分散<sup>1-5)</sup>

可視域での光透過性に優れた非晶質ポリマーの屈折率  $n$  は、真空中を進む光の速度  $C$  と物質中を進む光の速度  $V$  の比（ $n = C/V$ ）として表される。光（電磁波）がもつ交流電界によって物質中の電子が振動し、その振動する電子が光を再放出する連続的な過程によって光が物質中を伝搬することから、光の速度は見かけ上真空中よりも遅くなる。この交流電界により引き起こされる分子レベルの“電子振動の程度”は分子分極率  $\alpha$  で表され、この値が大きいほど物質中での光速は小さくなり、屈折率は高くなる。高分子の巨視的な物性値である屈折率  $n$  は、微視的な分極率  $\alpha$  と次のローレンツ・ローレンツの式（L-L式）で結ばれている。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\rho N_A}{M} \alpha = \frac{[R]}{V_0} = \phi \quad (1)$$

表1 経験的パラメーターとしての原子屈折・分子屈折<sup>6,7)</sup>.

| 原子・官能基                                 | [R]    | 原子・官能基                    | [R]   |
|----------------------------------------|--------|---------------------------|-------|
| H                                      | 1.100  | N (一級脂肪族アミン)              | 2.322 |
| C                                      | 2.418  | N (二級脂肪族アミン)              | 2.499 |
| 二重結合 (C = C)                           | 1.733  | N (三級脂肪族アミン)              | 2.840 |
| 三重結合 (C ≡ C)                           | 2.398  | N (一級芳香族アミン)              | 3.21  |
| フェニル (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )  | 25.463 | N (二級芳香族アミン)              | 3.59  |
| ナフチル (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) | 43.00  | N (三級芳香族アミン)              | 4.36  |
| O (カルボニル) (C = O)                      | 2.211  | N (一級アミド)                 | 2.65  |
| O (ヒドロキシル) (O-H)                       | 1.525  | N (二級アミド)                 | 2.27  |
| O (エーテル, エステル) (C-O-)                  | 1.643  | N (三級アミド)                 | 2.71  |
| F                                      | 0.95   | N (ヒドラゾン)                 | 3.46  |
| Cl                                     | 5.967  | N (ヒドロキシルアミン)             | 2.48  |
| Br                                     | 8.865  | N (ヒドラジン)                 | 2.47  |
| I                                      | 13.90  | N (脂肪族シアノ) (C ≡ N)        | 3.05  |
| S (チオカルボニル) (C = S)                    | 7.97   | N (芳香族シアノ)                | 3.79  |
| S (チオール) (S-H)                         | 7.69   | NO <sub>2</sub> (硝酸アルキル)  | 7.59  |
| S (ジチア) (-S-S-)                        | 8.11   | NO <sub>2</sub> (亜硝酸アルキル) | 7.44  |
| 三員環                                    | 0.71   | NO <sub>2</sub> (脂肪族ニトロ)  | 6.72  |
| 四員環                                    | 0.48   | NO <sub>2</sub> (芳香族ニトロ)  | 7.30  |

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

ここで、 $N$ は単位体積中の分子数、 $\rho$ は密度、 $N_A$ はアボガドロ数、 $M$ は分子量である。また  $V_0 (= M/\rho)$  はモル体積であり、 $\rho$ がわかれば、または分子の凝集状態がわかれば原子半径（ファンデルワールス半径）と原子間の結合距離から推定できる。 $[R]$ は原子屈折または分子屈折とよばれ、原子団ごとの経験的パラメーターの和として与えられている（表1）<sup>6,7)</sup>。

分極率 $\alpha$ は、体積の次元を有するため分極率体積ともよばれる。 $\alpha$ は分子内における電子分布の異方性から、本来は分子構造の異方性を反映した2階のテンソル量であり、これが複屈折の原因となるが、上式ではスカラー量（3つの主値の平均値）として扱われている。

光学用途では一般に、屈折率の制御に加えてその波長依存性（波長分散）の低減が必要となるが、そのためには分極率の波長依存性を低減する必要がある。透明物質の屈折率 $n$ は光の吸収係数 $\alpha$ とクラマースクローニッヒの関係式（K-K式）によって相関しており<sup>8)</sup>、近紫外域～紫青色領域で高い光透過性を示す材料が小さな波長分散を与える。光学ポリマーの波長分散は一般にアッベ数 $\nu$ で表現され、下式で与えられる。ここで、 $n$ の下付きは波長（nm）である。

$$\nu = \frac{n_{589}-1}{n_{486}-n_{656}} \quad (3)$$

光学ポリマーにおいて $n$ と $\nu$ には経験的な限界線が知られており（図1）<sup>2,4)</sup>、これを超える樹脂はチオウレタン系やエプスルフィド系などわずかしこ報告されていない。一

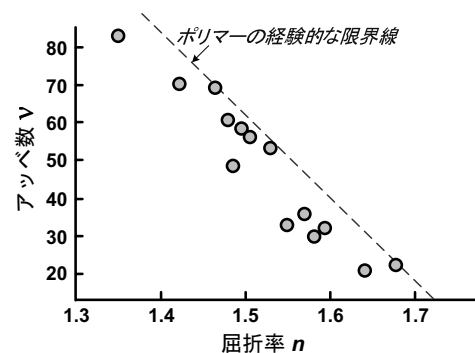


図1 合成高分子における屈折率と波長分散（アッベ数）の関係。

方、無機ガラスには限界線がみられないことから、光学ポリマーでも限界線を超える分子設計指針の確立が期待され、新材料の開発が現在活発に行われている。

## 2. モル屈折とベンゼン環への置換基効果

L-L式から明らかなように、屈折率に直接的な影響を及ぼすのはモル体積あたりの分子屈折（ $[R]/V_0$ ）または分子の占有体積（ $V_{\text{int}} = V_0/N_A$ ）あたりの分極率 $\alpha/V_{\text{int}}$ である。式（1）の左辺が $n$ に対して単調に増加する関数であることから、高分子の屈折率を上げるには大きな $[R]/V_0$ を有する原子団の導入が有効であり、分子レベルでは $\alpha/V_{\text{int}}$ の向上、すなわちファンデルワールス体積（ $V_{\text{vdw}}$ ）あたりの分子分極率（ $\alpha$ ）か、 $V_{\text{vdw}}$ を $V_{\text{int}}$ で除した凝集係数（ $K_p$ ）を上げることが有効である。 $[R]/V_0$ または $\alpha/V_{\text{vdw}}$ を上げるには、一般に芳香族基や硫黄（S）、重ハロゲン（Br, I）の導入が、一方、 $K_p$ を上げるには、分子鎖間に存在する自由体積の低減が有効である。ここで、自由体積の低減とは

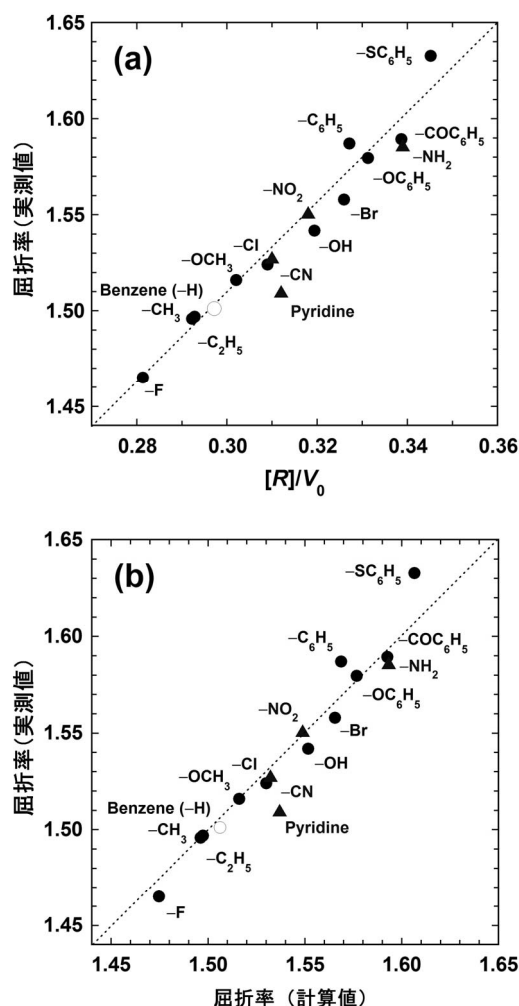


図2 (a) 一置換ベンゼン類における  $[R]/V_0$  と実測の屈折率, (b)  $[R]/V_0$  から計算した屈折率と実測の屈折率の関係<sup>11)</sup>. 右上に位置する置換基ほど屈折率を上昇させる効果大きい.

分子鎖の凝集の緻密化を意味しており, その証拠として非晶質高分子の屈折率は高圧印加により上昇する<sup>9)</sup>. しかし, 高圧下で稠密化された凝集状態も減圧すると元の状態に戻り, 履歴が残らないことが一般的である. また, 非晶質高分子の  $K_p$  は常温常圧で分子構造によらずほぼ一定との報告もあり<sup>10)</sup>, 凝集状態の制御による屈折率の制御は容易ではない.

有機化合物や光学ポリマーにおいて, 物性制御に用いられるさまざまな置換基が屈折率に及ぼす効果を定量的に評価するため, 14 種の一置換ベンゼンとピリジンの屈折率 ( $\lambda = 589 \text{ nm}$  での実測値) を  $[R]/V_0$  および屈折率計算値に対してプロットしたのが図2である<sup>11)</sup>. ここで, 上記化合物の分子屈折  $[R]$  は表1に基づいて計算し,  $V_0$  は  $M$  と  $\rho$  から計算した. また, 屈折率計算値は式(2)に基づいて求めた値である.

図2から屈折率に寄与する置換基の順列を見いだすこと

ができる. 屈折率の上昇に寄与するのは, まずはベンゼン環を含む  $-\text{SC}_6\text{H}_5 > -\text{COC}_6\text{H}_5 > -\text{OC}_6\text{H}_5 > -\text{C}_6\text{H}_5$  であり, 次に  $-\text{NH}_2 > -\text{NO}_2 > -\text{OH} > -\text{CN} > -\text{OCH}_3$  や重ハロゲン ( $-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl}$ ) である. 中でも  $-\text{SC}_6\text{H}_5$  の屈折率上昇効果が大きい. 一方, ピリジン構造やアルキル基は屈折率をあまり変動させず,  $-\text{F}$  はその小さな分極率から屈折率を顕著に低減させる効果がある. 低屈折率ポリマーは, 反射防止コーティング材や光ファイバー・光導波路のクラッド材として有用である.

### 3. 屈折率と分散の非経験的な予測手法

表1に示した原子屈折や分子屈折は, 比較的高い精度で屈折率を再現することが可能だが, 新規の原子団や官能基を含む化合物については経験的なパラメーターが知られていないため, 計算は一般に困難である. そこで, 筆者らは分子屈折のような経験的なパラメーターを用いずに, 光学ポリマーの光吸収と屈折率の波長依存性(波長分散)を定量的に予測するため, 時間依存の密度汎関数法(TD-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計算する方法の構築を試み<sup>12-16)</sup>, その知見をもとに種々のポリイミド(PI)系光学材料を開発してきた. また最近, 光学ポリマーが光通信の導波路用途として近赤外域( $\lambda = 850 \sim 1550 \text{ nm}$ )で, また半導体微細加工のフォトリソグラフィ用途として真空紫外域( $\lambda = 140 \sim 200 \text{ nm}$ )でも使用されることから, これらの波長域での波長分散と  $\nu$  との関係の解明にも取り組んでいる.

分極率  $\alpha$  の理論計算には, 汎用の量子化学計算プログラムである Gaussian-09 Rev.C-01 (ガウシアン社)を用いた. 分子構造を最適化したあと, 汎関数(functional), 基底関数系, 分子構造(三次元座標), 分極率の計算波長からなる入力ファイルを作成して上記プログラムに投入すれば, 各波長での  $\alpha$  の計算値を2階のテンソルとして得ることができる. 次に, 密度(実測値または経験式に基づく予測値)と分子量から  $V_{\text{int}}$  を算出し, L-L式に基づいて各波長での屈折率が計算可能となる.

DFTの汎関数として長距離補正を施した CAM-B3LYP を用い, 6-31G(d) 基底で分子構造を最適化した約10種の化合物に対して基底関数系を変化させながら分極率の実測値との整合性を検証したところ, 6-31+G(2d,p) 基底が十分に高い計算精度を与え, 基底関数系をさらに大きくしても有意な差がみられないことを確認した<sup>15,16)</sup>. 比較的大きな波長分散を有する化合物としてアニリンを例に,  $n$  の実測( $\blacktriangle$ )と計算値( $\bullet$ )を光吸収スペクトルとともに図3に示す.

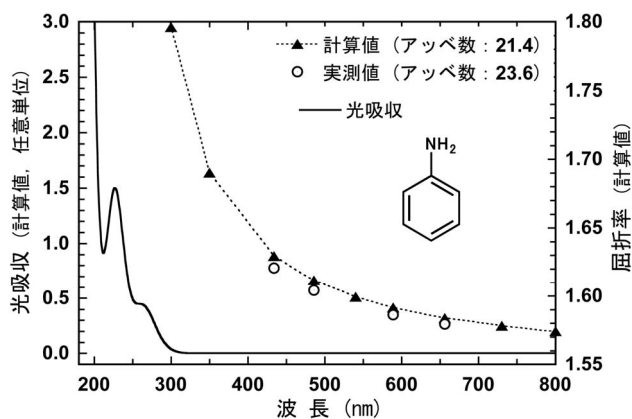


図3 アニリンの屈折率波長分散 (実測と計算) および光吸収スペクトル (計算)。

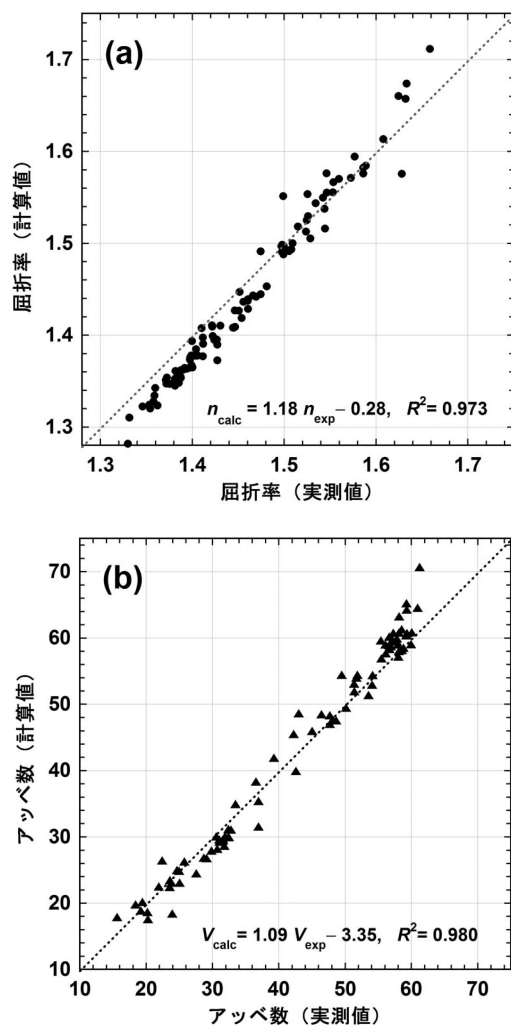


図4 低分子化合物の (a) 屈折率と (b) アッペ数の実測値と計算値 (DFT 法) の比較。

屈折率の計算値は、光吸収の影響が顕著な可視短波長域 (< 500 nm) においても実測の傾向をよく再現している。次いで、屈折率とその波長分散が文献<sup>6)</sup>に掲載されている 101 種の化合物に対して、密度 (実測値)、分子量、 $\lambda =$

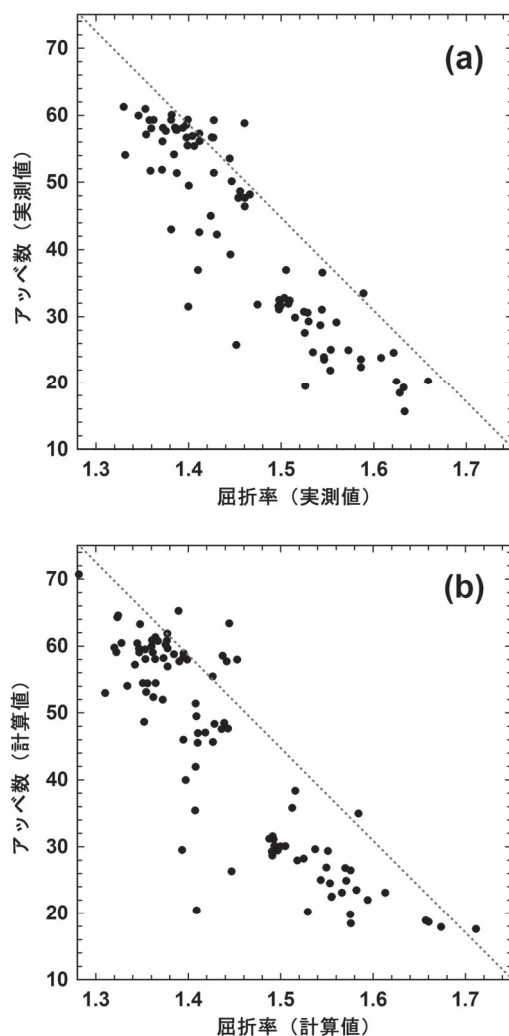


図5 実測および計算における屈折率  $n$  とアッペ数  $v$  の関係。

486, 589, 656 nm での分子分極率の計算値 ( $\alpha_\lambda$ ) から L-L 式により 589 nm での屈折率  $n_{589}$  とアッペ数  $v$  を求め、実測値と比較した (図4)。高屈折化合物についてはやや過大に、低屈折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) 化合物を含めて DFT 計算による  $n$  の再現性はきわめて高く、経験的なパラメーターなしに  $n$  と  $v$  が予測可能であることを示している。この図に示すようにアッペ数についても実測値と計算値は高い相関にあり、DFT 法が高透明・高屈折率・低分散を示す光学ポリマーの探索・分子設計に有効と考えられる。

実測と計算における  $n_{589}$  と  $v$  の関係を図5に示す。どちらも高屈折化合物ほど  $v$  が小さく (波長分散が大きくなる) 傾向があり、低分子化合物にも限界線のような傾向がみいだせる。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い精度で再現できることから、屈折率の計算誤差は、おもに密度の見積もり誤差に起因する。非晶質ポリマーの密度を理論的に予測することは概して難し

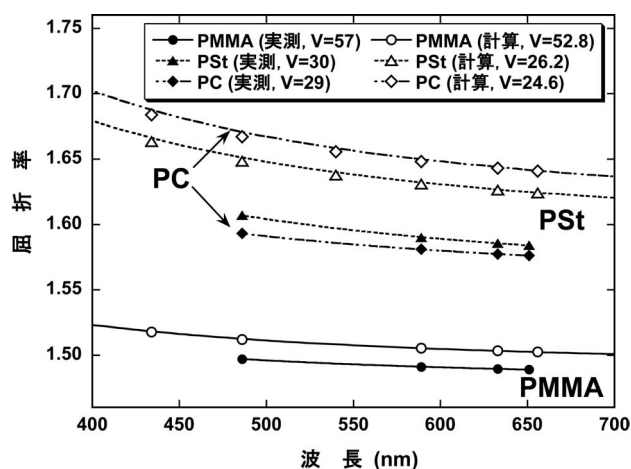


図6 代表的な光学ポリマーの屈折率波長分散.

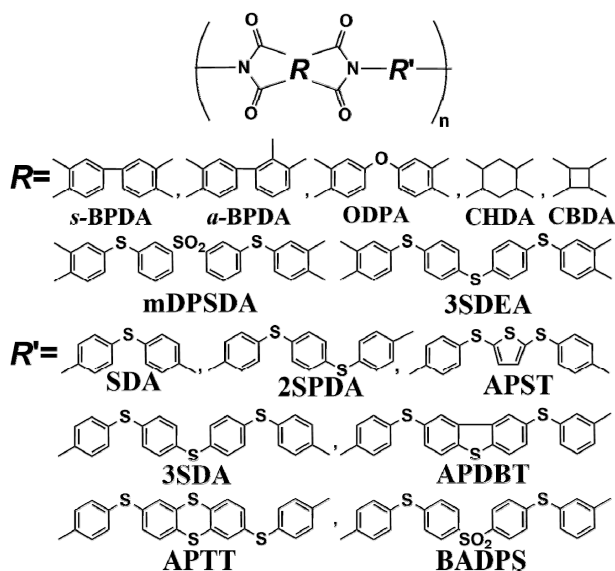


図7 高屈折率を示す含硫黄ポリイミド群の構造式<sup>18-27)</sup>. Rは酸無水物部, R'はジアミン部の構造を示す.

く, Bicerano 法<sup>17)</sup>などの経験的な方法も知られるが, 屈折率絶対値の予測に必要な精度は得られていないのが現状である. しかし, 上記の手法は屈折率の定性予測には十分に高い精度を有することから, 計算により得られた知見をもとに, 屈折率の限界線(図1)を超える新規の含硫黄光学ポリマーが合成されており, これについて次章に述べる.

#### 4. 限界線を超える高屈折含硫黄ポリイミドの設計と合成

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,  $n$ の実測値(●)とDFT法による計算値(○)の比較を図6に示す. 上述のように $n$ の計算値は密度に敏感であり実測値に比べ高めに出るが, 波長分散の特徴とアッペ数 $v$ はよく

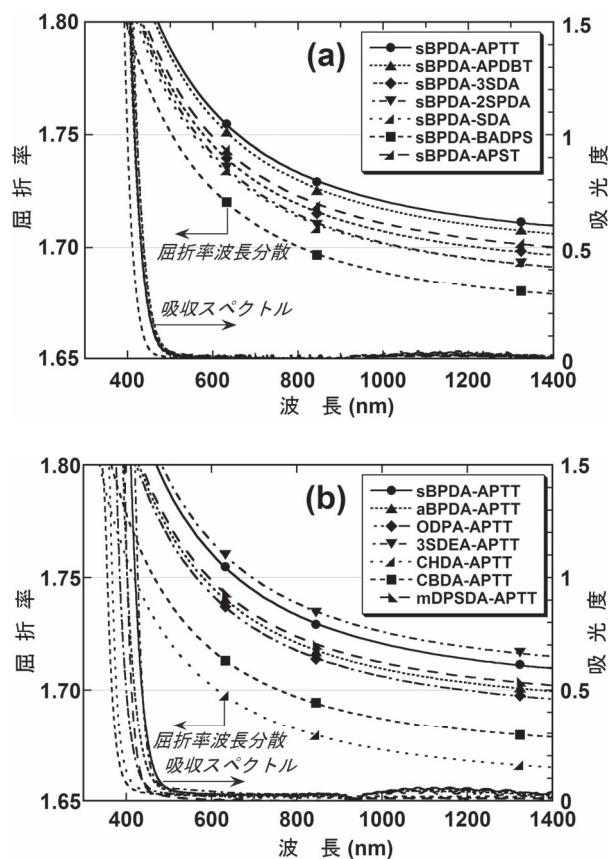


図8 含硫黄ポリイミドの光吸収スペクトルと屈折率(実測値).

再現されている. PStやPCにみられるようにベンゼン環の導入は屈折率を上昇させると同時に $v$ を低下させるため, 高屈折率でかつ低分散の光学ポリマー設計には芳香環のみの増加は最適とはいえず, また重ハロゲンの導入にも同様の傾向がみられることから, 硫黄原子(-S-基や-SO<sub>2</sub>-基)の導入が検討されている.

上田と筆者ら<sup>18-27)</sup>は, DFT計算による分子設計を援用しつつ, 硫黄含有率 $S_c$ の高い全芳香族ポリイミド(PI)(図7)が1.7を超える高屈折率を示すことを報告してきた. PIは優れた耐熱性・機械的強度・絶縁性などを有するスーパーエンジニアリングプラスチックであり, 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, 高耐熱・高屈折・低分散ポリマーの設計に有用である. 一例として, 酸無水物としてs-BPDA(図7)を固定, またはジアミンとしてAPTTを固定した場合の各種PIの光吸収スペクトルと $\lambda = 633, 850, 1310$  nmでの屈折率実測値 $n_\lambda$ を図8に示す. 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,  $n$ は硫黄含有率 $S_c$ に沿って単調に増加する. ただし, スルホン基(-SO<sub>2</sub>-)を含むBADPSだけは, 吸収

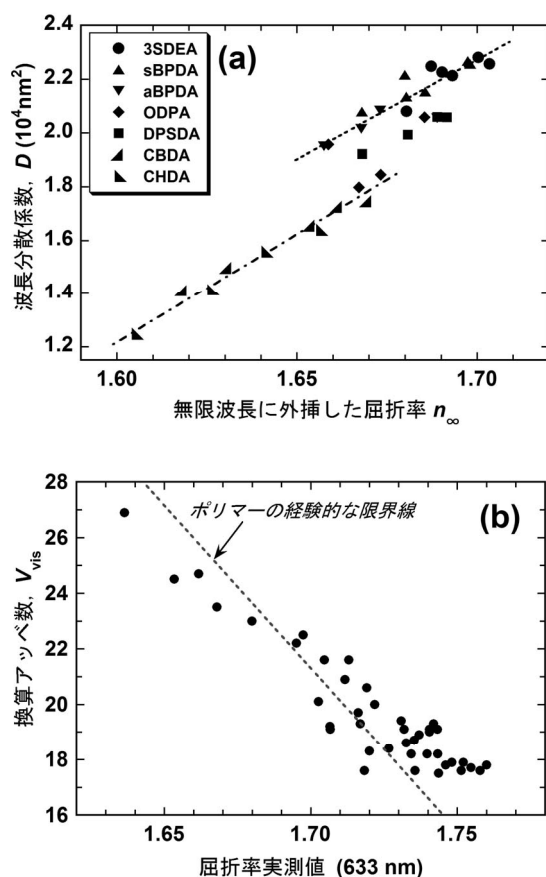


図9 含硫黄ポリイミドにおける (a) 屈折率と分散係数, および (b) 屈折率と換算アッペ数の関係.

端が短波長化し  $n$  も低下する. 一方, ジアミン固定の場合は, 吸収端の位置が電荷移動 (CT) 相互作用を反映するため, 吸収端が酸無水物の電子吸引性の影響を強く受けるが,  $S_c$  の増加にともなって  $n$  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ために  $n$  は約 1.72 と若干低下する.

これまでに合成した含硫黄 PI について, 屈折率の波長依存性を単純コーシー式 ( $n_\lambda = n_\infty + D/\lambda^2$ ) で近似して吸収の影響がない無限波長での屈折率  $n_\infty$  と分散係数  $D$  を決定した. 図9 (a) は含硫黄 PI における  $n_\infty$  と  $D$  の関係を示すが, 高屈折の PI ほど大きな波長分散  $D$  を示している. ただし, 電子吸引性が弱く吸収端が短波長側にある OPA や mDPSDA 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, CBDA や CHDA のような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

屈折率分散を単純コーシー式で近似して得られた換算アッペ数  $v_{\text{vis}}$  と  $n_{633}$  の関係を図9 (b) に示す.  $n_{633}$  が 1.7 を超える高屈折率 PI の多くが薄黄色を呈しているが, これらは既存の光学ポリマーにみられた“アッペ数の限界線”を超えており, 相対的に波長分散が小さな光学ポリマーといえる. 含硫黄 PI においても, 光透過性と屈折率にはトレードオフの関係があることから, 無色透明性を保持したまま  $n > 1.75$  を示す新規の高屈折ポリマーの実現が当面の目標となっている. 筆者らは, DFT 法による光吸収スペクトルと分極率の計算がこのための有用な指針を与えている.

## 文 献

- 1) 大塚保治: 高分子, **33** (1984) 266-273.
- 2) 井出文雄・寺田 弘著, 高分子学会編: 光ファイバ・光学材料 (共立出版, 1987).
- 3) 小池康博著, 高分子学会編: 高分子の光物性 (共立出版, 1994).
- 4) 日本化学会編: 透明ポリマーの屈折率制御 (学会出版センター, 1998).
- 5) 安藤慎治・劉 金剛・上田 充: 成形加工, **20** (2008) 170-176.
- 6) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 改訂 3 版 (丸善, 1984).
- 7) J. A. Dean: *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. (McGraw-Hill, 1998).
- 8) M. Fox: *Optical Properties of Solids* (Oxford Univ. Press, 2001).
- 9) M. Schmidt, A. Brodin, P. Jacobsson and F. H. J. Maurer: J. Chem. Phys., **112** (2000) 1020-1028.
- 10) G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii and A. I. Kitaigorodskii: Polym. Sci. USSR, **A12** (1970) 556-577.
- 11) A. Javadi, A. Shockravi, A. Rafeiemanesh, A. M. Malek and S. Ando: Polym. Int., **64** (2015) 486-495.
- 12) S. Ando: J. Photopolym. Sci. Technol., **19** (2006) 351-360.
- 13) S. Ando, T. Fujigaya and M. Ueda: J. Photopolym. Sci. Technol., **15** (2002) 559-568.
- 14) S. Ando and M. Ueda: J. Photopolym. Sci. Technol., **16** (2003) 537-544.
- 15) Y. Terui and S. Ando: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., **43** (2005) 2109-2120.
- 16) S. Ando: in preparation.
- 17) J. Bicerano: *Prediction of Polymer Properties* (CRC Press, 2002).
- 18) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: Macromolecules, **40** (2007) 4614-4620.
- 19) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **45** (2007) 5606-5617.
- 20) J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: Macromolecules, **40** (2007) 7902-7909.
- 21) J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: Chem. Mater., **20** (2008) 273-281.
- 22) R. Okutsu, S. Ando and M. Ueda: Chem. Mater., **20** (2008) 4017-4023.
- 23) R. Okutsu, Y. Suzuki, S. Ando and M. Ueda: Macromolecules, **41** (2008) 6165-6168.
- 24) N.-H. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando and M. Ueda: Macromolecules, **41** (2008) 6361-6366.
- 25) C. A. Terraza, J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **46** (2008) 1510-1520.
- 26) N.-H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando and M. Ueda: Polymer, **50** (2009) 789-795.
- 27) Y. Suzuki, T. Higashihara S. Ando and M. Ueda: Eur. Polym. J., **46** (2010) 34-41.

(2015 年 2 月 19 日受理)