

量子化学計算に基づく光学ポリマーの物性予測とポリイミド光学材料の開発

東京工業大学大学院物質科学専攻 安藤 慎治

[はじめに] 光学レンズ材料には、使用波長域での高透明性、高屈折率、低波長分散（高アッペ数）が要求される。高分子の屈折率 (n) は Lorentz-Lorenz (L-L) 式：(1) で記述されるが、この式の左辺は n に対して単調増加なので、屈折率を上げるには分子容 (V_{int}) で van der Waals 体積 (V_{vdw}) を除した凝集係数 (K_p) を上げるか、または V_{vdw} あたりの分子分極率 (α) を上げることが必要である。一般に、 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/V_{vdw} を上げる

$$\frac{n_{\lambda}^2 - 1}{n_{\lambda}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\alpha_{\lambda}}{V_{\text{vdw}}} \quad (1) \quad v_{\text{VIS}} = \frac{n_{589} - 1}{n_{486} - n_{656}} \quad (2) \quad v_{\text{NIR}} = \frac{n_{845} - 1}{n_{633} - n_{1324}} \quad (3)$$

には硫黄 (S) または重ハロゲン (Br, I) の導入が有効である。一方、波長分散を低減するためには、分子分極率の波長依存性を小さくする必要がある。透明物質の光吸収と屈折率は Kramers-Kronig 式によって強く相関しており、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。光学ポリマーにおいて n と v_{VIS} の関係には経験的な限界線が知られており (図 1)、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き報告されていないが、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分子設計指針の確立が期待される。

[方法と目的] われわれは、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 [1-5]、その知見を基に種々のポリイミド (PI) 系光学材料を開発してきた [6-10]。最近では、光学ポリマーが近赤外域 (NIR) の光通信波長帯 (0.8-1.6 μm) で使用されることから、NIR 域での波長分散係数 (v_{NIR} : (3) 式) と v_{VIS} との関係を解明している。本論では、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考察する。

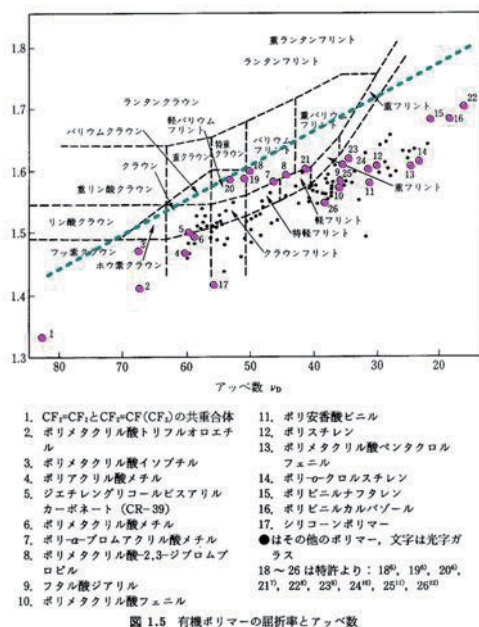


Fig.1 Plots of the refractive indices vs. Abbe numbers for optical polymers. The dotted line is so-called 'the limited line'.

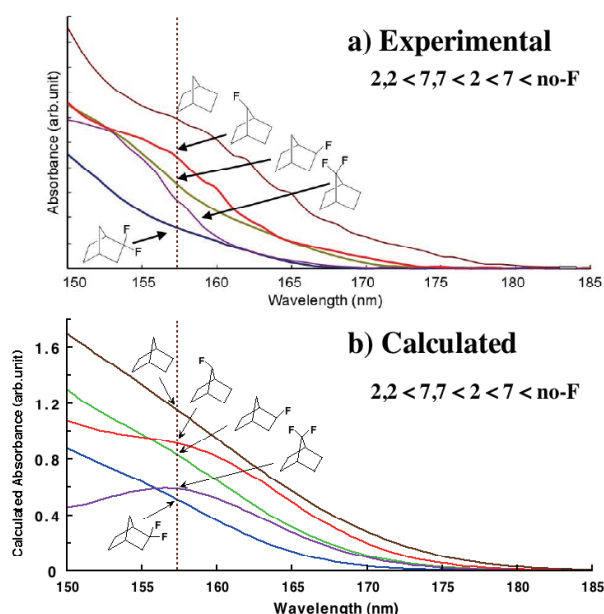


Fig.2 (a) Experimental and (b) calculated optical absorption spectra of fluorinated norbornanes. The absorbances at 157 nm were estimated.

Prediction of Optical Properties of Polymers based on the DFT Calculations and Development of Polyimide Optical Materials.

Shinji ANDO (Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

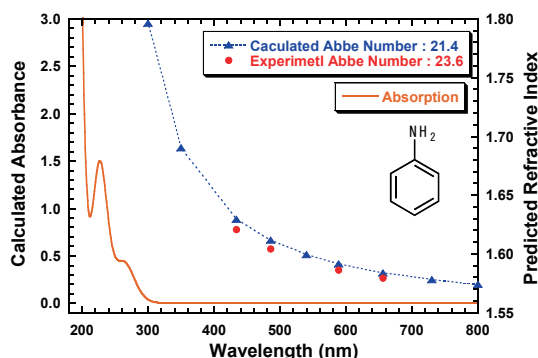


Fig.3 Experimental (circle) and calculated (triangle) wavelength dispersion of refractive indices of aniline with calculated absorption spectrum.

[有機化合物の光吸収スペクトル予測] われわれは大きな基底関数系を用いた DFT 計算により、真空紫外域 (波長 140 ~ 200 nm) で観測された有機化合物の光吸収スペクトルが高精度で再現できることを見だし [1,2]、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ナン類、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 [2]。実測と計算スペクトルの比較を図 2 に示す。フッ素含量の増加とともに 157 nm での光吸収強度は低下していくが、F の置換位置によってその効果は異なり、2,2-置換物が最も高透過性である。DFT は、F の置換基効果を正確に再現していることから、分極率の波長依存性の計算に対しても十分な精度があると判断した。

[有機化合物の屈折率分散予測] DFT の functional として B3LYP を使い、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分極率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、関数系をさらに大きくしても有意差が見られないことを見出した [3,4]。屈折率波長分散の大きな化合物としてアニリンを例に、 n の実測値 (▲) と計算値 (●) を光吸収スペクトルとともに図 3 に示す。DFT 計算は光吸収の影響が顕著な異常分散領域 ($\lambda < 500$ nm) でも実測をよく再現している。次いで、101 種の化合物に対して、密度 (実測値) と分子量、 $\lambda=486, 589, 656$ nm での分子分極率 (α) 計算値から L-L 式を用いて屈折率 (n) とアッペ数を求め、実測値 (化学便覧) と比較した。全化合物についての 589 nm での屈折率の計算値と実測値の関係を図 4 に示す。高 n 化合物についてはやや過大に、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、含臭素と含ヨウ素化合物を除けば DFT 計算による n の再現性はかなり高い。屈折率とアッペ数の計算値の関係を図 5 に示す。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あるが、有機物の限界線に近い化合物も見いだせる。図 6 に示すようにアッペ数の実測値と計算値は非常に高い相関にあり、DFT 法が高透明・高屈折率・低分散を示す新規光学ポリマーの探索・分子設計にも有効であることを示している。

[含硫黄ポリイミドの光吸収と屈折率分散] 最近われわれは、硫黄含有率の高い一連の全芳香族ポリイミド (Scheme1) 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 [5-12] (東工大上田教授との共同研究)。主鎖にスルフィド基やチアントレン骨格を有する PI の光透過性と屈折率の波長分散を評価して、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

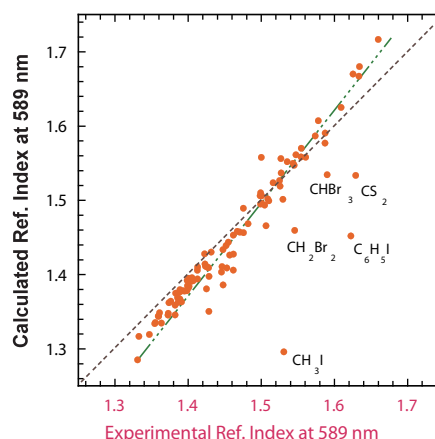


Fig.4 Plots of experimental vs. calculated refractive indices for fundamental 101 kinds of organic compounds.

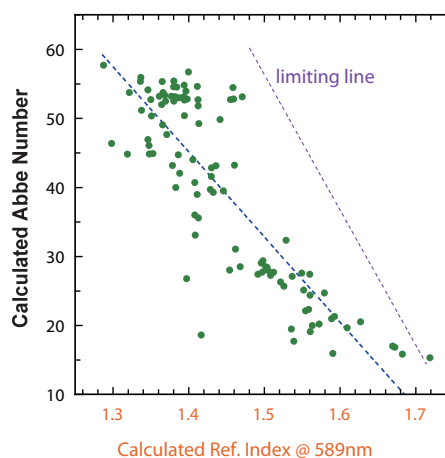


Fig.5 Relationship between the calculated refractive indices and Abbe numbers.

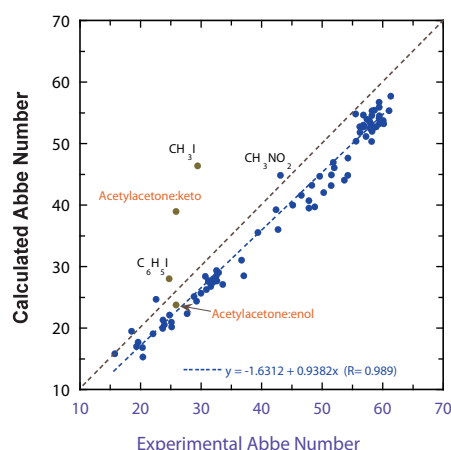
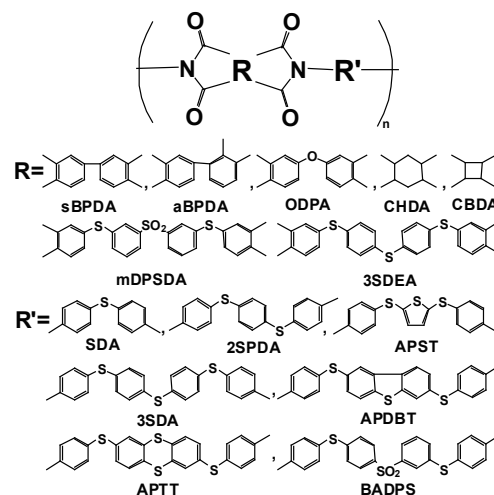


Fig.6 Experimental versus calculated Abbe numbers for organic compounds.

今後の分子設計に有用である。酸無水物として s-BPDA を固定、あるいはジアミンとして 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 の計算値を図 7 に示す [2,3]。この計算では便宜的に $K_p=0.6$ を仮定した [4]。酸無水物固定の場合には吸収端がジアミンの影響をあまり受けず、 n_∞ は硫黄の重量分率 (S%) に沿って単調に増加する。但し、スルホン基を含む BADPS だけは吸収端が短波長化し n_∞ も低下するが、これは $-\text{SO}_2-$ 基の立体的なかさ高さ電子吸引性のためである。一方、ジアミン固定の場合には、吸収端が電荷移動 (CT) 相互作用を強く反映するため、酸無水物の電子親和性の影響が大きい、 n_∞ が S% にもなって上昇する傾向は同様である。一方、脂環式酸無水物 (CHDA, CBDA) を用いた場合には、CT 吸収帯がほぼ消滅するため透明性が大幅に向上するものの、芳香族に比べて分極率が低いため n_∞ の低下が予想される。図 7 で計算した PI についての吸収スペクトルと屈折率の実測値を図 8 に示す。屈折率分散の測定においては、光吸収の影響が少ない長波長域 ($\lambda=633, 845, 1324 \text{ nm}$) での面内 (n_{TE}) 及び面外 (n_{TM}) の屈折率を Prism Coupler 法 (Metricon PC-2000 を改造) により測定し、屈折率平均値 (n) を求め、その波長依存性を単純 Cauchy 式 ($n_\lambda=n_\infty+C/\lambda^2$) 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 C を決定した。図 8 に示すように、屈折率の波長分散は単純 Cauchy 式で近似でき、また計算と実測で吸収端も良い一致を示している。但し、図 9 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あり、 $K_p=0.6$ は成り立たず、 n_∞ の増加と共に K_p が減少することを示している。また、図 10 に示すように酸無水物を固定した場合には S% 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る。sBPDA 由来の 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、sBPDA 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 中で最高の S% を有する 3SDEA/APTT で最高の屈折率 ($n_{633}=1.761$) が得られ、他の硫黄含有 PI の n_∞ も従来の全芳香族 PI や含硫黄高



Scheme 1. Molecular structures of sulfur-containing polyimides exhibiting high n .

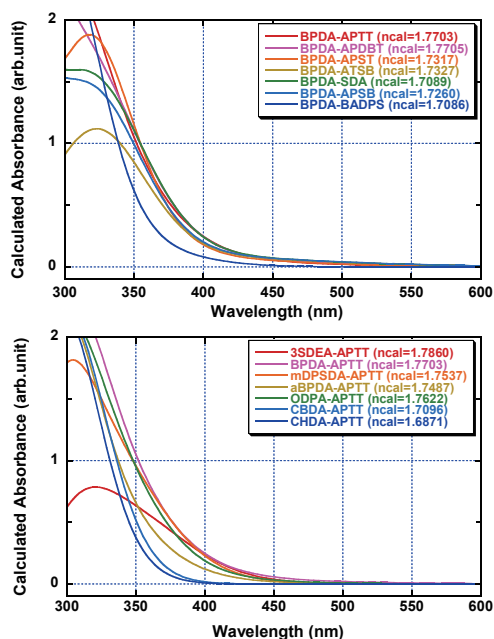


Fig. 7 Calculated absorption spectra for sBPDA- (top) and APTT-derived (bottom) PIs.

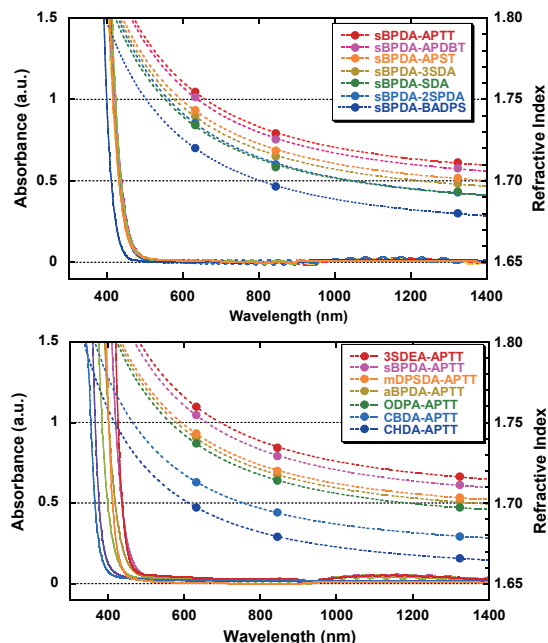


Fig. 8 Experimental absorption spectra and refractive index dispersion curves for sBPDA- (top) and APTT-derived (bottom) PIs.

n 材料に比してかなり高い。但し、Scheme 1 に示す含硫黄全芳香族 PI のほとんどが淡黄色～黄色に着色し、可視短波長域での光透過性が十分でない。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 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脂環式酸無水物 (CBDA, CHDA) の使用が有効だが n_{633} は 1.7 以下まで低下することから、新たな設計指針が期待される。

[無限波長での屈折率と分散係数の関係] PI における n_{∞} と C の関係 (図 11)[11,12] は既報 [5] とほぼ一致しており、高屈折の PI ほど大きな波長分散性を示す。但し、電子吸引性が低く吸収端が短波長側にある ODPA や DPSDA 由来の PI は他の PI に比べ低い分散性を示す。図 11 の関係から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 sBPDA 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。図 12 に n_{633} と近赤外域での屈折率分散から換算した v_{VIS} の関係を示す。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、 $n_{633} > 1.7$ の PI の多くが、既存の光学ポリマーに見られる "アップ数の限界線" を超えており、波長分散が相対的に小さいことを示している。今後は屈折率の低下をできるだけ抑えて、可視短波長域の光透過性を向上させる新規の分子設計により n_{633} と v_{VIS} のさらなる向上を目指す予定である。

[謝辞] 本論で紹介した含硫黄 PI は、東工大上田研の劉金剛氏 (現在、中国科学院化学研究所准教授) によって合成されたものであり、また PI 薄膜の調製と光学測定は東工大修士課程の中村康広君が担当してくれました。お二人と上田充先生に感謝します。

[文献] [1] S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L105 (2002). [2] S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 559 (2002), *ibid*, **16**, 537 (2003). [3] S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 351 (2006). [4] Y. Terui, S. Ando, et al., *Polym. Prep. Jpn.*, **51**, 3061 (2002). [5] S. Ando, Y. Watanabe, and T. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 5254 (2002). [6] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Polym. J.*, **39**, 543 (2007). [7] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007). [8] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 7902 (2007). [9] J.-G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 273 (2007). [10] J.-G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **45**, 5606 (2007). [11] 中村康広・劉金剛・上田充・安藤慎治, 高分子学会予稿集, **56**, 1412 (2007). [12] 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).

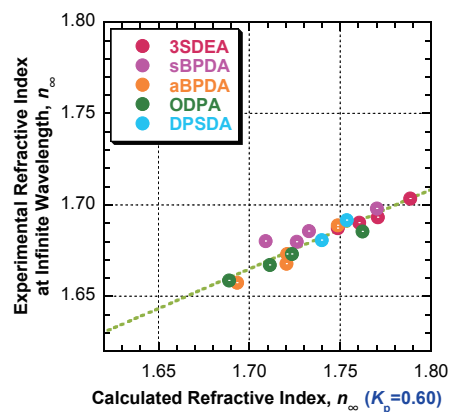


Fig.9 Experimental vs calculated refractive indices at the infinite wavelength.

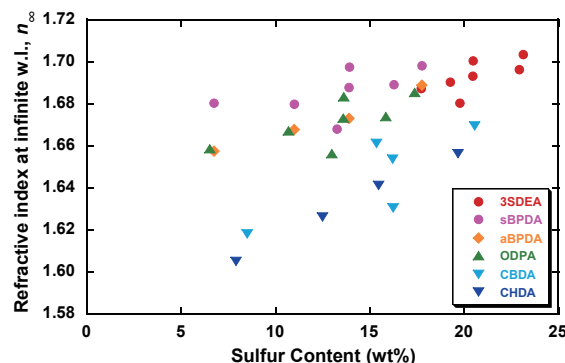


Fig.10 Plots of the refractive indices at the infinite wavelength vs. sulfur contents for all PIs.

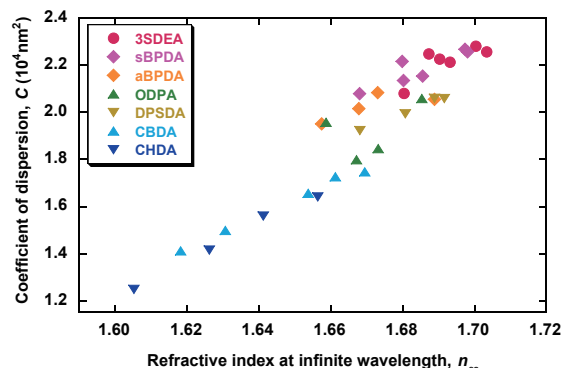


Fig.11 Plots of refractive indices at the infinite wavelength vs. dispersion coefficients.

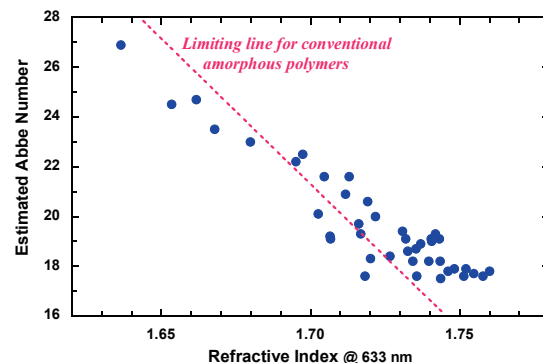


Fig.12 Plots of the estimated Abbe numbers vs. refractive indices at 633 nm for all PIs.