

計算化学的手法に基づくポリイミド系物質の 屈折率・複屈折と誘電特性制御

(東工大・物質理工) 安藤 慎治

E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

電話 03-5734-2137 FAX03-5734-2889

高分子の巨視的な物性値である屈折率 n は、局所的な電子分極の程度を示す線形分極率 α と Lorentz-Lorenz 式 (L-L 式) で結ばれている。

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

ここで、 N は単位体積中の分子数、 ρ 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、 ρ または分子の凝集状態がわかれば原子半径(van der Waals 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呼ばれ、原子団ごとの経験的パラメータの和として与えられている。

光学用途では、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 は光の吸収係数と Kramers-Kronig (K-K) 式によって関連しており、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(ν)で表現され、次式で与えられる。ここで、 n の下付きは波長 (nm) である。

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

光学ポリマーにおいて n と ν の間には経験的な限界線が知られており、これを超える樹脂はチオウレタン系やエピスルフィド系などわずかしこ報告されていない。一方、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、新材料の開発が今も活発に行われている。

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 α/V_{int} である。(1)式の左辺が 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 α/V_{int} の向上、すなわち van der Waals 体積(V_{vdw})あたりの分子分極率(α)か、 V_{vdw} を V_{int} で除した凝集係数(K_p)上げることが有効である。 $[R]/V_0$ または α/V_{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、また 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。

有機化合物や光学ポリマーにおいて、様々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、一置換ベンゼンとピリジンの屈折率 ($\lambda=589$ nm での実測値) を屈折率計算値に対して示したのが図 1^[1]である。屈折率上昇に寄与するのは、まずベンゼン環を含む $-\text{SC}_6\text{H}_5 > -\text{COC}_6\text{H}_5 > -\text{OC}_6\text{H}_5 > -\text{C}_6\text{H}_5$ であり、次いで $-\text{NH}_2 > -\text{NO}_2 > -\text{OH} > -\text{CN} > -\text{OCH}_3$ や重ハロゲン ($-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl}$) である。中でもチオエーテル基を含む $-\text{SC}_6\text{H}_5$ は、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大きく低減させる効果がある。

筆者らは、光学ポリマーの光吸収と屈折率の波長分散を非経験的に予測するため、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^{[2][3]}, 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。汎関数として CAM-B3LYP, 基底関数系として 6-31+G(2d,p)を用いれば、高い計算精度が得られる(図 2)。

加えて上田と筆者ら^{[4][5]}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が 1.7 を超える高屈折率を示すことを報告してきた。ポリイミド (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ブレであり、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、ジアミンを APTT に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_λ) を図 3 に示す。

酸無水物固定の場合、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) に従って単調に増加する。但し、スルホン基 ($-\text{SO}_2-$) を含む場合は、吸収端が短波長化し 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 の増加にともない 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 n は約 1.72 と若干低下する。

5G などの移動通信システムで用いられる 10~20 GHz 帯における高分子の誘電率は、屈折率に反映される電子分極だけでなく、高分子鎖が有する電気双極子の局所運動による寄与があり、また誘電損失には高分子鎖自体の損失に加えて、吸水の寄与も大きい。筆者らは最近、植物原料由来のポリイミドを開発し、それらの屈折率と誘電特性を報告している^[6]。

【文献】[1] A. Javadi, A. Shockravi, A. Rafieimanesh, A. Malek, S. Ando, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 486.

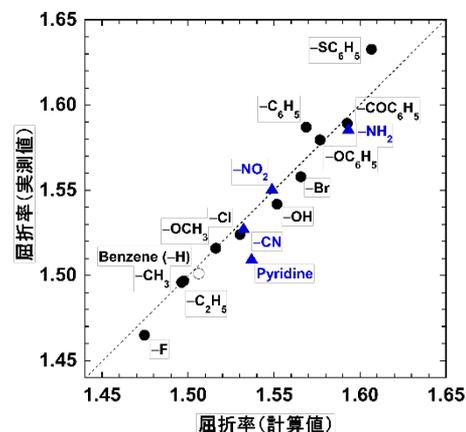
[2] S. Ando, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1494.

[3] S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L105.

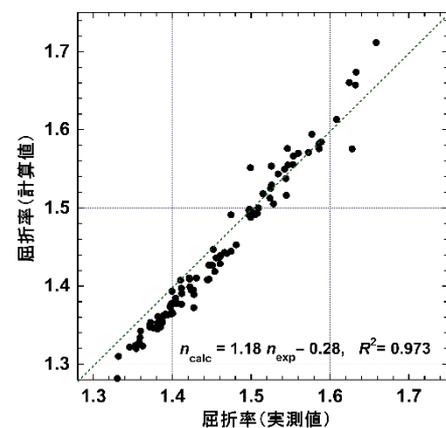
[4] J. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907.

[5] J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4614.

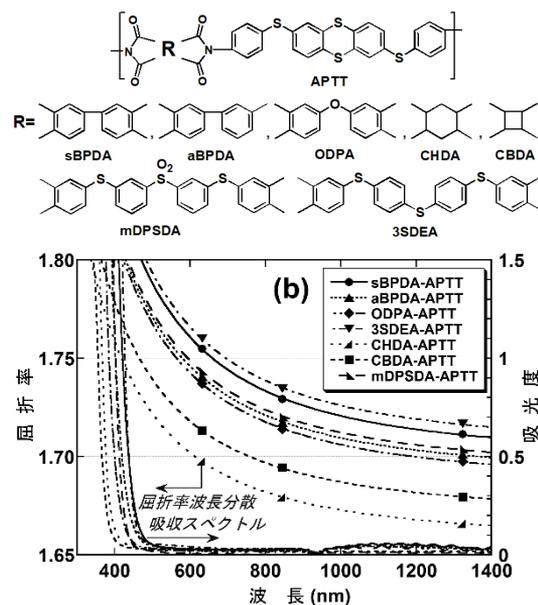
[6] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules* **2022**, *55*, 6787.



【図 1】一置換ベンゼンの屈折率の実測値と計算値の比較.^[1]



【図 2】低分子化合物の屈折率の実測値と計算値の比較.^[2]



【図 3】多硫黄含有ジアミンを用いた芳香族・半芳香族ポリイミドの屈折率波長分散と光吸収スペクトル (実測).^[5]