

分子科学計算に基づく高分子の物性予測と機能性ポリイミド光学材料の開発

(東京科学大・物質理工) 安藤 慎治

Tel: 03-5734-3507, E-mail: ando@mct.isct.ac.jp

URL: <http://www.ando-cap.mac.titech.ac.jp>

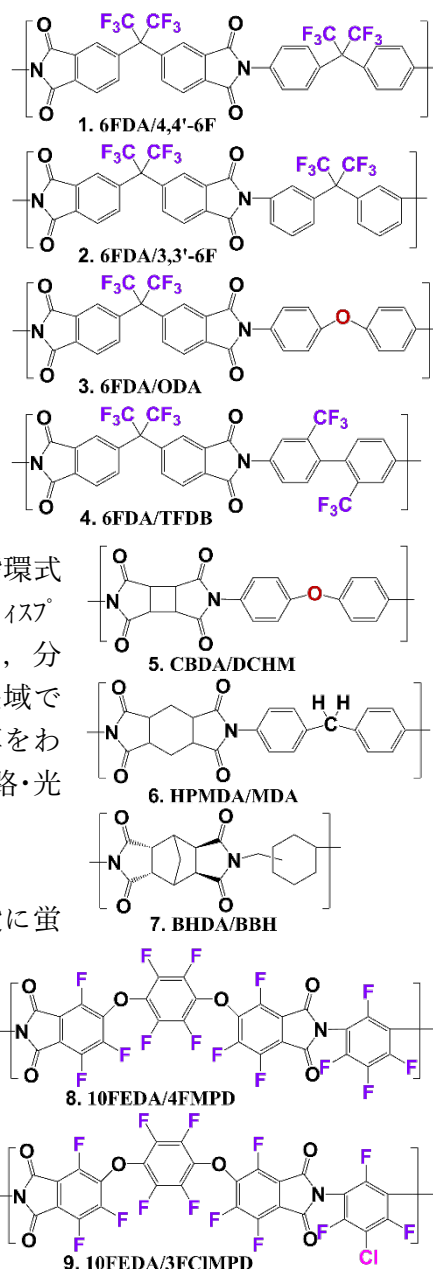
はじめに、含フッ素ポリイミド (FPI) は、ポリイミド (PI) 本来の ①高耐熱性 (ガラス転移温度 (T_g) $>300^{\circ}\text{C}$ 、熱分解(5%重量減少)温度 $>400^{\circ}\text{C}$) に加え、②低吸水性、③撥水・撥油性、④低誘電率・低誘電正接、⑤光透過性、⑥低屈折率・複屈折制御性、⑦溶剤溶解性、⑧可撓性・柔軟性、⑨生体適合性、⑩微細加工性、⑪難燃性・環境安定性などの優れた特性を有することから、これまで多方面での研究が行われてきた。一方、フッ素化は T_g 、耐溶剤性、機械的強度、接着性を低下させる場合があり、また相対的に安価な脂環式原料を用いた半芳香族ポリイミドでも同等の物性が発現できる場合があることから、フッ素原子の本来の特性を活かした分子設計・材料設計が必要となる^{1,2}。本論では、ポリイミドの構造-物性相関の解明と含フッ素ポリイミドの光機能化について、著者らの研究を中心に概説する。

I) 光透過性制御 (可視域・近赤外域)

汎用の PI フィルムは、光透過性を有しつつも黄褐色～茶褐色の強い色調を呈する。これは PI の分子鎖が電子吸引性の酸無水物部分と電子供与性のジアミン部分の繰り返し構造からなり、分子内・分子間の電荷移動 (CT) 吸収が可視域に現れることに起因する³⁻⁶。そのため PI の光透過性を改善するには、CT を抑制する含フッ素または脂環構造を含む酸無水物/ジアミンの使用が有効である。初期に開発された透明性 PI は 6FDA を用いた FPI (1-4) であり⁷⁻¹⁰、**3** と **4** の共重合比をわずかに変えて屈折率を制御した PI が光導波路材料として優れた光通信波長域 (0.85~1.65 μm) での高透明性と低複屈折性を示した¹¹⁻¹⁴。その後、脂環式構造を含む無色透明 PI 群 (**5-7**)^{15,16} が開発され、フレキシブルディスプレイ基板や透明 FPC、微小レンズ用途へと展開された。また、分子内の水素を全てフッ素に置換することにより光通信波長域での光透過性を飛躍的に高めた全フッ素化 PI (**8**)^{17,18} と屈折率をわずかに高めた **9** が開発され、併せてシングルモード光導波路・光回路部品向けに実用化されている¹⁹。

II) 蛍光特性制御

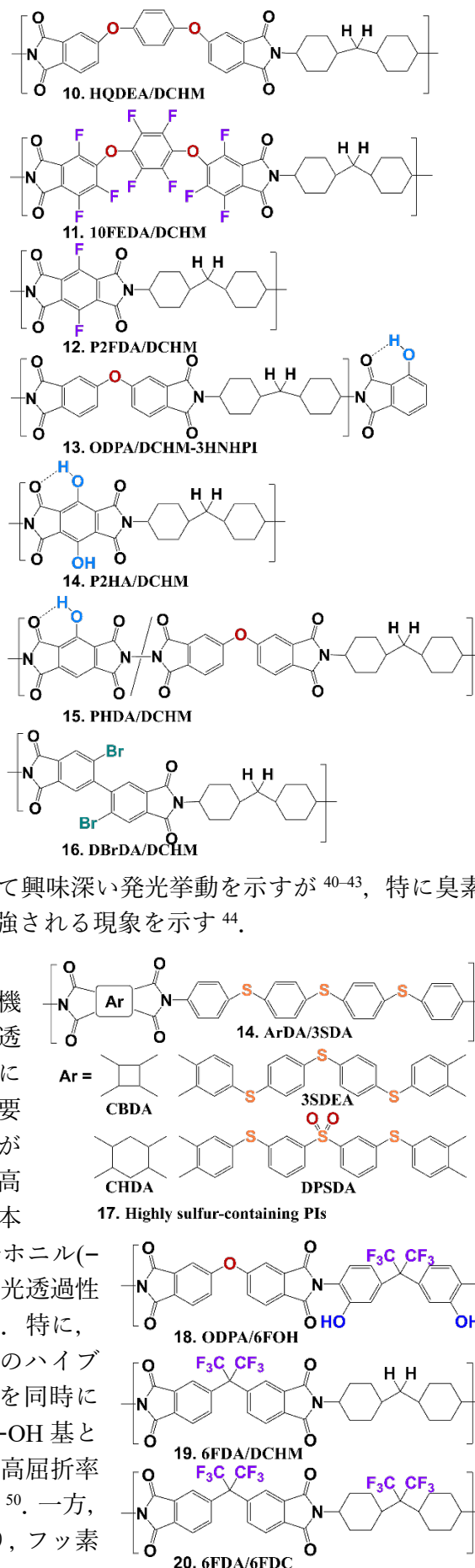
全芳香族 PI の最低励起状態は CT(π - π^*)であるため、一般に蛍光性を示さず、蛍光性色素を主鎖や側鎖に導入した PI の報告例はあるものの、発光の量子収率は低かった。そこで、モデル化合物の光学測定と量子化学 (TD-DFT) 計算に基づいて PI の励起状態を再検討し、最低励起状態が酸無水物部の局所励起 (LE(π - π^*)) となる **10** が紫外線励起により明るい青色蛍光性を示すことを明らかにした^{20,21}。また、その蛍光波長が酸無水物の電子親和力で決まることから、全フッ素化酸無水物を用いることで、緑色発光



や赤橙色発光を示す PI 群 (11,12)^{22,23} を見出した。次いで、イミド環の C=O 酸素と 3 位の水酸基やアルキルアミノ基が分子内水素結合を介して励起状態プロトン移動(ESIPT)にともなう高効率の多色蛍光を示すことを見出し^{24,25}、これを青色発光 PI の末端に導入することで青～水色～緑色蛍光を示す PI (13)を開発し^{26,27}、また ESIPT 構造を主鎖に有する酸無水物を合成して赤色蛍光 PI (14)を開発した²⁸。現在、赤色蛍光の改良型 PI^{29,30} と青色蛍光性 PI との共重合体 (15)^{31,32} が太陽光の紫外(UV)光のみを吸収して赤色発光を示す波長変換膜材料として期待されている。この PI は主鎖部が吸収した UV 光を赤色発光部に高効率でエネルギー移動させるため、発光効率は 20%を超える。また主鎖骨格に臭素(Br)原子を導入することにより励起一重項から三重項への項間交差を促進させるとともに³³、立体障害の導入で無色透明性を示す燐光発光性 PI (16)を開発した³⁴⁻³⁶。さらに、重ハロゲンを含まない半芳香族 PI が低温 (<180 K) で明確な燐光発光を示すこと³⁷や PMMA 中に分散した PI のモデル化合物が分単位の誘導時間の後に燐光発光(PIDL)を示す新しい現象^{38,39}を明らかにし、それらの光物理過程を解析した。これらの PI は高圧印加 (～10 万気圧) により極めて興味深い発光挙動を示すが⁴⁰⁻⁴³、特に臭素含有 PI では 1 万気圧の印加により燐光発光が増強される現象を示す⁴⁴。

III) 屈折率制御

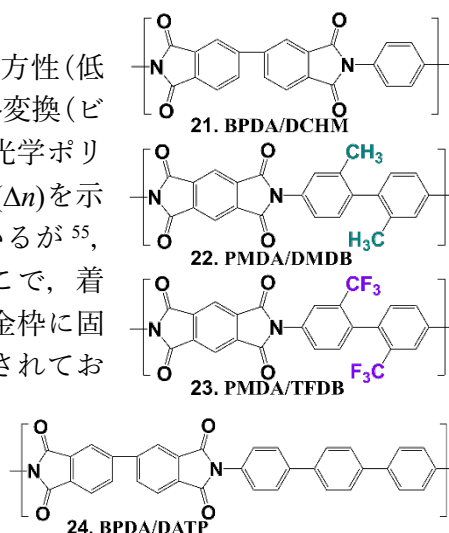
イメージセンサーの表面被覆と集光(レンズ)機能を有する高屈折率ポリマーには、可視域での高透明性と高屈折率($n > 1.8$)に加え、ハンダ・リフローに耐える熱的安定性(>280°C)と低い複屈折(Δn)が要求される。耐熱性と高屈折率の点から含硫黄 PI が有力な候補となるが、チオエーテル(-S-)結合は高温で着色を起こしやすい。上田らとわれわれは基本骨格の硫黄含量を 30 wt%以上に高めつつ、スルホン基(-SO₂-)や脂環式酸無水物と組み合わせることで、光透過性が高く複屈折の小さな PI 群(17)を開発した⁴⁵⁻⁴⁸。特に、CHDA/3SDA と酸化チタンナノ粒子(TiO₂-NP)とのハイブリッド化により高屈折率($n = 1.81$)と微細加工性を同時に達成した⁴⁹。加えて、屈折率は低いものの側鎖の-OH 基と TiO₂-NP との高親和性によりその含有量を高めて高屈折率を達成した FPI マトリクス(18)が報告されている⁵⁰。一方、低屈折率ポリマーは反射防止膜用途に重要であり、フッ素



と脂環式構造の組み合わせで達成される(19,20)⁵¹. ここで, 6FDC は 4,4'-6F ジアミンの水素添加により得られており, $n < 1.5$ の屈折率が得られる. また, 21 の前駆体に $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 の前駆体にポリシロキサザン, 19 の前駆体に $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ を溶解させ, それぞれ熱イミド化過程で ZnO ⁵², SiO_2 ⁵³, MgF_2 ⁵⁴ のナノ粒子を析出させることで, 高屈折率 ($n=1.63$) または低屈折率 ($n=1.47$) を示す PI が得られている.

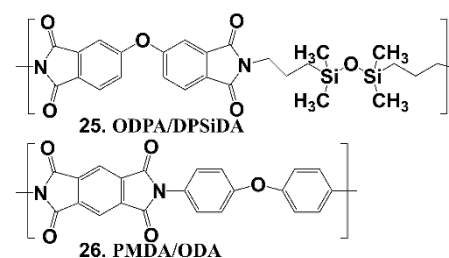
IV) 複屈折制御

光導波路や微小レンズなどの光学用途には屈折率の等方性(低複屈折)が要求されるが, 一方, 偏光変換(波長板)や光路変換(ビームスプリッター)には, 高透明性ととも高複屈折を示す光学ポリマーが期待される. 分子鎖が配向した際に大きな複屈折(Δn)を示すポリマーとして, 剛直構造を有する 21, 22 が知られているが⁵⁵, これらの薄膜は黄褐色のため光学用途には適さない. そこで, 着色がほとんど見られない 23 の前駆体(ポリアミド酸)を金枠に固定し自発延伸させることにより, 薄膜 PI 光波長板が製造されており⁵⁶⁻⁶¹, 平板型光導波回路の偏波依存性解消に広く用いられている. なお, われわれが測定した PI 薄膜の Δn としては 24 の 0.29 (633 nm) が最高であるが, この PI も茶褐色を呈している. 現在, 23 の前駆体にアルキル鎖を導入してリオトロピック液晶性を発現させ, この液晶状態でズリ延伸をかけることで極めて大きな複屈折を示す PI 膜が作製可能である⁶².



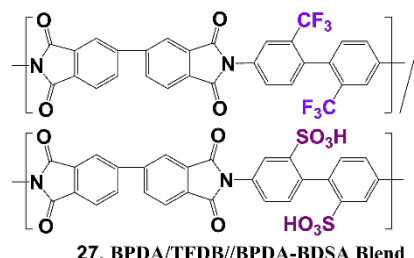
V) 熱光学係数制御

屈折率の温度依存性は熱光学(TO)係数と呼ばれ, TO 光スイッチや石英系光導波回路の温度補償に用いられる. 高分子の TO 係数は屈折率と体積膨張係数でほぼ決まることから, ガラス転移点(T_g)の前後で大きく変化する. 主鎖にシロキサン構造を有する PI (25) は T_g が 60°C 付近まで低下するため, 室温での TO 係数 (-120 ppm/K) が T_g 以上で -350 ppm/K まで増加する^{53,63}. 加えて, 複屈折にも温度依存性が存在することから⁶⁴⁻⁶⁶, TO 効果を応用したポリマー光部品は偏光依存性が生じやすい. しかしゾル・ゲル反応を使ったナノシリカ複合材料とすることで光透過性を低下させずに TO 効果の抑制が可能である⁶⁷. 薄膜 PI 光波長板の特性も温度依存性を示すが, 光学遅延 ($\Delta n \cdot d$) の温度変化は 23 が正, 26 が負であることから, これらの共重合比を制御することにより, 温度無依存の光波長板が製造可能となっている. また TO 効果は後述の PI の体積膨張挙動と極めて密接な関係にある.



VI) 偏光特性制御

フッ素系 PI (F 系) とイオウ系 PI (S 系) のポリアミド酸溶液を混合して製膜・乾燥すると(27), 自発的なマイクロ相分離による海島構造が形成される. この溶液に硝酸銀を溶解すると, Ag^+ イオンが島成分 (S 系) に選択的に取り込まれ, この薄膜を一軸延伸しながら約 400°C で熱処理すると銀のナノロッド (30~50 nm 径, 300~500 nm 長) が系内に長軸を延伸方向に向けて析出する. この薄膜はナノ銀の特性吸収により光通信波長域で 25 dB 以上の消光比を持つ柔軟な偏光板となり, 光アイソレータなどに利用可能である⁶⁸⁻⁷⁰. また, 高い透明性と大きな $\Delta n (> 0.2)$ を示す PI 薄膜は偏光ビームスプリッター等に適用が可能であり, 柔軟な複屈折材料として有用である.



VII) 光散乱特性制御

II)で述べた高蛍光性 PI 薄膜 (フィルム)では, 内部で発生した蛍光が空気との界面で全反射し, 薄膜内を導波するため蛍光の取り出し効率が低下しやすい. そこで, 青色蛍光性 PI (**10,28**)や緑色蛍光性 PI (**11**)の前駆体溶液に電界紡糸 (エレクトロスピンニング) 法を適用し, 直径 500~800 nm のナノファイバ積層不織布を作製した. この不織布に紫外光を照射すると, PI ナノファイバ中で発生した蛍光が細い径路中を導波できないため, 広い角度で散乱し, 膜前面での蛍光取り出し効率が通常の PI 薄膜に比べ大幅に向上する. さらにナノファイバ中の PI 分子鎖は凝集が疎なため, 蛍光量子収率も約 1.5 倍に向上し, 蛍光発光体としての新たな可能性を示した.



おわりに, 熱的・機械的・化学的・電氣的・光学的性質を総合すると, PI に匹敵するエンブラはほぼ存在せず, さらに酸無水物とジアミンの組合せにより膨大な数の構造が創出できること, 重合や環化反応で水以外の副生成物がなく, 合成の容易さと分子設計の自由度から構造・物性相関の研究対象として理想的である. 加えてモデル化合物と密度汎関数 (DFT) 計算による物性予測に乗りやすく, 高性能・高機能な構造さえ見つければ, 実用化が容易な点が長所である.

[参考文献]

- 1) 最新ポリイミド—基礎と応用—, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, (2002) NTS 2002. 2) 新訂最新ポリイミド—基礎と応用—, 同, NTS, 2010. 3) B. R. Bikson and Y. F. Freimanis, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1970, **12**, 81–85. 4) *Makromol. Chem.*, 1971, **143**, 189–206. 5) *Polym. Sci. U.S.S.R.*, 1977, **19**, 711–716. 6) *Polym. J.*, 1997, **29**, 69–76. 7) US Patent 3356648, 1967. 8) *Appl. Opt.*, 1988, **27**, 4565. 9) *Fluoropolymers 1: Synthesis*, Springer US, 2002. 10) *Fluoropolymers 2*, Springer US, 1999. 11) *Macromolecules*, 1991, **24**, 5001–5005. 12) *ibid*, 1992, **25**, 3540–3545. 13) *ibid*, 1993, **26**, 419–423. 14) *ibid*, 1994, **27**, 6665–6670. 15) *ibid*, 1999, **32**, 4933–4939. 16) *ibid*, 2002, **35**, 2277–2281. 17) *ibid*, 1992, **25**, 5858–5860. 18) *ACS Sym Ser*, 1993, **537**, 304–322. 19) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2004, **17**, 219–232. 20) *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15212–15224. 21) *Macromolecules*, 2012, **45**, 4764–4771. 22) *ibid*, 2011, **44**, 349–359. 23) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2004, **17**, 241–246. 24) *Macromolecules*, 2010, **43**, 3594–3605. 25) *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 5629–5638. 26) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2019, **32**, 449–455. 27) *Polymers (Basel)*, 2021, **13**, 4050. 28) *Macromolecules*, 2015, **48**, 1777–1785. 29) *ibid*, 2016, **49**, 1848–1857. 30) *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 2425–2434. 31) *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 3911–3921. 32) *Mater. Chem. Front.*, 2022, **6**, 24–32. 33) *ACS Macro Lett.*, 2016, **5**, 1301–1305. 34) *Mater. Chem. Front.*, 2019, **3**, 39–49. 35) *ACS Omega*, 2020, **5**, 14831–14841. 36) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2021, **34**, 423–430. 37) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, **26**, 15461–15471. 38) *ChemPhotoChem*, 2023, **7**, 0–12. 39) *Mater. Chem. Front.*, 2025, **9**, 1139–1148. 40) *Polym. J.*, 2023, **55**, 645–652. 41) *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 8985–8997. 42) *Photopolym. Sci. Technol.*, 2020, **33**, 583–590. 43) *Macromolecules*, 2021, **54**, 8714–8725. 44) *J. Phys. Chem. B*, 2024, **128**, 7690–7701. 45) *Macromolecules*, 2007, **40**, 7902–7909. 46) *Polym. J.*, 2008, **40**, 414–420. 47) *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8907. 48) *Macromolecules*, 2015, **48**, 1915–1929. 49) *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 273–281. 50) *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 531–536. 51) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2002, **15**, 213–214. 52) *ibid*, 2010, **23**, 521–528. 53) *ibid*, 2009, **22**, 447–454. 54) *Org. Photo. Mater. Devices XI*, 2009, 72130B. 55) *J. Polym. Sci. B*, 2004, **42**, 2354–2366. 56) *Electron. Lett.*, 1993, **29**, 2143–2145. 57) *ACS Sym. Ser.* 1995, **579**, 283–297. 58) *J. Light. Technol.*, 1997, **15**, 1947–1957. 59) *Jpn. J. Appl. Physics*, 1998, **37**, 6408–6413. 60) *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 169–178. 61) *Polym. Adv. Technol.*, 2001, **12**, 319–331. 62) *Macromolecules*, 2019, **52**, 5054–5066. 63) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2007, **20**, 167–174. 64) *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 4755–4757. 65) *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2005, **18**, 337–340. 66) *J. Appl. Phys.*, 2014, **116**, 053524. 67) *High Perform. Polym.*, 2006, **18**, 825–836. 68) *Kobunshi Ronbunshu*, 2004, **61**, 29–38. 69) *Jpn. J. Appl. Physics*, 2005, **44**, 187–192. 70) *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2221–2224.