

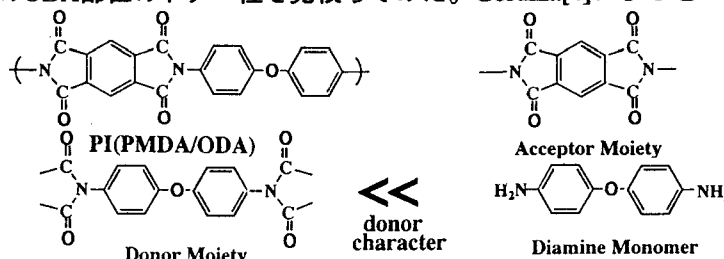
# ポリイミドの光物理と光化学

東邦大理 長谷川匡俊・進藤洋一・杉村徳子

【緒言】ポリイミド(PI)前駆体ポリアミド酸(PAA)を重合する際のモノマーは強い電子受容体(A) (例えばピロメリット酸二無水物(PMDA))と強い電子供与体(D) (例えばオキシジアニリン(ODA)) の組み合わせである。ある芳香族ジアミンの種々の芳香族酸無水物によるアシル化反応速度定数と酸無水物の電子親和力( $E_A$ )との間により相関が見い出されており、PAA重合はD-Aモノマー間の分子間電荷移動錯体(CTC)を経由して起こると考えられている。[1] それでは芳香族PI中では分子間および分子内CT相互作用が存在しているのか否か?そしてCT相互作用がどのようなPIの固体物性に影響を及ぼすのかについて述べる。[2] 本稿では分子内CT過程と光反応特性との関連を中心に述べる。

【結果と考察】(1) 芳香族PIのD-A連鎖 PIの化学構造中のジイミド部位はモノマーである酸二無水物と類似した構造を持ち、 $E_A$ の値も同等である。[3] しかしながらイミド基N原子に結合した芳香環部位の電子供与性はN,N'上の計4つのカルボニル基のため元のジアミンモノマーと比べてずっと低いことが予想される(図1)。そこでPI(PMDA/ODA)中のODA部位のドナー性を見積ってみた。Gordina[4]によると

Fig. 1  
Donor-acceptor structure  
of PI(PMDA/ODA).



典型的なアクセプター分子であるクロラニルをPAA(PMDA/ODA)フィルム中に分散させ熱イミド化後、450nm付近にピークを持つ新しい吸収帯が現れる。これはODA(ドナー)部位とクロラニルとの分子間CTCによるものである。図2にこれまで報告された無極性溶媒中のクロラニル/芳香族炭化水素(ドナー)CT系におけるCTバンドの $\lambda_{max}$ の逆数とドナーのイオン化ポテンシャル( $I_p$ )をプロットした。MullikenのCT理論  $h\nu_{CT} = I_p + C$  [5] によく従い直線関係が見られ、この図中の点線からPI(PMDA/ODA)中のドナー部位の $I_p$ は8.19eVと見積られた。これはアニソール( $I_p=8.20\text{eV}$ )のドナー性に対応している。この程度の $I_p$ を持つ芳香族炭化水素は殆ど例外なくPMDA分子(アクセプター)と分子間CT錯体を形成するという事実[2,6-8]は、PI(PMDA/ODA)においてPI鎖間でCTCが形成される必要条件を十分に満たしていることを示している。ただし溶液中のCTC系と比べると、PI鎖間で形成されるCTCの場合、イミド化温度が低いと分子充填状態がルーズでありD-A間距離が非平衡な状態で固定されることになる。つまり熱処理条件によってCTの吸収や発光バンドがシフトすることが起こりえる。

(2) PI鎖の凝集状態と分子間CT蛍光の関係 低分子CTC系と異なり、PIフィルムの可視吸収スペクトルに分離したCTバンドは見つけれない。PI(PMDA/ODA)等では熱処理温度が高いほど可視領域の吸収が強くなる(真空中でさえも)。しかしCT相互作用のない脂肪族ジアミン成分からなるPIでさえも同様な現象が見られることから、そのような可視吸収の増加は分子間CTC濃度の増加のみならず熱分解の影響も含まれていると思われる。更にPAA溶液の貯蔵時間が長期におよぶと溶液の着色が激しくなり、それに伴いPIフィルムも着色するという厄介な事実もある。そこで我々はCT蛍光で議論することにした。一定のジアミンに対して酸二無水物成分を替えた数種のPIフィルムの蛍光ピーク位置は  $h\nu_{CT} = -E_A + C$  によく従い、さらに蛍光強度と分子パッキング状態を反映するフィルムの密度との間に直線関係が見られることから、これらPIフィルム固有の蛍光は分子間CT蛍光であると帰属された。[9] それ故このCT蛍光はPI鎖の凝集状態に関する情報を提供するプローブとして有効である。例えば熱イミド化反応に伴うモルフォロジー変化[10]やPI/PI二成分ブレンドの相溶性[11]に対応してこのCT蛍光が敏感に変化する。分子間CTC形成はKAPTONフィルムの可視吸収端の波長の圧力依存性[12]やPIのモルフォロジーと光導電性の関係[13]からも支持されている。しかしながらPIフィルム中のCTCの構造および濃度、そしてCTCの役割(例えば物理的架橋点として働くか等)はまだ不明な点が多い。

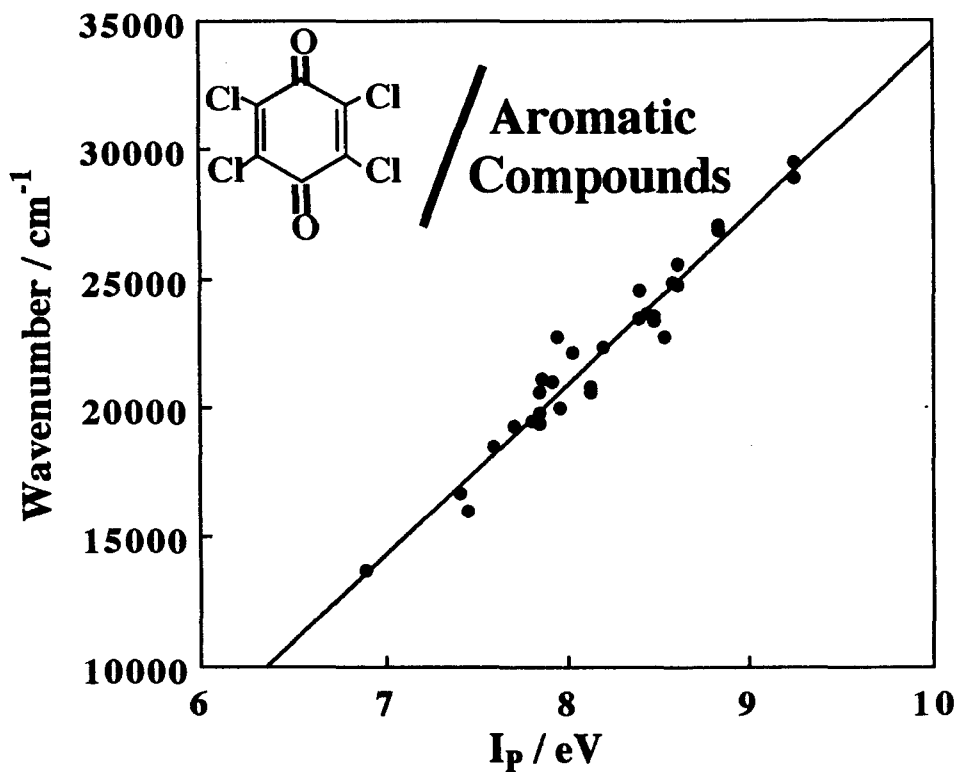


Fig.2 Relationship between  $1/\lambda_{\max}$  of CT band and  $I_p$  of donors.

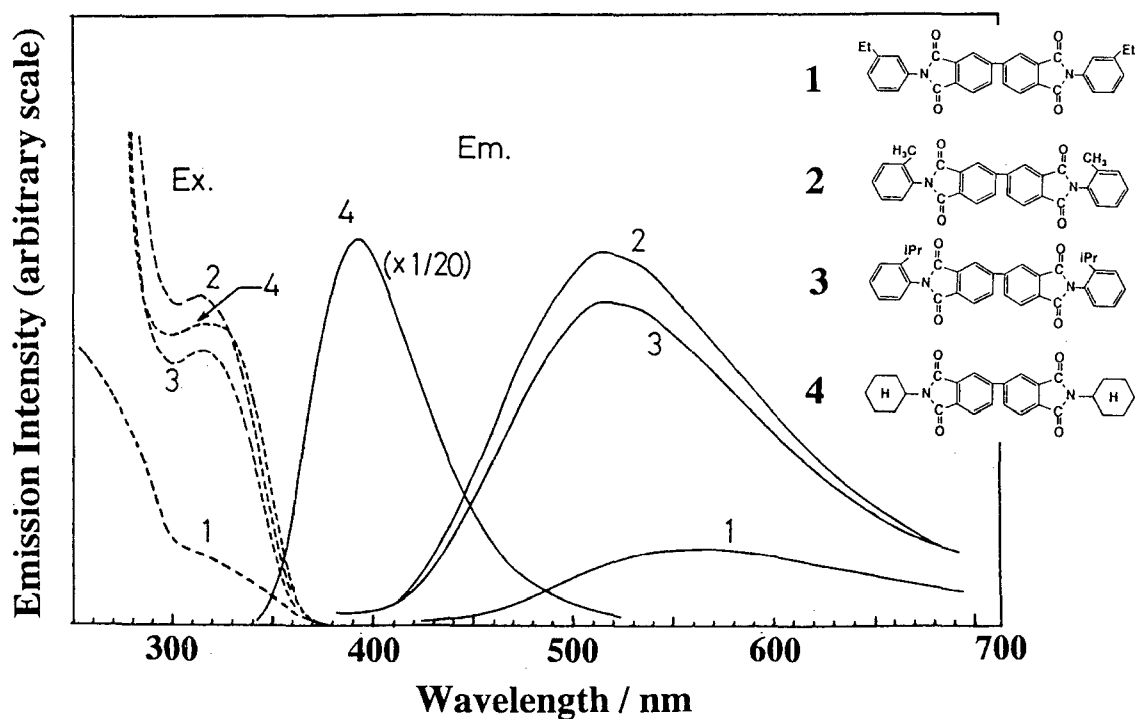


Fig.3 Fluorescence and excitation spectra of biphenyldiimides in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

(3) PIの分子内CT性と光物理、光化学特性との関連 [14,15] 先に述べたように芳香族PIは交互連鎖-D-A-D-A-を持つことから結合を通した分子内CT相互作用も生じ得る。分子内CT過程を調べるのにモデル化合物を用いて議論することは有効である。PI(BPDA/PDA) (BPDA: biphthalic anhydride, PDA: *p*-phenylenediamine)の各構造単位に対応する種々のモデル化合物の紫外-可視吸収スペクトル測定からS<sub>1</sub>状態は主にビフェニルジイミド部位の励起に対応していることがわかった。また図3中の>N-Ar基の異なる4種類のモデルは希薄溶液中で化合物1を除き非常によく似たUV吸収スペクトルを示した。これは化合物2と3における $\sigma$ -アルキル基による共役の立体禁止(二面角の振じれ)による。化合物1では400nm付近まで吸収端が延びておりこれは分子内CT遷移に対応すると考えられる。しかしながら図3に示すようにCT性のない化合物4が385nmに普通の強い蛍光を示したのに対して化合物2および3では500nm以上にブロードな弱い蛍光(320nm励起)を示した。更に二面角の小さい化合物1ではより長波長に非常に弱い蛍光を示した。我々はこのような500nm以上のブロードな弱い蛍光が光誘起分子内CT蛍光であると結論した。このようにPIの分子内CT性は>N-Ar基の電子供与能及び二面角に強く依存する。PMMA中のモデル化合物1及び4の蛍光収率と寿命から光誘起分子内CT過程の速度定数 $k_{ISC}$ を $5 \times 10^{11} s^{-1}$ 以上と見積った。このように速いCT過程に引き続いて起こる無輻射失活過程がPIの高い耐紫外線性の原因であると思われる。

主鎖にベンゾフェノン(BP)構造を導入したPIはネガ型フォトレジスト材料として知られている。BPの項間交差は極めて速く起こることが知られており( $k_{ISC} = 2 \times 10^{11} s^{-1}$ )、先に述べたPIの光誘起分子内CT過程と競争しえる。図4に示した>N-Ar基の異なる4種のモデル化合物について溶媒からの水素引き抜き反応の光化学速度パラメータをStern-Volmerプロットより求めた(表1)。モデル化合物の分子内CT性の増加と共に水素引き抜き反応の量子収率 $\Phi_M$ が低下しており、項間交差収率 $\Phi_{ISC}$ もパラレルに減少している。また水素引き抜き反応の速度定数 $k_p$ 、三重項失活の速度定数 $k_d$ 、および三重項エナジーと分子内CT性との相関は見られないことから、BP型PIの光物理過程は図4のようなエナジースキームでうまく説明できる。反応に関与する三重項状態への項間交差は無輻射失活を引き起こすCT状態生成過程と競争する。従って $\Phi_M$ は>N-Ar基の電子供与能及び二面角に強く依存することになる。以上の結果は水素供与体としてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いた場合であるが、アルキル置換ベンゼンを用いたときは更に複雑な機構になることがわかりつつある。アルキル置換ベンゼンのイオン化電位の減少と共に三重項失活(二分子)速度定数が増加することから電子移動消光の機構が関与していると考えている。[16]

【謝辞】 Dr.L.Vladimirov(Russ.Acad)に文献[4]の英訳をしていただき感謝します。

【参考文献】

- [1] POLYIMIDES: Thermally Stable Polymers, M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev, L.A.Laius Eds., Plenum, New York, 1987, p14-26.
- [2] M.Hasegawa, *High Performance Polymer* に投稿予定
- [3] W.J.Sep, J.W.Verhoeven, T.J.deBoer, *Tetrahedron*, **31**, 1065 (1975).
- [4] T.A.Gordina, B.V.Kotov, O.V.Kolninov, A.N.Pravednikov, *Vysokomol. soyed.*, **B15**, 378 (1973).
- [5] R.S.Mulliken, *J.Am.Chem.Soc.*, **74**, 811 (1952).
- [6] Y.Nakayama, Y.Ichikawa, T.Matsuo, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **38**, 1674 (1965).
- [7] H.M.Rosenberg, E.C.Eimutis, *J.Phys.Chem.*, **70**, 3494 (1966).
- [8] I.Ilmet, P.M.Rashba, *J.Phys.Chem.*, **71**, 1140 (1967).
- [9] M.Hasegawa, M.Kochi, I.Mita, R.Yokota, *Eur.Polym.J.*, **25**, 349 (1989).
- [10] M.Hasegawa, H.Arai, R.Yokota, I.Mita, *Polym.J.*, **22**, 875 (1991).
- [11] M.Hasegawa, M.Kochi, I.Mita, R.Yokota, *Polymer*, **32**, 3225 (1991).
- [12] D.Erskine, P.Y.Yu, S.C.Freilich, *J.Polym.Sci.: C*, **26**, 465 (1988).
- [13] K.Iida, M.Waki, S.Nakamura, M.Ieda, G.Sawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **23**, 1573 (1984).
- [14] M.Hasegawa, Y.Shindo, T.Sugimura, S.Ohshima, K.Horie, M.Kochi, R.Yokota, I.Mita, *J.Polym.Sci.: B*, **31**, 1617 (1993).
- [15] M.Hasegawa, Y.Sonobe, Y.Shindo, T.Sugimura, T.Karatsu, A.Kitamura, *J.Phys.Chem.*, **98**, 10771 (1994)
- [16] 長谷川ら、第44回高分子年次大会発表予定

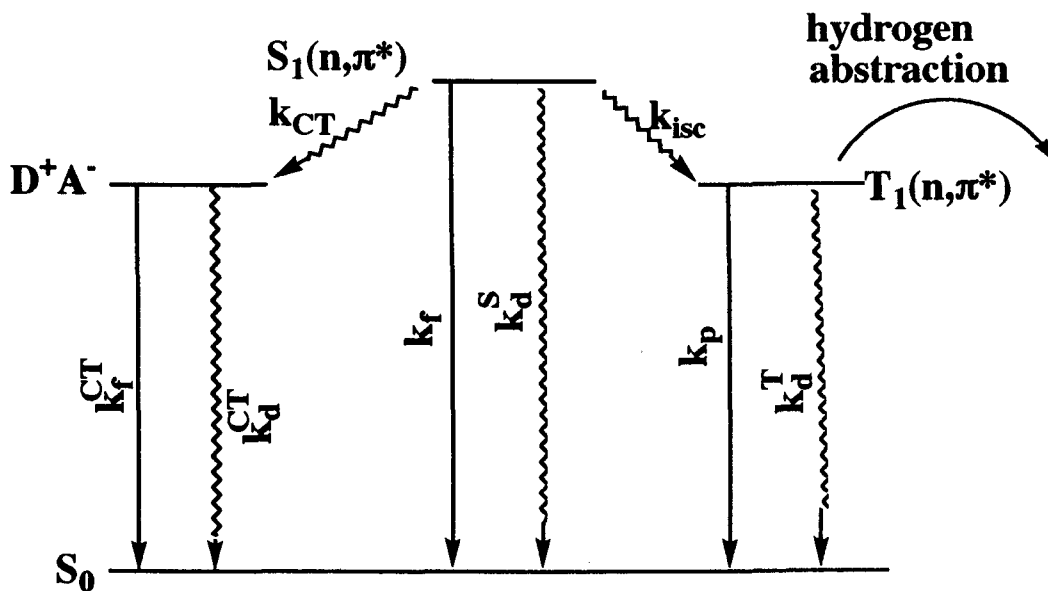
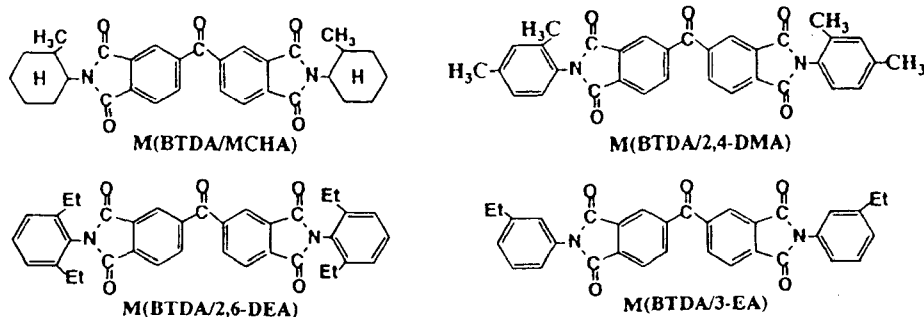


Fig.4 Chemical structures of models and schematic energy diagram.

Table 1 Photochemical kinetic parameters of models and BP. Dichloromethane was used as hydrogen donor solvent.

MODEL	20°C				-196°C	
	$\Phi_M$	$\Phi_{ISC}$	$k_r(M^{-1}s^{-1})$	$k_d(s^{-1})$	$\tau_P(ms)$	$\Phi_P$
M(BTDA/MCHA)	0.38	1.0	$1.3 \times 10^5$	$3.3 \times 10^6$	15.6	0.71
M(BTDA/2,6-DEA)	0.41	0.87	$3.4 \times 10^5$	$7.6 \times 10^6$	7.8	0.50
M(BTDA/2,4-DMA)	0.22	0.35	$4.6 \times 10^5$	$9.2 \times 10^6$	9.9	0.12
M(BTDA/3-EA)	0.096	0.19	$2.3 \times 10^5$	$2.9 \times 10^6$	6.6	0.051
BP	0.40	1.0	$3.0 \times 10^5$	$6.6 \times 10^6$	2.6	0.82