

# ポリイミド着色の起源－量子化学的アプローチ

東京工芸大学工学部 松本利彦

**緒言** 最近、ポリイミド(PI)は光・電子集積回路用材料として注目され始めている。しかし、そのほとんどが黄色～赤褐色に強く着色しているために利用例が少なく、無色透明ポリイミドの開発が強く望まれている。ポリイミドの色が酸二無水物(acceptor)部分とジアミン(donor)部分とから形成される電荷移動(CT)に由来することは以前から知られていた。<sup>1,6</sup> 最近、長谷川らは、ポリイミドの蛍光スペクトルのピーク波数と酸二無水物の電子親和力との相関などから蛍光は分子間CTに由来することを明らかにし、ポリイミドが基底状態で分子間CT錯体を形成していると考察している。<sup>7</sup> さらに、モデル化合物の蛍光寿命測定の結果やモデル化合物の基底状態の量子化学計算結果などから分子内CTの存在も示唆している。<sup>8-10</sup> 本研究の目的は、分子軌道法を用いて代表的なPIのモデル化合物について紫外-可視吸収波長を計算し、その計算値とPIフィルムの吸収スペクトルを比較することによってPI着色の原因を量子化学的に明らかにすることである。

**実験** 1) PIフィルム PI(PMDA/DDE)(芳香族ポリイミドKaptonタイプ、14 $\mu$ m厚)、PI(BPDA/DDE)(芳香族ポリイミドUpilex-Rタイプ、6 $\mu$ m厚)、およびPI(BHDA/BBH)(脂肪族ポリイミド、15 $\mu$ m厚)の各フィルムをテトラカルボン酸二無水物とジアミンとからポリアミック酸を経由する2段階法で作製した。2)分子軌道計算 ハードウェアはNEC LaVieNX(LV13C)を用い、モデル化合物の構造はMOPAC97のWindows移植版であるFujitsu WinMOPAC(V2.0)中のAM1で最適化した。紫外-可視吸収波長は富士通研究所が開発したMOS-F中のINDO/Sを用いて計算した。励起配置間相互作用(CI)は一電子のみ考慮し、被占軌道と空軌道それぞれ20個ずつに適用した。

**結果と考察** Figure 1とFigure 2にそれぞれ、合成したポリイミドの構造式および紫外-可視吸収スペクトルを示した。芳香族ポリイミドPI(PMDA/DDE)およびPI(BPDA/DDE)のcut-off波長(透過率が1%時の波長として定義)はそれぞれ428、378nmであり、前者は黄橙色に、後者は淡黄色に着色している。一方、脂肪族ポリイミドPI(BHDA/BBH)のそれは236nmまで短波長シフトしているが、310-320nm付近に弱い吸収が観測される。分子軌道計算に用いたそれぞれのPIモデル化合物の構造式をFigure 3に示した。計算によって得られた遷移エネルギー $\omega_{pe}$ 、最大吸収波長 $\lambda_{max}$ 、振動子強度 $f$ 、電子配置関数(CSF, Configuration state functions)、その寄与の程度、およびPIフィルムのcut-off波長(実測値)をTable 1にまとめた。KaptonタイプのPIに対応するモデルとして二種類考慮した。すなわち、両端がジアミン成分のM(PMDA-DDE)と酸二無水物成分としたM(DDE-PMDA)である。 $\lambda_{max}$ の計算値は前者が399nm、後

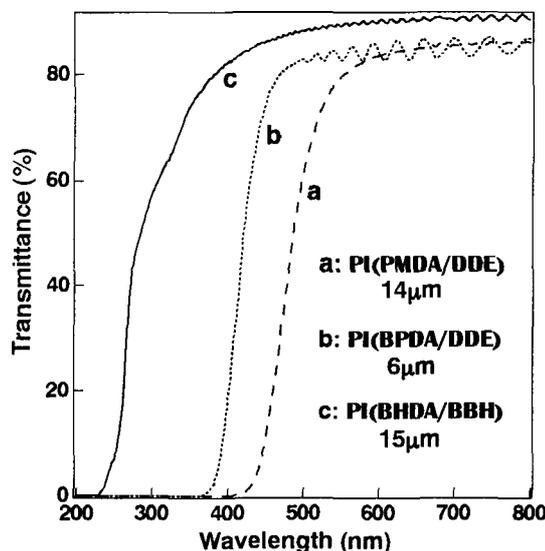
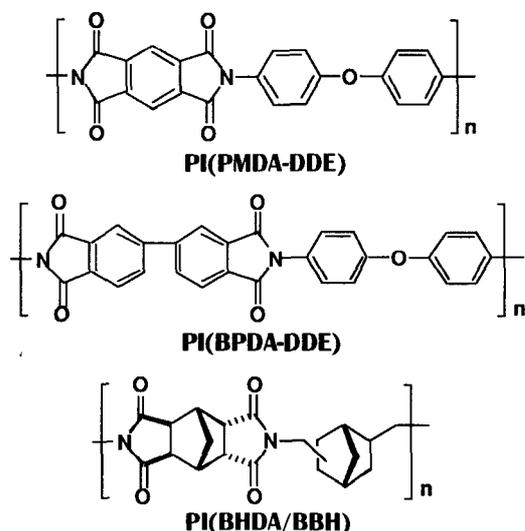


Figure 1. Structures of Polyimides Prepared in This Study.

Figure 2. Transmission UV-Vis Spectra of Polyimide Films.

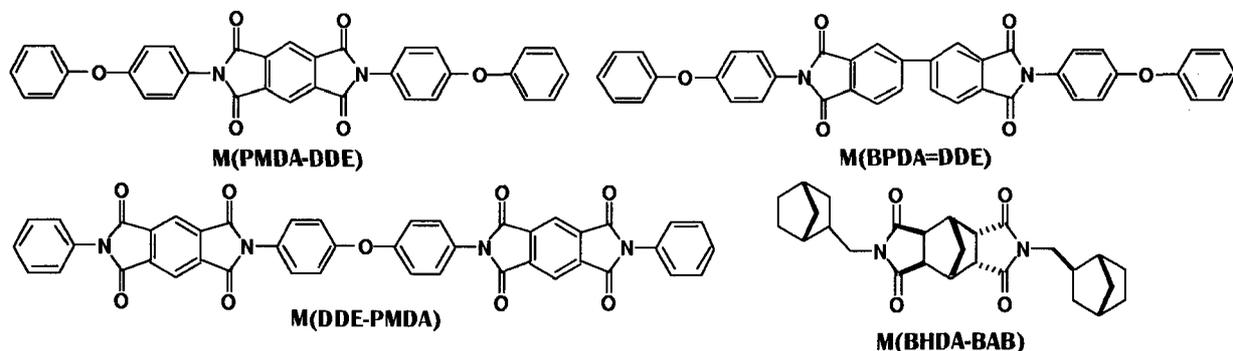


Figure 3 Structures of Polyimide Models for the MO Calculation

者では387nmとなり、両者は近い値になった。モデル構造では、後者の方が共役系が長く設定されているが、“共役長が長くなるに従い計算値が短波長側（高エネルギー側）にシフトする”というINDO/Sプログラム開発者M. C. Zernerの指摘を支持する結果になった。<sup>11,12</sup> 実測値と計算値を比較する場合、同じ物理量を用いて比較せねばならないが、self-standingなPIフィルムを試料としたため、実測値はcut-off波長、計算値は $\lambda_{\max}$ を用いた。この点も考慮すれば、実測値と計算値は比較的良く一致していると判断できる。一般に、電子励起状態を量子化学的に議論するためにはCI法による取り扱いが必要になる。今回、CIは一電子励起(CIS)のみ考慮し、コンピュータスペックの制限もあって、被占軌道についてはエネルギーの高い順に20個、空軌道ではエネルギーの低い順に20個に適用した。したがって、電子励

Table 1. INDO/S Calculated Electronic Properties of Model Compounds.

model compd.	$\omega_{gc}^a$	$\lambda_{\max}^b$	$f^c$	Main CSFs <sup>d</sup>		$\lambda_{\text{obs}}^f$
				MO	Contrib. <sup>e</sup>	
M(PMDA-DDE)	3.11	399	0.017	HOMO → LUMO	60	428
				HOMO-2 → LUMO	13	
				HOMO-1 → LUMO+2	8	
M(DDE-PMDA)	3.20	387	0.010	HOMO → LUMO	49	428
				HOMO-1 → LUMO	19	
				HOMO → LUMO+4	8	
				HOMO-3 → LUMO	7	
M(BPDA-DDE)	3.37	368	0.012	HOMO → LUMO	18	378
				HOMO-12 → LUMO	17	
				HOMO-11 → LUMO+1	14	
				HOMO-1 → LUMO+1	11	
				HOMO-13 → LUMO+1	4	
M(BHDA-BBH)	3.74	331	0.002	HOMO-2 → LUMO+1	44	236 (310-320) <sup>g</sup>
				HOMO-2 → LUMO	23	
				HOMO-4 → LUMO+3	13	
				HOMO-5 → LUMO+3	8	
	5.80	214	1.097	HOMO-1 → LUMO	33	
				HOMO → LUMO+1	27	
				HOMO → LUMO	20	
				HOMO-1 → LUMO+1	15	

<sup>a</sup>Transition energy, eV. <sup>b</sup>Transition wavelength, nm. <sup>c</sup>Oscillation Strength. <sup>d</sup>Monoexcited configuration state function.

<sup>e</sup>Contribution of the CSF to the excited state, %. <sup>f</sup>Observed cut-off wavelength of PI film, nm. <sup>g</sup>Very weak absorption.

起状態は400個(20×20)の励起電子配置(電子配置間数、CSF)の混合として表現され、その係数から光吸収に対する各電子配置の寄与の大きさを見積もることができる。すなわち、電子励起状態の波動関数 $|\Phi_e\rangle$ は、電子配置間数 $|\Psi_i\rangle$ の線形結合として下式のように表される。

$$|\Phi_e\rangle = \sum c_i |\Psi_i\rangle$$

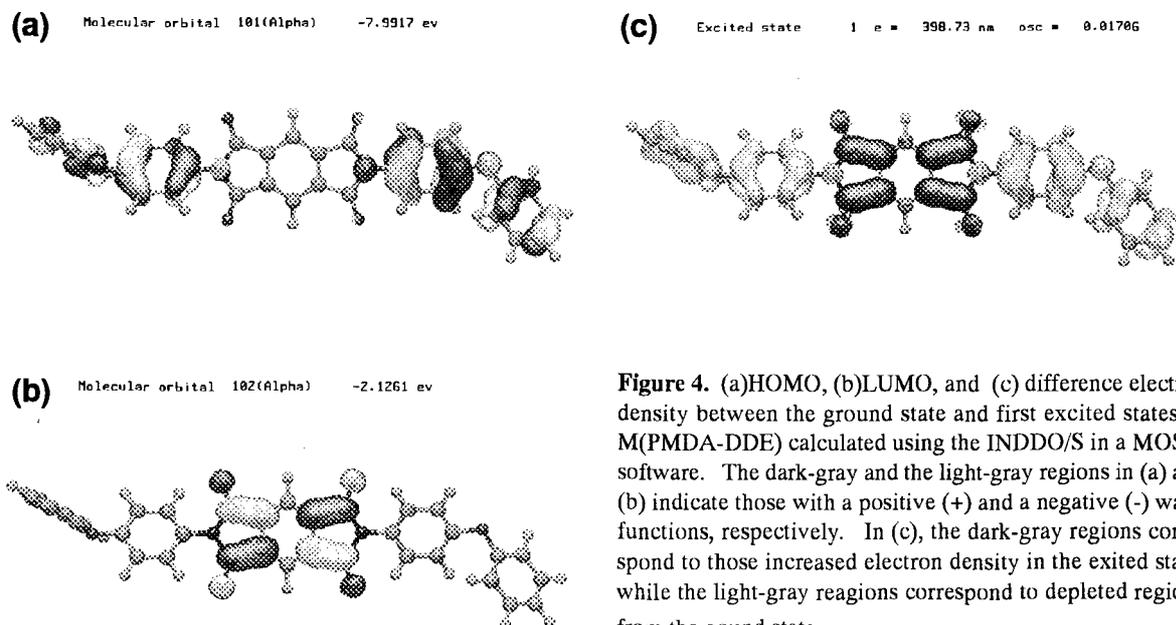
$c_i$ はCIの係数で、そのCSFが電子励起状態に寄与する割合は $c_i^2$ となる。M(PMDA-DDE)の場合、励起状態(399nmの光吸収)の波動関数は、

$$|\Phi_e\rangle = 0.772 |\Psi_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}}\rangle - 0.356 |\Psi_{\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}}\rangle - 0.277 |\Psi_{\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+2}}\rangle$$

で表される。ここで、HOMO-mはHOMOを基準に低エネルギー側に数えてm番目の分子軌道、LUMO+nはLUMOから高エネルギー側に数えてn番目の分子軌道を示している。したがって、399nmの光吸収に最も大きく寄与する電子配置はHOMO-LUMO遷移で、その寄与率は60%である。Figures 4(a)と4(b)にM(PMBA-DDE)のフロンティア分子軌道(HOMOとLUMO)を図示した。符号は暗灰色が(+)、明灰色が(-)である。この図からHOMO-LUMO遷移は $\pi\pi^*$ 遷移に帰属されることがわかる。さらに、基底状態と電子励起状態(399nm光吸収)の差電子密度を視覚化したのがFigure 4(c)である。電子励起によって電子密度が増加する領域は暗灰色、減少する領域は明灰色で示している。電子励起状態では基底状態に比べてジアミン成分のベンゼン環の電子密度が減少し、酸二無水物成分のベンゼン環の電子密度が増大していることから、399nmの光吸収はジアミン部分から酸二無水物部分への分子内CTに起因することがわかる。Upilex-RタイプPIのモデル化合物M(BPDA-DDE)の $\lambda_{\text{max}}$ は368nmと計算され、可視域に吸収を持つことが説明できる。励起状態(368nmの光吸収)の波動関数は、

$$|\Phi_e\rangle = 0.428 |\Psi_{\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}}\rangle + 0.412 |\Psi_{\text{HOMO-12} \rightarrow \text{LUMO}}\rangle + 0.375 |\Psi_{\text{HOMO-11} \rightarrow \text{LUMO+1}}\rangle - 0.331 |\Psi_{\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+1}}\rangle + 0.199 |\Psi_{\text{HOMO-13} \rightarrow \text{LUMO+1}}\rangle$$

である。基底状態と電子励起状態の差電子密度から、368nmの光吸収はM(PMBA-DDE)と同様に分子内CTによることがわかった。上の波動関数から、この光吸収に寄与する電子配置は、HOMO-LUMO遷移が18%で最も大きく、次いでかなりエネルギーレベルの低いHOMO-12からLUMOへの $n\pi^*$ 遷移が17%



**Figure 4.** (a)HOMO, (b)LUMO, and (c) difference electron density between the ground state and first excited states of M(PMDA-DDE) calculated using the INDDO/S in a MOS-F software. The dark-gray and the light-gray regions in (a) and (b) indicate those with a positive (+) and a negative (-) wave functions, respectively. In (c), the dark-gray regions correspond to those increased electron density in the excited state, while the light-gray regions correspond to depleted regions from the ground state.

である。しかし、HOMO-LUMO 遷移の寄与は M(PMDA-DDE) と比べて約3分の1と小さく、分子内電荷移動が弱いことを示唆している。一方、全脂肪族タイプPIのモデル化合物M(BHDA-BBH)の $\lambda_{\max}$ は331nmとなり、PI(BHDA/BBH)フィルムで観測された310-320nm付近の弱い吸収に対応する。励起状態(331nmの光吸収)の波動関数は、

$$|\Phi_e\rangle = -0.665|\Psi_{\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+1}}\rangle - 0.481|\Psi_{\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}}\rangle + 0.365|\Psi_{\text{HOMO-4} \rightarrow \text{LUMO+3}}\rangle - 0.90|\Psi_{\text{HOMO-5} \rightarrow \text{LUMO+3}}\rangle$$

となり、この光吸収に寄与する電子配置は、HOMO-2( $\sigma$ )からLUMO+1( $\pi^*$ )への遷移が44%、HOMO-2( $\sigma$ )からLUMO( $\pi^*$ )への遷移が23%と $\sigma$ - $\pi^*$ 遷移が支配的である。しかし、この吸収は振動子強度が小さく殆ど禁制と見なすことができる。振動子強度の大きい吸収波長は214nmと計算され、PI(BHDA/BBH)フィルムのcut-off波長236nmに近い値になる。

**結論** 分子軌道法(MOPAC97/AM1、MOS-F/INDO/S)を用いて代表的なPIのモデル化合物について紫外-可視吸収波長を計算し、その計算値とPIフィルムの吸収スペクトルを比較した。計算値は実験値と比較的によく一致し、フロンティア分子軌道、および基底状態と電子励起状態の差電子密度を調べることによって、芳香族PIの着色は量子化学的には分子内CTのみで説明可能なことが明らかになった。ただし、この結果は分子間CTの存在を否定するものではないことを断っておく。

#### 参考文献

- 1) R. A. Dnine-Hart, and W. W. Wright, *Makromolek. Chem.*, **143** (1971) 189.
- 2) T. A. Gordina, B. V. Kotov, O. V. Kolniov, and A. N. Pravednikov, *Vysokomol. Soyed*, **B15** (1973) 378.
- 3) M. J. Chowdhury, *Phys. Chem.*, **66** (1962) 353.
- 4) B. V. Kotov, T. A. Gordina, V. S. Voishchev, O. V. Kolniov, and A. N. Pravednikov, *Vysokomol. Soyed.*, **A19**, (1977) 614.
- 5) Y. B. Fainshtein, L. A. Igonin, G. A. Lushcheikin, and L. N. Yemel'yanova, *Vysokomol. Soyed.*, **A18** (1976) 580.
- 6) D. Erskine, P. Y. Yu, and S. C. Freilich, *J. Polym. Sci., Part C*, **26** (1988) 465.
- 7) M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, and R. Yokota., *J. Polym. Sci., Part C*, **27** (1989) 263.
- 8) M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, and R. Yokota, *Eur. Polym. J.*, **25** (1989) 349.
- 9) M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, and I. Mita, *J. Polym. Sci., Part B*, **31** (1993) 1617;
- 10) Y. Tokita, Y. Ino, A. Okamoto, M. Hasegawa, Y. Shindo, and N. Sugimura, *Kobunshi Ronbunshu*, **51** (1994) 245.
- 11) J. Ridley and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **32** (1973) 111.
- 12) M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kircher, and U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 589.