

# フッ素化ピロメリット酸無水物から合成された剛直棒状ポリイミドに見られる特異な光物性

東工大院理工 ○吉田 昌史・小林 純・安藤 慎治

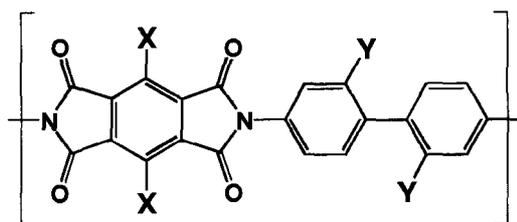
酸無水物とジアミン部分の双方にフッ素を導入した P2FDA/TFDB (Fig.1)は従来のポリイミド(PI)とは明らかに異なる暗赤色を呈するフィルムを与える。そこで、P2FDA/TFDB と同様の分子骨格を持つ 4 種の PI(Fig.1)の紫外・可視吸収及び励起/発光スペクトルを測定することにより、フッ素置換基による強い電子吸引力と凝集状態の変化により生じた分子内及び分子間の電荷移動(CT)の効果を確認するとともに、フッ素基の導入位置により PI の電子状態を広範囲に制御できることを示す。

## 1. 緒言

PI の分子構造に-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基を導入することで、非晶性と透明性が高められ、光学材料として優れた特性を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。これは主に分子間の CT の減少と自由体積の増加により生じた現象であり、分子内 CT に対するフッ素の効果はよく分かっていない点も多い。本研究では、基本骨格の同一な剛直棒状 PI の酸無水物部分とジアミン部分にフッ素置換基を導入し、光吸収及び励起/発光スペクトルを測定することで、電気陰性度の強いフッ素の導入が PI の電子構造、特に分子内における CT に与える効果を考察した。

## 2. 実験

酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 (PMDA)と 1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物 (P2FDA)、ジアミンとして 2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(DMDB)と 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFDB)からなる計4つの組み合わせのPI(右図:キュア温度 350°C)をガラス(BK7)基板上に製膜した。UV/Vis 吸収スペクトルは JASCO 製 V-530 で、励起/発光スペクトルは HITACHI 製 F-4500 で測定した。



X=H : PMDA / Y=CH<sub>3</sub> : DMDB  
X=F : P2FDA / Y=CF<sub>3</sub> : TFDB  
Fig.1 Structures of polyimides

## 3. 結果と考察

非経験的分子軌道法 (B3LYP/6-31G\*\*)により計算した酸無水物の電子親和力、ジアミンのイオン化ポテンシャルを Tabel.1 に示す。フッ素の導入により P2FDA は PMDA よりもかなり大きな電子親和力を持ち、TFDB は DMDB よりも小さなイ

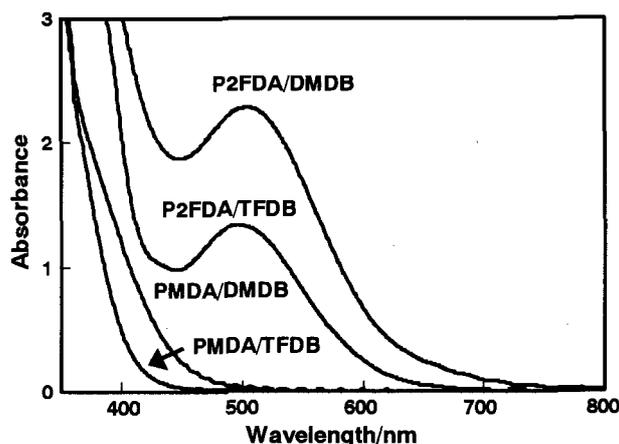
dianhydride	Electron affinity (eV)	diamine	Ionization potential (eV)
PMDA	2.13	DMDB	6.76
P2FDA	2.48	TFDB	7.14

Table.1 Calculated electronic properties of monomers

オン化ポテンシャルを持つことから、最も CT の強い酸無水物とジアミンの組み合わせは **P2FDA/DMDB**、一方 CT の弱い組み合わせの PI は **PMDA/TFDB** と考えられる。このことは AM1 法から得られたエネルギーギャップ (**Table.2**) から支持される。

### 3.1 吸収スペクトル

4 種の PI フィルム (膜厚 約 4 $\mu$ m) の光吸収スペクトルを **Fig.2** に示す。CT の吸収バンドは酸無水物、ジアミンのそれぞれの局所的な励起バンドと重なっているが、吸収スペクトルにおいてそれら二つのバンドの区別は吸収端の位置と肩の出現を基に論じられる<sup>2)</sup>。**P2FDA** から合成された PI は 500nm 付近に強い吸収ピークを示すとともに、吸収端が 700nm 以上にまで伸びている。500nm に現れるピークの帰属は明らかではないが、堀江らの研究<sup>3)</sup>により



**Figure.2** Absorption spectra of polyimides

**PMDA** の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の吸収ピークが 310~320nm 付近に現れることが報告されており、またこの吸収位置がジアミンの種類によらないことから **P2FDA** 部分の局所的な励起にともなう吸収の可能性がある。分子軌道法により計算した **P2FDA** の電子親和力 ( $E_a=2.48\text{eV}$ ) は **PMDA** ( $2.13\text{eV}$ ) よりもかなり大きいことから、酸無水物のフッ素化によりポリイミドの最低空軌道 (LUMO) のエネルギーが低下し、可視域に強い吸収が現れたと考えている。一方、ポリイミドの吸収端は、HOMO-LUMO 間の CT 吸収と深い関係にあるとされているが、本研究でも酸無水物とジアミンの種類に強く依存しており、**DMDB** を原料とする PI の吸収端は、同じ酸無水物を用いた場合に **TFDB** を原料とする PI の吸収端よりも長波長側へシフトしている。**B3LYP/6-31G\*\*** で計算した **TFDB** のイオン化ポテンシャル ( $I_p=7.14\text{eV}$ ) は **DMDB** ( $6.74\text{eV}$ ) よりも大きく、ジアミンのフッ素化により最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーが相対的に下がったためと解釈できる。**P2FDA** を原料とする PI に見られる吸収端の大幅な長波長シフトは、LUMO の軌道エネルギーが低下してバンドギャップが減少したために生じ、吸収強度の増加は、分子内および分子間 CT の遷移確率の増加を反映していると考えられる。**Table.1** に酸無水物とジアミンの相互作用エネルギー ( $E_n$ : 酸無水物の電子親和力を  $E_a$ 、ジアミンのイオン化ポテンシャルを  $I_p$  としたとき、 $(I_p - E_a)$  で定義する) と MNDO-AM1 法により計算したそれぞれのモデル化合物の軌道エネルギーを示す。 $E_n$  と HOMO-LUMO 間のバンドギャップが最も大きいのはジアミン部分のみをフッ素化したもので、一方、小さいものは酸無水物部分のみをフッ素化したものであり、吸収端の順序と良い一致を示す。

### 3.2 励起/発光スペクトル

PI の励起/蛍光スペクトルを **Fig.3, 4** に示す。励起波長と蛍光波長の順序は吸収端の場合と同じで短波長側から長波長側へ **PMDA/TFDB** < **PMDA/DMDB** < **P2FDA/TFDB** < **P2FDA/DMDB** となっている。**P2FDA** を原料とする PI の励起ピークの波長 (励起波長) は **PMDA** を原料とする PI よりも長波長側にあり、また **DMDB** を原料とする PI は **TFDB** を原

料とする PI よりも励起波長が長波長側にある。PMDA/TFDB が強い蛍光を発する理由は、ジアミンのフッ素化によって CT が減少するとともに、かさ高いトリフルオロメチル基 (-CF<sub>3</sub>) によって分子間相互作用が低下し、分子鎖の凝集状態が疎になったため、蛍光を消光する緩和過程が起りにくくなったためと推測される。一方、P2FDA/DMDB は、P2FDA の強い電子吸引性により分子間の CT 性が増大するだけでなく、酸無水物に直接導入されたフッ素基 (-F) は -CF<sub>3</sub> 基に比べ分子鎖の凝集状態にほとんど影響を及ぼさないため、蛍光の消光過程が起りやすくなったと考えられる。このことは、電荷移動性が強くなると蛍光強度は弱くなり無輻射遷移が増えるという長谷川らの報告とも符合している<sup>4)</sup>。

Fig.4,5 に示すように PMDA/TFDB は一つの蛍光ピークに対して二つの励起ピーク、P2FDA/TFDB はふたつの蛍光ピークにそれぞれ一つずつ励起ピークが確認できる。PMDA/TFDB のような二つの励起ピークの存在は PMDA/ODA などの他の PI にも見られ、一般的に長波長側の励起バンドが分子間の CT による励起バンドといわれている<sup>5)</sup>。溶液状のポリイミドにおいて、短波長側の励起バンドは周りの溶媒分子の極性にピーク位置が依存し、また、長波長側の励起バンドは凝集状態によって変化するという報告がある<sup>6)</sup>。そこでさらに 350°C で 3 時間熱処理を行った試料との励起スペクトル (Fig.5 参照) と比較した。熱処理時間の増加により分子の凝集状態はより密になると考えられるが、PMDA/TFDB は 340nm 付近のピークは強度がほとんど強さが変わらないのに対し、490nm 付近のピークは強度が約 1.3 倍になり、ピーク位置も若干長波長シフトしている。このことから長波長寄りの励起による蛍光は分子間の CT から生じていると考えられる。P2FDA/TFDB では短波長側のピーク強度は低下し、長波長側のピーク強度は増加している。このことは P2FDA/TFDB に二つのコンホメーションがあり、熱処理によって準安定なコンホメーションからより安定なコンホメーションへ移行としたことを示唆している。

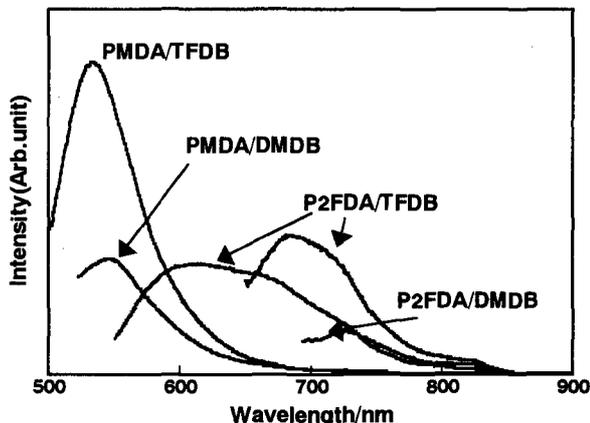


Figure.3 Fluorescence spectra of polyimides

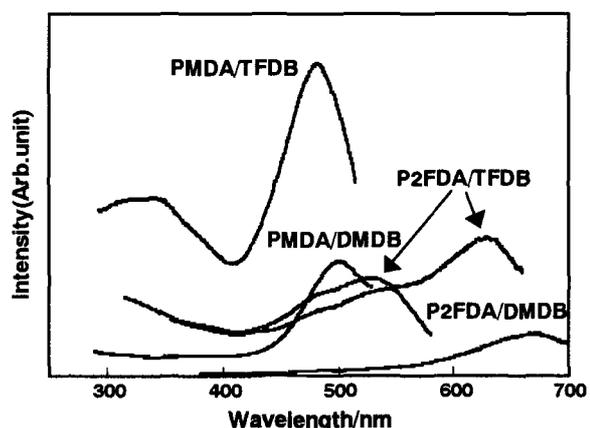


Figure.4 Excitation spectra of polyimides

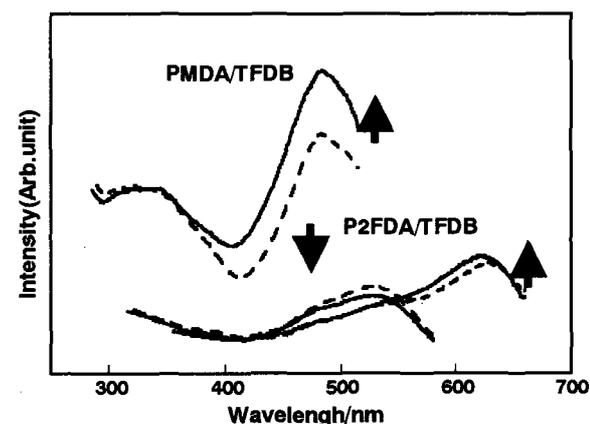


Figure.5 Excitation spectra of polyimides before (dotted line) and after (solid line) of annealing.

**Table.2** Calculated MO energies, absorption edges, emission and excitation peaks of polyimides

Polyimide	En* eV	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ eV	$\epsilon_{\text{LUMO}}$ eV	Energy gap(eV)	Absorption edge(nm)	Emission peak(nm)	Excitation peak(nm)
PMDA/DMDB	4.61	-9.43	-2.14	7.40	501	540	500
PMDA/TFDB	5.01	-9.76	-2.39	7.91	453	534	320,480
P2FDA/DMDB	4.26	-9.29	-2.57	7.30	780	728	670
P2FDA/TFDB	4.66	-9.88	-2.74	7.66	677	601,683	530,630

\* 酸無水物の電子親和力を  $E_a$ 、ジアミンのイオン化ポテンシャルを  $I_p$  とした時、 $(I_p - E_a)$  で定義する。

### 3.2 屈折率と複屈折

Fig.6 に 4 種の PI フィルム(膜厚約  $10\mu\text{m}$ )の屈折率を示す( $n_{\text{TE}}$ : フィルム面に平行方向の屈折率,  $n_{\text{TM}}$ : フィルム面に垂直方向の屈折率,  $\bar{n}$ : 平均の屈折率)。屈折率及び複屈折にはフッ素の含量が影響し、ジアミン部分のメチル基をトリフルオロメチル基に変えることでフッ素含量が大きく増え、屈折率が顕著に減少している。また、酸無水物を P2FDA にすることで屈折率が若干減少する傾向からも確認される。これらの PI は剛直な

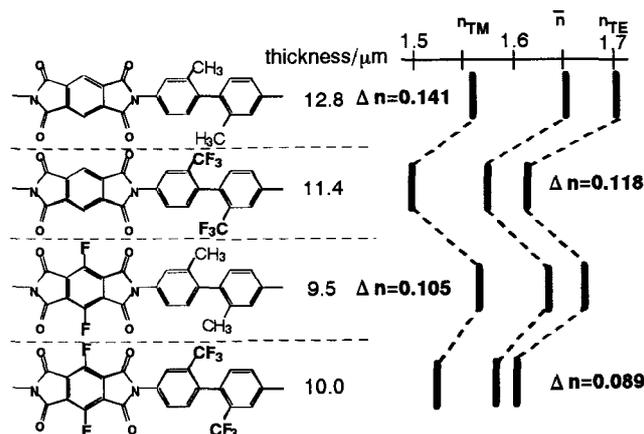


Fig.6 Refractive indices of polyimides

構造を有するため従来の PI よりも大きな複屈折を示し、正の複屈折はポリイミド鎖がガラス基板の面方向に強く配向していることを示している。フッ素の導入により複屈折は低下するが、これは分極率異方性の低下とともに分子鎖の配向も弱められたためと考えられる。

### 4. 結論

ジアミンへのフッ素基の導入による HOMO の軌道エネルギーの低下、酸無水物へのフッ素基の導入による LUMO の軌道エネルギーの低下により PI の電荷移動性が操作可能である。特にフッ素化酸無水物と非フッ素化ジアミンの組み合わせから強力な電荷移動を有する PI が調製できた。また、P2FDA を含む試料に見られる種々の現象は、酸無水物へのフッ素の導入による強い電子吸引性と密な凝集状態により生じた分子内及び分子間の CT 効果によるものと考えられ、酸無水物及びジアミンへのフッ素の導入によりポリイミドの電子状態を広範囲に制御できることが示された。

### 5. 参考文献

- 1) St.clair, A.K.; St.Clair, T.L.; Shevket, Keziban I, *Polym.Mat.Sci.Eng.Proc.*, 51, 62 (1984)
- 2) M.Hasegawa, M, Kochi, I.Mita, and R.Yokota, *Eur.Polym.J*, 25, 349 (1989).
- 3) S.A.Lee, T.Yamashita, K.Horie, *J.Polym.Sci.Part Bpolym.Phys*, 36, 1433 (1998)
- 4) M.Hasegawa, J.Ishii, Y.Shindo, *J.Polym.Sci.Part Bpolym.Phys*, 36, 827 (1998)
- 5) H.Tang, H.Feng, H.Luo, L.Dong, Z.Feng, *Eur.Polym.J*, 33, 4.519 (1997)
- 6) D.Haarer and N.Karl, *Chem,Phys.Lett*, 21(1), 49 (1973)