

全フッ素化酸無水物から合成されるポリイミドの光学特性

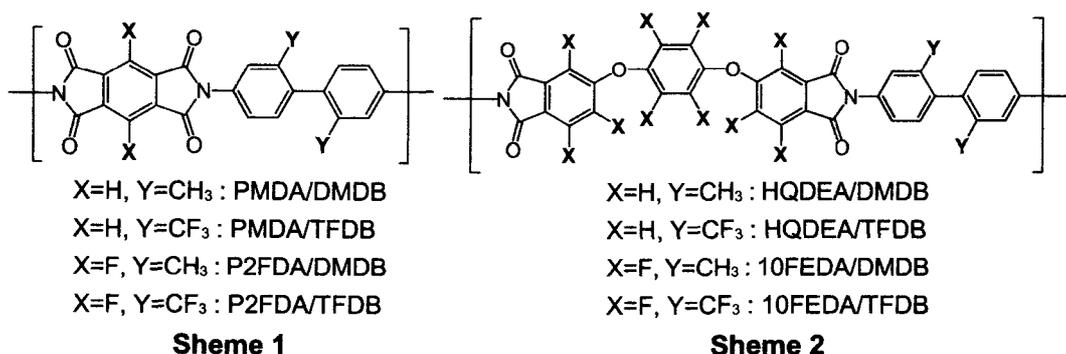
東京工業大学大学院 理工学研究科 浦野裕一・安藤慎治

Tel&Fax : 03-5734-2889, E-mail : yurano@polymer.titech.ac.jp

柔軟な主鎖構造を有する全フッ素化酸無水物 10FEDA から合成されたポリイミドは、波長 400 nm 付近に特徴的な吸収を示すとともに、従来の芳香族ポリイミドに比べて強い蛍光を示すことが明らかとなった。そこで、10FEDA を用いたポリイミドの特異性を、同様の分子骨格を有しフッ素を含まない酸無水物 HQDEA を用いたポリイミドと比較することにより検討し、ポリイミドの光学特性に対するフッ素導入の効果を明らかにした。

1. 緒言

これまで我々の研究室では、Scheme 1 に示す 4 種の剛直なポリイミド(PI)を用いて、酸無水物部分とジアミン部分へのフッ素導入が、それぞれのPIの光学特性に与える影響について検討してきた[1, 2]。また、ジアミン部分に電子供与性の高いメトキシ基を導入し、その置換位置による効果も検討してきた[3]。フッ素化酸無水物 P2FDA を用いたPIは、酸無水物部分の電子吸引性の増加により、電荷移動(CT)性が向上した。また、フッ素化ジアミン TFDB を用いたPIは、ジアミン部分の電子供与性の低下によるCT性の低下と、 $-CF_3$ 基のかさ高さに起因する分子凝集の低下を示した。このようにPIの電子状態は、酸無水物とジアミンの電子的性質と、PIの凝集状態に依存すると考えられる。本研究では、分子凝集を抑制するために、エーテル結合を主鎖に有する酸無水物を用いて、柔軟な構造を有するPIにおけるフッ素導入の効果について検討を行った。



2. 実験

Scheme 2 に示す 4 種の柔軟な構造を有するPIフィルムを作製した。これらは、ポリイミド酸のDMAc溶液を石英基板上にスピンコートし、最終熱処理温度 350 °C で 1 時間加熱イミド化することにより得た。紫外・可視吸収スペクトルはHitachi U-3500 分光光度計、蛍光・励起スペクトルは Hitachi F-4500 分光蛍光光度計を用いた。石英基板上に製膜したPIフィルムの屈折率は、プリズムカップラー (Metricon PC-2000)を用いて測定した。

入射光は波長 1320 nm の TE 偏光または TM 偏光であり、それぞれフィルムの面内方向の屈折率と厚さ方向の屈折率が測定可能である。

3. 結果・考察

量子化学計算

密度汎関数法(DFT)による分子軌道法 (B3LYP/6-31G**)を用いて、酸無水物の電子親和力(EA)とジアミンのイオン化ポテンシャル(IP)の値を計算した (Table 1)。この結果は、酸無水物をフッ素化することで電子受容性が向上し、ジアミンをフッ素化することで電子供与性が低下することを示している[4, 5]。また、全フッ素化酸無水物である10FEDAのEAはフッ素を含まないPMDAのEAよりもさらに小さく、柔軟なエーテル結合により電子受容性の増大が抑えられていると推測される。

Table 1 酸無水物の電子親和力(EA)とジアミンのイオン化ポテンシャル(IP)の計算値

	P2FDA	PMDA	10FEDA	HQDEA		
EA (eV)	2.48	2.13	2.04	1.41	DMDB	TFDB
					IP (eV)	6.76 7.14

吸収スペクトル

4種のPIフィルム(膜厚 10 μm)の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。フッ素を含まない酸無水物 HQDEA を用いた PI (PI_{HQDEA})と比較し、10FEDAを用いた PI ($\text{PI}_{\text{10FEDA}}$)では、400 nm 付近に吸収の肩が出現した。この吸収帯は、 $\text{PI}_{\text{10FEDA}}$ の DMSO 溶液中での吸収スペクトル測定においても、ジアミンの種類に依存しないことから、酸無水物部分の局所的な吸収帯と考えられる[6]。この種の吸収帯は、同様の全フッ素化酸無水物である P2FDA から合成される PI においても観測されている (Fig. 2)[2]。これらの結果から、酸無水物のベンゼン環にフッ素が直接結合した PI では、酸無水物部分の局所的な吸収帯がフッ素を含まない PI に比べて長波長にシフトし、吸収の肩またはピークとして現れることが明らかとなった。これはフッ素の強い電子吸引性のために、カルボニル基部分に局在化していた電子分布がイミド環に隣接するベンゼン環にまで広がり、安定化したことによるものと考えられる。

酸無水物を固定して、ジアミンを DMDB から TFDB へ変化させると、吸収端の短波長

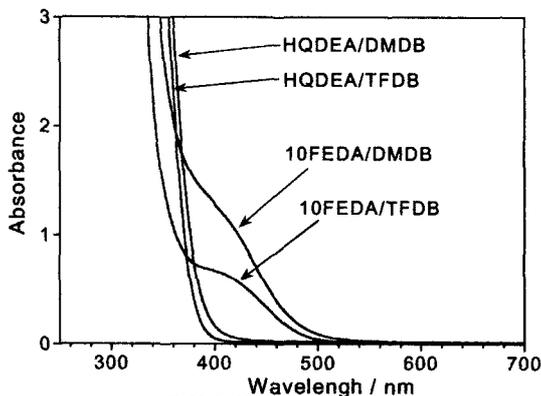


Fig. 1 柔軟な構造のポリイミドフィルム (Scheme 2)の吸収スペクトル

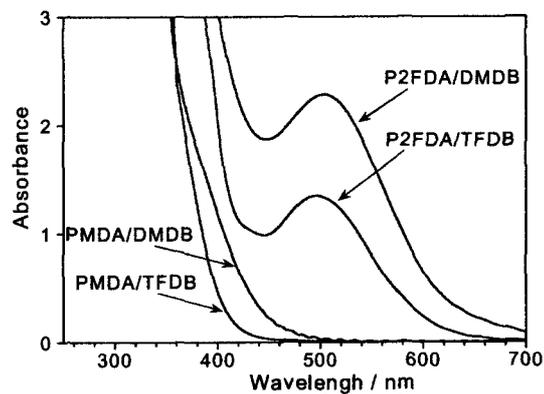


Fig. 2 剛直な構造のポリイミドフィルム (Scheme 1)の吸収スペクトル

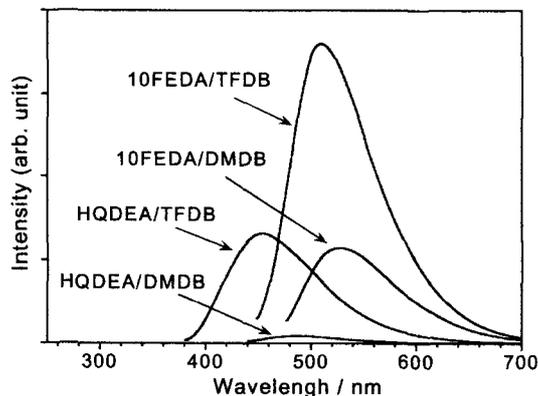


Fig. 3 柔軟な構造のポリイミドフィルム (Scheme 2)の蛍光スペクトル

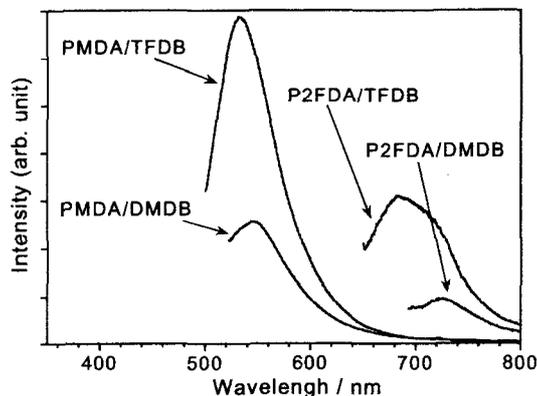


Fig. 4 剛直な構造のポリイミドフィルム (Scheme 1)の蛍光スペクトル

シフトが観測された。このことは、フッ素化によりジアミンの電子供与性が低下し、結果としてPIのCT性が低下したことに対応しており、これまでの研究[1, 2]や量子化学計算による推測ともよく一致した結果である。

蛍光スペクトル

4種PIフィルム(膜厚 10 μm)の蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。PI_{HQDEA} と PI_{10FEDA} を比較した場合、蛍光ピーク波長は PI_{10FEDA} が長波長に現れ、しかもその蛍光強度は同じジアミンで比較した場合、PI_{10FEDA} がはるかに大きい。これをPMDAから合成されたPI_{PMDA} とP2FDAから合成されたPI_{P2FDA} の結果(Fig. 4)と比べると、蛍光ピーク波長に関しては同様の傾向を示すものの、蛍光強度に関しては異なった結果となっている。PI_{PMDA} とPI_{P2FDA} の結果は、酸無水物へのフッ素導入によるCT性の向上を反映したものであり、CT蛍光の特徴[7]であるCT性の向上によるピークの長波長シフトおよび蛍光強度の低下と一致する。それに対して、PI_{10FEDA} の結果は、酸無水物へのフッ素導入によりCT性が向上するものの、酸無水物の構造的な特徴を反映して蛍光強度が増加するという特異な挙動を示している。そこで次のような検討を行った。

4種PIの前駆体であるポリアミド酸(PAA)フィルム(膜厚 10 μm)の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを Fig. 5 と Fig. 6 に示す。試料は、ポリアミド酸溶液を石英基板上にスピン

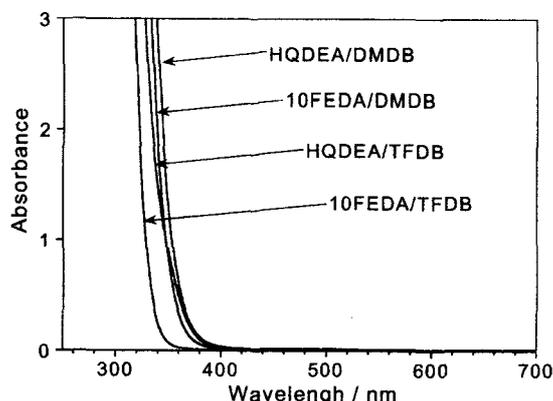


Fig. 5 ポリアミド酸フィルムの吸収スペクトル

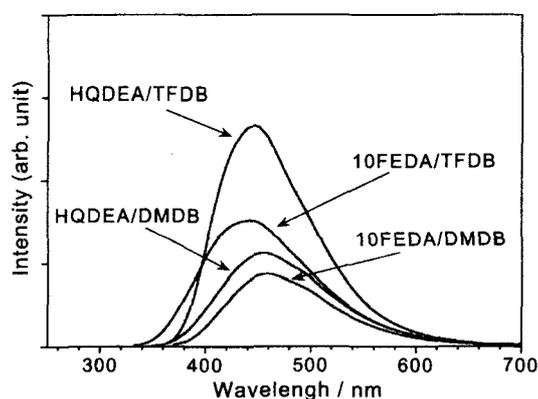


Fig. 6 ポリアミド酸フィルムの蛍光スペクトル

コートし、窒素雰囲気下 70 °C で 2 時間乾燥することにより得た。PAA の吸収スペクトルには、PI_{10FEDA} で観測されたような 400 nm 付近の吸収の肩は現れず、この吸収がイミド環に関係した吸収帯であることは明らかである。また、PAA の蛍光スペクトルは PI と異なり、その蛍光強度は 10FEDA を用いた PAA より HQDEA を用いた PAA の方が大きくなっている。これらの結果から、PI_{10FEDA} の蛍光強度が PI_{HQDEA} よりも大きい原因として、イミド化により新たに出現した 400 nm 付近の吸収帯が強く関与していると考えられる。

屈折率・パッキング定数

4 種の PI フィルム (膜厚 10 μm) の屈折率とパッキング定数 (K_p) を Fig. 6 に示す。屈折率はフッ素含量の増加とともに低下している。これはフッ素の低い分極率と大きな van der Waals 半径を反映した結果である。パッキング定数は、屈折率と分極率の比較から繰り返し単位 1 つが占める体積を算出し、モデルの van der

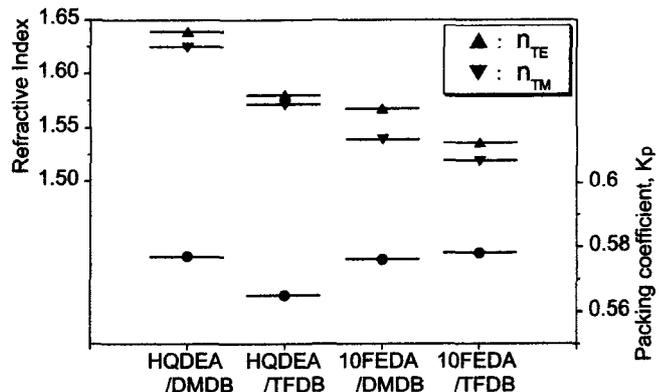


Fig. 6 4 種ポリイミドフィルムの屈折率とパッキング定数

Waals 体積と比較して推定した[8]。PI(HQDEA/DMDB)とPI(HQDEA/TFDB)を比較すると、TFDBはかさ高い- CF_3 基を持つために分子凝集が抑制された。一方、PI(10FEDA/TFDB)ではフッ素含量が高いために分子凝集の抑制は起こらなかった。次に、PI(HQDEA/DMDB)とPI(10FEDA/DMDB)を比較すると、 K_p はほとんど変化しておらず、PI_{PMDA}とPI_{P2FDA}の結果と一致する。PI_{HQDEA}とPI_{10FEDA}の K_p は、PI_{PMDA}とPI_{P2FDA}の K_p (0.59~0.61)より顕著に小さく、柔軟なエーテル結合により分子鎖が屈曲しているため分子凝集が抑制されたと考えられる。その結果、PI_{HQDEA}とPI_{10FEDA}では分子間のCTが大きく減少し蛍光消光が抑制されたために、PI_{PMDA}とPI_{P2FDA}と比べて顕著に強い蛍光強度を示したと考えられる。

参考文献

- [1] 吉田昌史, 小林純, 安藤慎治: ポリイミド最近の進歩 2001, 95-98.
- [2] S.ANDO, M.YOSHIDA: *Proc. 6th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers (STEPI-6)*, P11-5, (2002)
- [3] 佐藤佳史, 吉田昌史, 安藤慎治: ポリイミド最近の進歩 2002, 74-77.
- [4] B.V.Kotov, T.A.Gordina, V.S.Voishchev, O.V.Kolninov and A.N.Pravendnikov: *Polym. Sci. USSR*, **19**, 711-716, (1977).
- [5] D.V.Pebalk, B.V.Kotov, O.Y.Neiland, I.V.Mazere, V.Z.Tilika and A.N.Pravednikov: *Doklady Akademii Nauk, SSSR*, **236**, 1379-1382, (1977).
- [6] Y.URANO, M.YOSHIDA and S.ANDO: *The Fifth Proceeding of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers*, 118-121 (2002).
- [7] M.Hasegawa, J.Ishii, Y.Shindo: *J.Polym.Sci.Part B, Polym. Phys*, **36**, 827, (1998).
- [8] 照井貴陽, 松田祥一, 安藤慎治: ポリイミド最近の進歩 2002, 78-81.