

ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压下における ポリイミド薄膜の光吸収スペクトルとラマンスペクトルの観測

(東工大院理工) ○植竹 和幸、脇田 潤史、安藤 慎治

[要旨] 3種の汎用ポリイミド(PI)に超高压を印加し、分子間相互作用の強化を用いてPIの光学物性変化を観測した。どの両薄膜においても加圧により光吸収スペクトル全体が長波長シフトした。これは高密度化によって励起種環境の極性が増加し、励起状態が安定化したためと考えられる。PMDA/ODAのラマンスペクトルの結果から、加圧によるイミド結合の共平面化は起きていない。一方、P2FDA/DCHMの吸収端に存在する電荷移動(CT)錯体は、Mullikenの分子間CT理論が適応可能であることから分子間のCT相互作用を強く反映していると考えられる。

1. 緒言

Erskineらはダイヤモンドアンビルセルを用いたPMDA/ODA PI薄膜への超高压印加により、光吸収スペクトルの吸収端の長波長シフトを観測し、これが分子間電荷移動(CT)相互作用の強化に起因すると考察している^[1]。本研究では同様の方法でPMDA/ODA、BPDA/PDA、P2FDADCHM薄膜(Fig. 1~3)に超高压を印加し、光吸収スペクトル測定、顕微鏡観察を行うと共にPMDA/ODA薄膜のラマン測定を行うことで超高压下におけるPIの物性と構造変化を観測した。

2. 実験

PI(PMDA/ODA)(Fig. 1)は酸無水物としてピロメリット酸二無水物(PMDA)、ジアミンとして4,4'-オキシジアニリン(ODA)を用い、PI(BPDA/PDA)(Fig. 2)は酸無水物として3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、ジアミンとして*p*-フェニレンジアミン(PDA)を用い、ポリアミド酸DMAc溶液を調製してスピコート法で石英基板上に製膜し、350℃で熱イミド化した後、剥離したものを試料とした。PI(P2FDA/DCHM)(Fig. 3)は酸無水物として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4,4'-ジアミノジシクロメタン(DCHM)を用い、*in-situ*シリル化法を用いてポリアミド酸DMAc溶液を調製し、300℃で熱イミド化した。

ダイヤモンドアンビルセル(Fig. 4)を超高压発生装置に用い、ステンレス製ガスケットの孔に封入した一辺約0.2mm、約6μm厚のPI薄膜を試料に用いた。圧力媒体には混合溶媒(メタノール:エタノール=4:1)を使用し、セル内部の圧力はルビー片(5μm径)の532nm励起による蛍光ピーク位置から算出した^[2]。約10GPaまでの超高压印加において光吸収スペクトル、ラマンスペクトル、顕微鏡観察を行った。また、密度汎関数法(DFT)であるB3LYP/6-31G**を用いて、イミド結合の二面角とラマン波数の関係を検証した。

3. 結果と考察

3.1 全芳香族ポリイミド

3.1.1 光吸収スペクトル: Fig. 5に示すように、加圧によってPMDA/ODAの光吸収スペクトル全体が長波長側にシフトしている。同様の現象が芳香族低分子の加圧に対する光吸収スペクトルにも観察される。例えばPMMA中のペリレンに代表される芳香族低分子の加圧による光吸収スペ

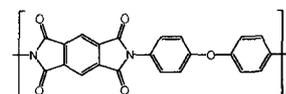


Fig. 1 PI(PMDA/ODA).

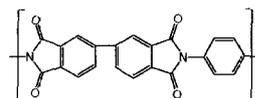


Fig. 2 PI(BPDA/PDA).

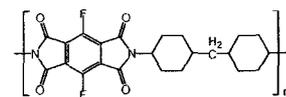


Fig. 3 PI(P2FDA/DCHM).

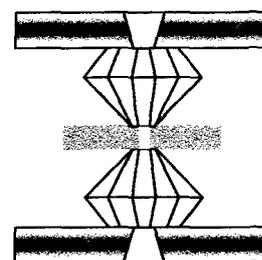


Fig. 4 Diamond anvil cell.

クトルが長波長シフトする理由として、加圧による高密度化によって励起種環境の極性が増加し、励起状態が安定化するためであると報告されている^[4]。すなわち、PI (PMDA/ODA)の光吸収スペクトルは、CT 性の吸収端よりさらに短波長領域に存在する非常に遷移強度の強い LE 吸収が、高密度化によって励起種環境の極性が増加し、励起状態が安定化したと考えられる。Erskine ら^[1]の考察では、CT 性の吸収端が長波長シフトしていることから、Mulliken の分子間電荷移動(CT)理論^[3]

$$h\nu_{CT} \sim I_D - E_A - \frac{e^2}{R_{AD}} \dots (1)$$

$h\nu_{CT}$: CT 錯体エネルギー

I_D : 電子供与体のイオン化ポテンシャル

E_A : 電子受容体の電子親和力

R_{AD} : CT 錯体の分子間距離

を用いて、CT 吸収端の長波長シフトを分子間距離の減少による CT 錯体エネルギーの減少とみなし、PI の CT 吸収端は分子間 CT 錯体であると解釈していたが、Mulliken の分子間 CT 理論は CT 性の吸収端が長波長シフトのみに適応可能であるため、光吸収スペクトル全体の長波長シフトには Mulliken の分子間 CT 理論は適応できないと考えられる。なお、Fig. 5 の 700~1000nm に観察される幅の広い吸収はダイヤモンドと試料間に生じる干渉に起因し PI 本来の吸収ではない。

PI(BPDA/PDA) (Fig. 6)についても PI(PMDA/ODA)と同様、加圧による吸収スペクトルの長波長シフトが観察され、両者でスペクトルの変化には明確な違いは見られなかった。BPDA/PDA も加圧による高密度化によって励起種環境の極性が増加し、CT 性の吸収端より短波長領域に存在する遷移強度の強い吸収の励起状態が安定化したと考えられる。

3.1.2 ラマンスペクトル: PI (PMDA/ODA)のラマンスペクトルの帰属は Ishida らによって報告されている^[5]。加圧下においてイミド C-N 振動 (1387cm⁻¹) 以外はバックグラウンドの影響により消失してしまうため、イミド C-N 振動ピーク変化を解析した。解析の際、測定データを解析プログラムで平滑化を行った。PMDA/ODA のラマンスペクトルの変化を Fig. 7 に示す。圧力変化によるラマンスペクトルの変化を Fig. 8 に、ピークの半値幅の変化を Fig. 9 に示す。半値幅の増加はイミド結合の多様化を示しており、加圧によってイミド結合のコンホメーション(回転角)が無秩序化したためと考えられる。Fig. 7 と Fig. 8 から、ラマンスペクトルは加圧によってほぼ線形に高波数シフトしている。このことはイミド結合の結合定数の増加を示し、その原因の一つにイミド二面角の共平面化が考えられる。そこでイミド二面角の共平面化とラマン波数の関係を調べるため、N-フェニルフタルイミド(NPPI, Fig. 10)をモデル化合物として用い、NPPI の二面角 ω を 0~90° で変化させ、得られた N-C 結合のラマン波数のプロットを Fig. 11 に示す。

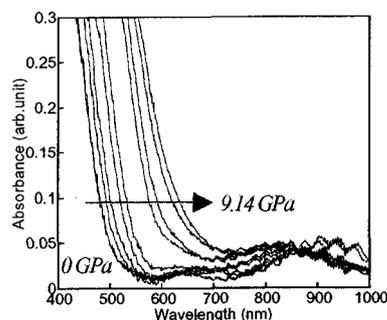


Fig. 5 Optical absorption spectra of PI (PMDA/ODA) at different pressures.

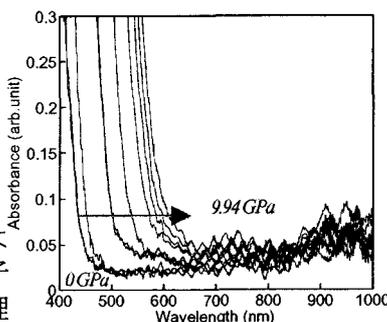


Fig. 6 Optical absorption spectra of PI (BPDA/PDA) at different pressures.

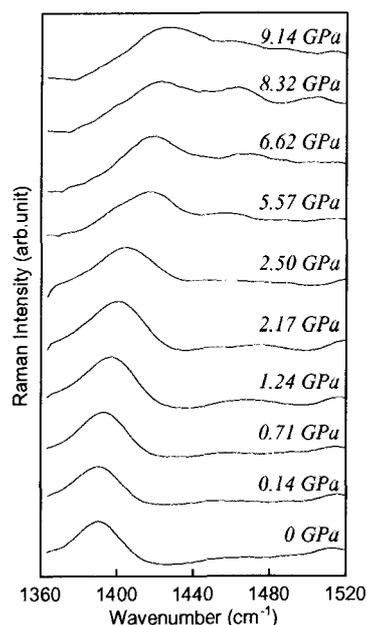


Fig. 7 Raman spectra of PI (PMDA/ODA) at different pressures.

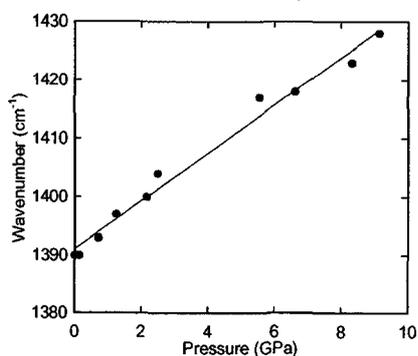


Fig. 8 Pressure dependence of C-N stretch in Raman spectra.

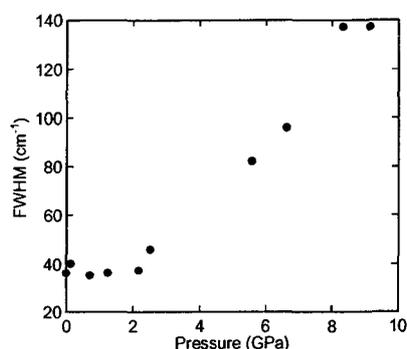


Fig. 9 Pressure dependence of the FWHM of the Raman spectra for the C-N stretching vibration.

イミド二面角 ω については様々な研究がなされており、*N*-フェニルフタルイミド (NPPI) 結晶の X 線結晶解析から 58.4° と報告されている^[6]。一方、Komiyama^[7]らは、固体 ^{15}N CP/NMR と磁気遮蔽定数計算を用いたコンホメーション解析からイミドモデル化合物及びポリイミドの二面角を試みており、NPPI 結晶の二面角を $62 \pm 5^\circ$ と推定したことから、 ^{15}N CPMAS NMR を用いた PI のコンホメーション解析への有用性を示した。PI 薄膜の二面角に関しては BPDA/PDA の二面角の推定を試みており、 $\omega = 56 \pm 10^\circ$ と推定している。よって PI 薄膜のイミド二面角は大きくねじられている状態が安定であると考えられ、最安定な二面角を約 60° と推定できる。

Fig. 11 から、NPPI の二面角 60° からイミド二面角が共平面化した場合、N-C ラマン振動はわずかに短波数シフトすると考えられる。一方、NPPI の二面角 60° からさらにねじれた構造をとる場合は N-C ラマン振動の値はほぼ変化しない。従って N-C 振動の高波数シフトは、イミド結合が共平面化したためではなく、加圧によって N-C 結合周辺の分極率が変化したためであると考えられる。

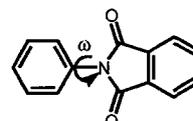


Fig. 10 *N*-phenylphthalimide (NPPI)

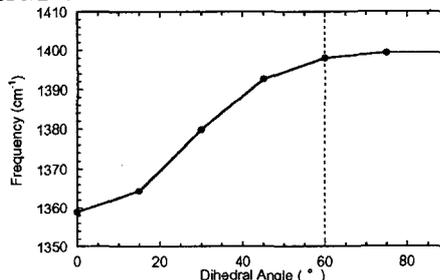


Fig. 11 Dihedral dependence of C-N stretch of the raman frequency of NPPI calculated by density functional theory.

3.2 半芳香族ポリイミド

P2FDA/DCHM の加圧による吸収スペクトル変化を Fig. 12 に示す。除圧による吸収スペクトル変化を Fig. 13 に示す。尚、500nm に見られる特徴的な吸収は吉田らの検討により酸無水物部分の π - π^* 遷移であると報告されている^[8]。また、650nm の吸収帯は P2FDA/DCHM の CT 錯体が存在する^[9]。600-850nm に出現するピーク又は肩成分波長変化を Fig. 14(加圧過程), Fig. 15(除圧過程)に示す。

始めに CT 錯体が存在する 650nm 付近の吸収変化について考察する。Fig. 12 から加圧によって吸収端に吸収ピークが出現した。これは分子間近接による CT 錯体の不可逆的な強化であると考えられる。更に超高压を印加することで長波長シフトし(Fig. 14)、除圧するとその吸収ピークは短波長シフトした(Fig. 15)。加圧-除圧操作による分子間距離と CT 波長の関係が式(1)の分子間 CT 理論に適応するため、この CT 錯体は分子間 CT 錯体であると考えられる。

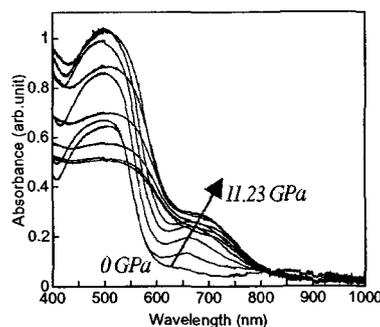


Fig. 12 Optical absorption spectra of PI (P2FDA/DCHM) at different pressures (by compression).

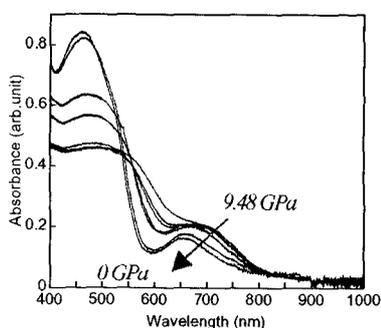


Fig. 13 Optical absorption spectra of P2FDA/DCHM at different pressures (by compression).

次に 500nm のピーク変化について考察する。500nm の吸収ピーク波長変化を Fig. 16 (加圧過程)、Fig. 17 (除圧過程)に示す。加圧過程において、500nm の吸収ピーク波長は加圧によってほとんど変化しない (Fig. 16)。しかし除圧すると 500nm の吸収ピークは短波長シフトして 460nm に達し (Fig. 17)、520nm に吸収肩成分が出現した (Fig. 13)。このことから、P2FDA/DCHM の酸無水物部分の局所的遷移である 500nm の吸収ピークは 460nm と 520nm の 2 成分の吸収帯から形成され、分子間相互作用の影響を大きく受けて吸収の形が変化したと考えられる。

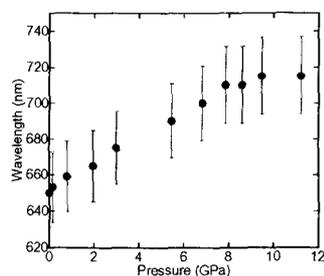


Fig. 14 Compression dependence of optical absorption peaks around 700nm.

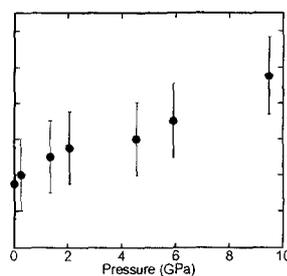


Fig. 15 Decompression dependence of optical absorption peaks around 700nm.

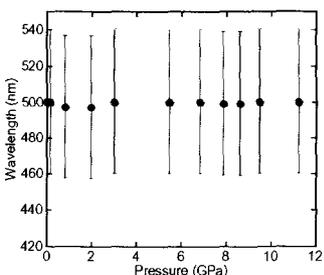


Fig. 16 Compression dependence of optical absorption peaks around 500nm.

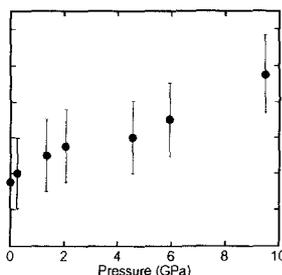


Fig. 17 Decompression dependence of optical absorption peaks around 500nm.

4. 結論

超高圧印加により PMDA/ODA、BPDA/PDA の光吸収スペクトル全体が長波長シフトした。これは吸収端より短波長側に存在する遷移強度の強い吸収が高密度化による励起種環境の極性の増加から励起状態が安定化したためである。イミド C-N ラマン振動の加圧による高波数シフトは、イミド結合付近の分極率の変化によるもので、イミド二面角が共平面化したためではないと考えられる。P2FDA/DCHM の CT 錯体は Mulliken の CT 理論によって説明できることから、分子間 CT 錯体であると考えられる。P2FDA/DCHM 吸収スペクトルの 500 nm に現れる局所的な吸収ピークは大きく 2 つのピーク成分から形成されており、分子間の相互作用に大きく影響を受ける。

謝辞

ダイヤモンドアンビルセル及び顕微ラマン測定装置の取り扱いに関しまして、親身にご指導いただいた東京工業大学地球惑星科学専攻の廣瀬 敬 助教授に深く感謝致します。

5. 参考文献

- [1] D. Erskine, P. Y. Yu, S. C. Freilich, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Letts.*, **26**, 465 (1988).
- [2] M. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3276 (1978).
- [3] H. W. Offen, R. A. Eliason, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4096 (1965).
- [4] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
- [5] H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Baer, J. L. Koenig, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).
- [6] N. S. Magomedova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **26**, 475 (1981).
- [7] 小宮山 孝, 相見 敬太郎, 安藤 慎治, 浅川 直紀, *ポリイミド最近の進歩*2003, 138 (2003).
- [8] S. Ando, M. Yoshida, *Proc. 6th. Euro. Conf. Polyimides & High Perform. Polym.*, **16(1)**, 137 (2003)
- [9] 浦野 裕一, 安藤 慎治, *ポリイミド最近の進歩*2004, 132 (2004).