

超高压印加によるポリイミドの光吸収スペクトル変化

東工大院理工 筋 昌平・安藤 慎治

【要旨】 様々な分子構造を有するポリイミド(PI)における凝集状態と分子間電荷移動(CT)の関係を明らかにすることを目的として、PI 薄膜に超高压を印加し光吸収スペクトルの変化を観察した。ピロメリット酸二無水物(PMDA)と *p*-オキシジアニリン(ODA)、1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA)と 2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(DMDB)、1,4-ジトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物(P6FDA)と DMDB から合成された PI では、加圧による吸光度の増大や減圧後に吸収帯が残存するなど、分子間 CT 錯体の形成が原因と考えられる変化が観察された。さらに全ての試料において光吸収スペクトルの長波長シフトが観察された。また、加圧によるラマンスペクトルの変化と量子化学計算の比較から、圧力印加による原子核間距離の短縮の可能性が示された。

【緒言】 PI では分子内・分子間の両方で酸二無水物部分とジアミン部分の間で電荷移動(CT)が生じていることが知られている。特に、分子間 CT は PI の凝集状態の影響を強く受ける。また、CT は PI の蛍光性や透明性などの物性に影響を与えることから、PI の CT と凝集状態の関係を調べることは非常に重要である。

PI の凝集状態と CT の関係については多くの報告例がある。Hasegawa ら[1]は *s*-BPDA/PDA において、イミド化温度の上昇に伴って凝集が促進され、CT 蛍光が増加することを示している。また Erskine ら[2]は、PMDA/ODA 薄膜に約 12 GPa までの超高压を印加したところ、吸収端から急に立ち上がる光吸収スペクトルが、その形状を変化させずに可逆的に長波長シフトすることを示した。彼らはこの長波長シフトを分子間 CT 錯体の安定化によるものと報告したが、光吸収の長波長シフトは、紫外域に存在する強い吸収帯の長波長シフトと吸収端付近の吸光度の増大の双方から説明できるため、分子間 CT 形成の明確な証拠とは言い難い。我々はすでにダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて種々の PI に超高压を印加し、光吸収スペクトルの変化を観測している[3,4]。その結果、P2FDA/DMDB や P6FDA/DMDB では、加圧前に存在しなかった新たな吸収帯が加圧+減圧後に出現することを明らかにした。しかし、圧力媒体に極性の高い CH₃OH: C₂H₅O H=4:1 混合液を用いており、圧力媒体との錯体形成の可能性も危惧された。そこで本研究では、圧力媒体に無極性のシリコンオイルを用い、種々の分子構造を有する PI に対して 1~10 GPa の圧力を印加し、光吸収スペクトルの変化を観測することによって、PI の凝集状態と分子内・分子間 CT の関係について考察した。

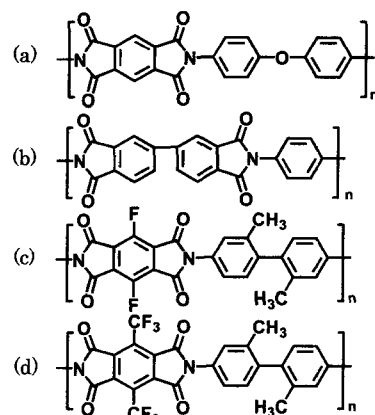


Fig.1 Molecular structures of (a) PMDA/ODA, (b) *s*-BPDA/PDA, (c) P2FDA/DMDB, and (d) P6FDA/DMDB.

[実験] 本研究で用いた PI の構造式を Fig.1 に示す。PMDA/ODA, *s*-BPDA/PDA は前駆体であるポリアミド酸の DMAc 溶液を石英基板上にスピコートした後、350°C×1h の熱イミド化により厚さ約 1 μm の薄膜とした。P2FDA/DMDB, P6FDA/DMDB は上記と同様の方法で調製・製膜し、厚さ約 10 μm の厚膜とした。各 PI フィルムは直径約 200 μm の試料室 (ガスケット) に入れるため、基盤から剥離しカッターナイフを用いて一辺約 140 μm の正方形に切断した。加圧装置として Fig.2 に示すシンテック (株) 製の DAC を用い、圧力媒体にはシリコーンオイル (粘度 500 mm²/s) を用いた。試料室中の圧力算出にはルビー蛍光法[5]を用い、ルビー蛍光及び PI のラマンスペクトルは Crystalazer 社製 532 nmAr⁺レーザーを励起源とし、chromex 社製顕微ラマン装置を用いて測定した。光吸収スペクトルは浜松ホトニクス製マルチチャンネル分光器 PMA-11(C7473-36)を用いて測定した。

PI のモデル化合物のラマン吸収は、密度汎関数法 (DF T, Gaussian-03) により計算した。用いた Functional は B3LYP、基底関数系は 6-311++G(d,p) である。

[結果と考察]

(1) ラマンスペクトルの圧力変化

PMDA/ODA のラマンスペクトルとピークの帰属を Fig.3 に示す[6]。~1380 cm⁻¹ はイミド結合の C-N 伸縮モード、~1510, 1600 cm⁻¹ は芳香環の C-C の伸縮モード、~1780 cm⁻¹ はカルボニル基の伸縮モードに帰属される。また、Fig.4 に各ラマンピークの圧力変化を示す。それぞれのピークは圧力印加により約 10~20 cm⁻¹ 高波数側へシフトした。これは圧力印加によりそれぞれの振動に起因する結合定数が増加したことを示しており、その原因としてまず、イミド環とジアミン部分の芳香環が共平面化することにより共役が強められ、C-N 結合が強化されたこと[6]が予測される。そこで、*N*-フェニルフトライミド (NPPI) を用いて、イミド環と芳香環の二面角 (ω) を変化させた場合の C-N ラマン伸縮のピークシフトを DFT で計算した結果を Fig.5 に示す。最安定状態 ($\omega=60^\circ$) から共平面化が進むにつれてラマンピークは低波数シフトし、測定結果とは逆の挙動を示した。高波数シフトの次の可能性として、圧力印加により分子が圧縮され、結合長が短縮したことが考えられる。そこで NPPI における結合距離の減少を仮定した場合の

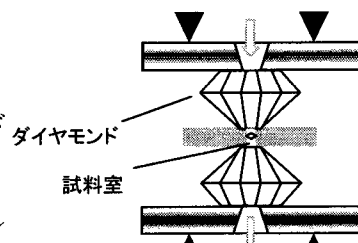


Fig.2 Schematic illustration For diamond anvil cell.

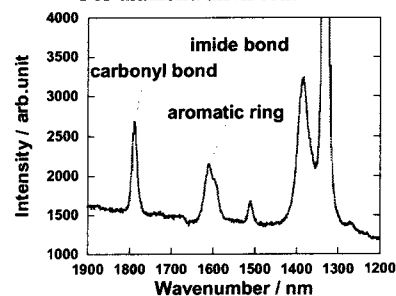


Fig.3 Raman spectrum of PMDA/ODA.

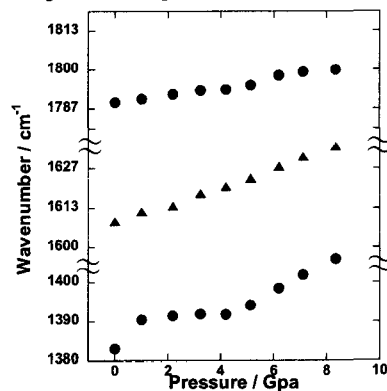


Fig.4 Raman shift of PMDA/ODA in pressurization.

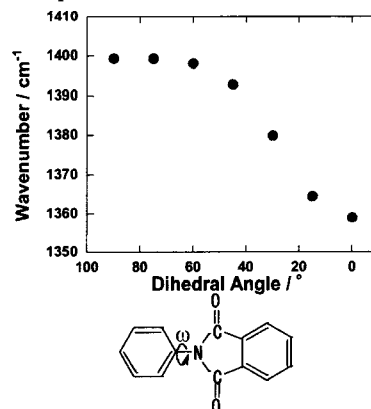
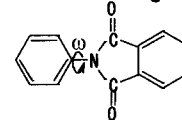


Fig.5 Relation between dihedral Angle and Raman peak



C-N 結合のラマンピークの変化を Fig.6 に示す。結合長の短縮につれてラマンピークは高波数シフトした。以上の結果から、加圧によるラマンピークの高波数シフトは、共平面化よりも結合長の短縮に起因する可能性が高い。

(2) 光吸収スペクトル圧力変化

PMDA/ODA と *s*-BPDA/PDA の昇圧過程における光吸収スペクトルと差スペクトルの圧力依存性を fig.7,8 に示す。PMDA/ODA の光吸収スペクトルは加圧により形状はほとんど変化せずに長波長へシフトした。また、差スペクトルにおいて、 $\lambda = 400 \sim 500 \text{ nm}$ に明らかな吸光度の増大が観測された。この吸収帯は CT 性[6]の吸収帯であることから、圧力印加により基底状態において CT 状態を形成する分子数が増加したことを示している。

一方、*s*-BPDA/PDA において、光吸収スペクトルは PMDA/ODA と同様、形状はほとんど変化せずに長波長シフトをしたが、差スペクトルでは CT 性吸収に相当する部分の吸光度の増加は観測されなかった。*s*-BPDA/PDA は PMDA/ODA に比べて、基底 CT 状態から励起 CT 状態への遷移エネルギーが大きいため、加圧しても励起 CT 状態への遷移確率が増加せず、CT 性吸収の変化が明確には現れなかったものと解釈できる。

P2FDA/DMDB の光吸収スペクトルの圧力依存性を Fig.9 に示す。8.5 GPa まで加圧後、大気圧まで減圧すると $\lambda = 600 \sim 700 \text{ nm}$ に吸収の肩が出現した。この吸収帯は励起/蛍光スペクトルにおける基底 CT 状態の励起波長に対応することから、CT 性の吸収に帰属できる。従って、加圧により新たに分子間 CT 状態を形成する分子数が増加し、吸光度の増大が起こるとともに、減圧後も一部の CT 状態が保持されるような不可逆的な変化が起こったため、CT 吸収帯が残存したものと考えられる。

P6FDA/DMDB の光吸収スペクトルの圧力依存性を Fig.10 に示す。P6FDA/DMDB においても加圧後に減圧すると $\lambda = 700 \sim 800 \text{ nm}$ 付近に吸収ピークが残存した。P6FDA/DMDB は主鎖に 2 つの $-\text{CF}_3$ 基が結合しており、分子間の立体障害が大きく、常圧では分子間 CT 状態を形成しにくい。しかし、P2FDA/DMDB と同様、加圧に伴って分子間 CT 錯体が形成され、減圧後も CT 状態が保

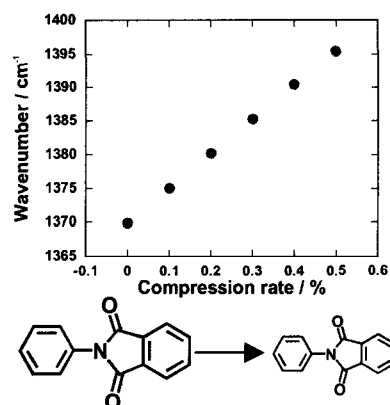


Fig.6 Relation between compression ratio and carculated Raman shift

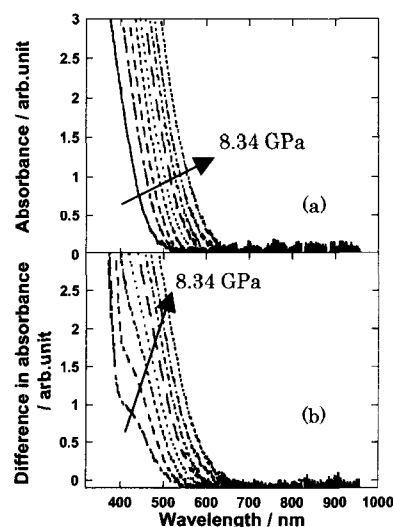


Fig.7 Pressure dependence of (a) absorption spectra and (b) difference in spectra of PMDA/ODA

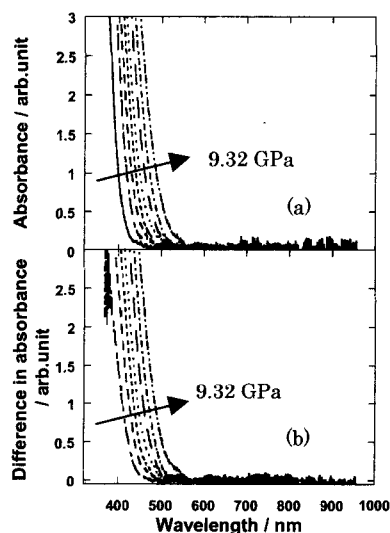


Fig.8 Pressure dependence of (a) absorption spectra and (b) difference in spectra of *s*-BPDA/PDA.

持されたと考えられる。P6FDA/DMDB は PMDA/ODA などに比べると CT 性が強いため、常圧では見られない吸収ピークが減圧後に残存したと考えられる。また、残存するピーク波長が P2FDA/DMDB に比べて長波長側であるが、これは P6FDA の電子親和力が P2FDA より高く、CT 状態への遷移エネルギーが小さいためと考えられる。

[結論] 約 10 GPa までの圧力印加に伴い PMDA/ODA のラマンピークは約 $10\sim 20\text{ cm}^{-1}$ 高波数シフトした。DFT 計算との比較から、加圧により分子が圧縮され結合距離が減少することによって結合定数が増加したことがその原因として考えられる。PMDA/ODA 薄膜では、加圧によるスペクトル変化において CT 性吸収帯 ($\lambda = 400\text{ nm}$) に明らかな吸光度の増加が観測された。これは圧力印加により分子間 CT 錯体の形成が促進されたことによる。

s-BPDA/PDA 薄膜におけるスペクトル変化では CT 性吸収 ($\lambda = 460\text{ nm}$)[7]の吸光度に変化は見られなかった。この PI は相対的に CT 性が弱いため、加圧によっても CT 状態をとる分子数があまり増えず、明確な変化が見られなかったと考えられる。P2FDA/DMDB, P6FDA/DMDB を約 9 GPa まで加圧してから減圧すると不可逆的に新たな吸収帯が出現した。これらの PI においては、加圧により分子間距離が減少して分子間 CT 錯体となる分子が増加し、減圧後も比較的 CT 性が強いためその状態が不可逆的に残存したためと考えられる。P6FDA/DMDB で出現した吸収帯 ($\lambda = 750\text{ nm}$) は P2FDA/DMDB のそれ ($\lambda = 650\text{ nm}$) よりも長波長側であった。これは、P6FDA の電子親和力が P2FDA に比べて大きく、基底 CT 状態から励起 CT 状態への遷移エネルギーが小さいためと考えられる。

[参考文献]

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259-335 (2001).
- [2] D. Erskine, P. Y. Yu, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Lett.*, **26**, 465 (1988).
- [3] K. Uetake, S. Ando. *Polym. Prep. Japan*, 2005:54:1334
- [4] 植竹和幸, 脇田潤史, 安藤慎治, *ポリイミド最近の進歩 2004*, 83(2004).
- [5] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [6] H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Bear, J. L. Koeing, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).
- [7] M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Letts.*, **27**, 263 (1989).

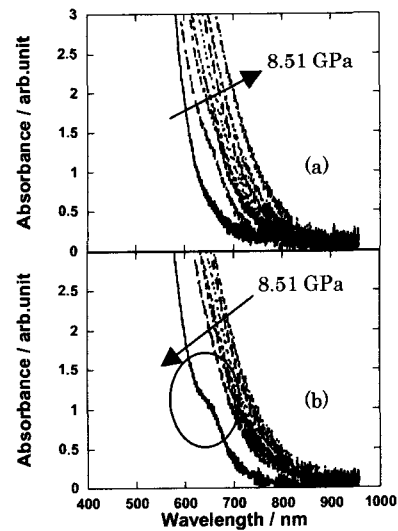


Fig.9 Pressure dependence of absorption spectra during (a) pressurization and (b) depressurization of P2FDA/DMDB

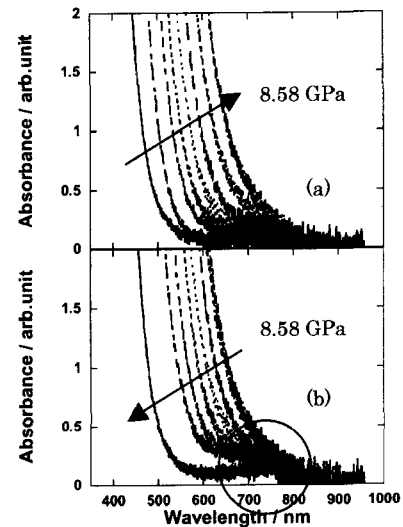


Fig.10 Pressure dependence of absorption spectra during (a) pressurization and (b) depressurization of P6FDA/DMDB