

高圧／超高圧印加によるポリイミド薄膜の光学物性／秩序構造変化と凝集状態

滝沢 和宏・脇田 潤史・蒔 昌平・関口 健治・攪上 将規・[†]増永 啓康・安藤 慎治
東工大院理工, [†]JASRI / SPring-8

1. 緒言

ポリイミド(PI)の電子遷移は、酸二無水物の局所励起に基づく「局所励起遷移」(LE 遷移)と、電子供与性部位のジアミン部と電子受容性部位の酸二無水物部にまたがる「電荷移動遷移」(CT 遷移)に大別することができる。ジアミン部の電子供与性と酸二無水物部の電子受容性は、PI の原料化合物であるジアミンのイオン化ポテンシャル (IP) と酸二無水物の電子親和力 (Ea)から推定可能であり、 Ea が高いほど電子受容性が高く、 IP が低いほど電子供与性が高い。我々はこれまでに密度汎関数法(DFT)計算を用いて Ea と IP を計算し、種々の酸二無水物、ジアミンの電子供与性、電子受容性を見積もっている[1]。PI における CT 遷移の特徴は、分子内と分子間の CT 遷移が存在することである。Ishida ら[2] は、PMDA/ODA の低分子モデル化合物溶液の波長: $\lambda=370\sim 400$ nm の吸光度が一次の濃度依存性を示すことから、PMDA/ODA 薄膜の吸収端 (370~400 nm)を分子内 CT 遷移と帰属している。また Hasegawa ら[3-5] は、*s*-BPDA/PDA の CT 蛍光強度が熱処理により約4倍増加することを報告している。これは、熱処理により PI の密度が上昇し分子間 CT 錯体の形成が促進されたためと考えられる。PI の分子レベルにおけるミクロな CT 相互作用が分子内だけでなく分子間でも働くことから、PI のマクロな物性、すなわち力学・熱・光学・誘電等の物性が分子鎖の凝集状態に依存して大きく変化する原因となっている[6-7]。中でも、PI の光物性を制御するためには、分子鎖の凝集状態と光学特性との相関を解明する必要がある。

PI 分子鎖の凝集状態については、X 線回折測定を用いた検討が行われている。Ree ら[8] は *s*-BPDA/PDA の X 線回折ピークの帰属を行い、同 PI の秩序相が斜方晶系の結晶格子を有することを報告している。また、Russell ら[9] は PMDA/ODA 薄膜の凝集状態が、膜厚や熱処理条件により非晶相から結晶相まで変化することを報告しており、Saraf ら[10] は、PMDA/ODA 分子鎖の凝集状態が、a) 非晶相、b) 液晶類似の秩序相、c) 結晶相 からなる階層的な構造であることを示している。特に、液晶類似の秩序相は結晶相と非晶相の中間構造であり、PI の X 線回折パターンにおいて結晶相に比べてやや幅広な回折ピークとして観察される[11]。

PI の凝集状態を意図的に変化させる外部摂動として“静水圧”を用いた実験が 1988 年に 1 例だけ報告されている。Erskine ら[12] は PMDA/ODA 薄膜に 12 GPa までの圧力を印加することで、光吸収スペクトルの吸収端が長波長シフトすることから、圧力印加により分子間 CT が強化されると報告している。一方、高圧下での X 線回折測定や FT-IR スペクトル測定により種々の高分子に対する圧力印加の効果が調査されているが[13-16]、圧力印加による PI のコンホメーションや凝集状態の変化については、詳細な測定や議論がなされていない。そこで本研究では、400 MPa までの高圧下で PI 薄膜の光吸収スペクトルを、また 8.2 GPa までの超高圧下で透過 X 線回折パターンおよび光吸収スペクトルを測定し、圧力印加による PI の凝集状態変化と光吸収特性の相関を検討した。

2. 高圧ハンドポンプを用いた高圧実験 (最高圧力: 400 MPa) [17]

本実験で用いた PI の分子構造を Fig.1 に示す。PI 薄膜は PI の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、N₂ 雰囲気下で加熱し作製した。加熱によるイミド化は、70°C/20 分の乾燥後に全芳香族 PI は 350°C/90 分、半芳香族 PI は 300°C/90 分の条件で行った。高静水圧下での紫外/可視光吸収、励起/蛍光スペクトル測定は、分光器 (Hitachi U3500, Hitachi F4500) に取り付けられた高圧光学セル (テラメックス社 PCI-400) に石英基板上 PI 薄膜試料を挿入し、高圧ハンドポンプ (テラメックス社 TP-501-DG) を用いて 400 MPa まで加圧して行った (Fig.2)。圧力はひずみゲージ (ミネビア製 STD-500MPa) により計測し、圧力媒体には蒸留水を使用した。

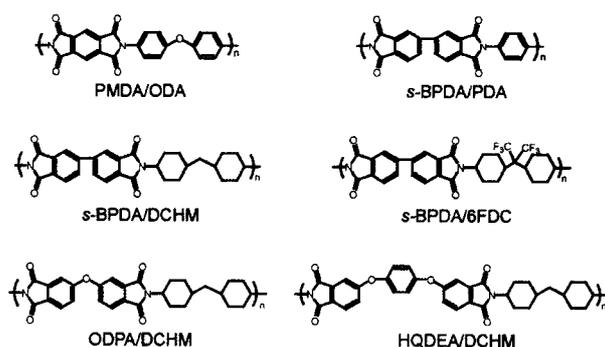


Fig.1 Molecular structures of PIs.

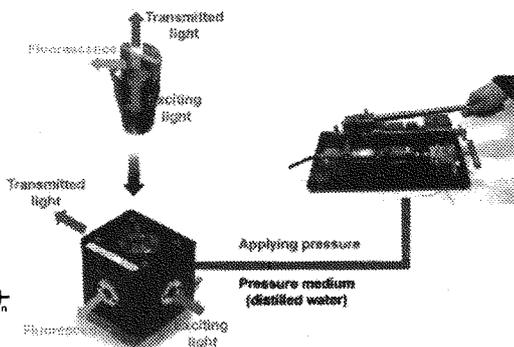


Fig.2 Schematic representation of measurement system.

圧力印加による *s*-BPDA/DCHM 薄膜 (膜厚: 4.1 μm) の (a) 光吸収スペクトル, (b) 差スペクトル, (c) 1 次微分スペクトルの変化を Fig.3 に示す。紫外域に観測される大きな吸収帯はイミド環の LE 遷移に帰属される [18]。したがって、これらのスペクトル変化は LE 遷移の圧力変化を反映する。差スペクトルと 1 次微分スペクトルには 360 nm 付近にピークが観測され、差スペクトルのピークは圧力印加に伴い長波長シフトしつつ、その強度が増加した。一方、1 次微分スペクトルのピークは圧力印加に伴い長波長シフトし、その強度は減少した。これらの結果から、圧力印加により LE 吸収帯の 1) 長波長シフトと 2) 半値幅の増加が起きていると考えられる。1) は分子鎖間距離の減少による van der Waals 相互作用の増大, 2) は分子環境の圧力印加による不均一化に起因すると考えられる [19]。同様のスペクトル変化が ODPA/DCHM 薄膜や HQDEA/DCHM 薄膜の LE 吸収帯でも観測されたことから、圧力印加による PI 薄膜の LE 吸収帯の変化は、半値幅の増加を伴う長波長シフトと結論づけられる。

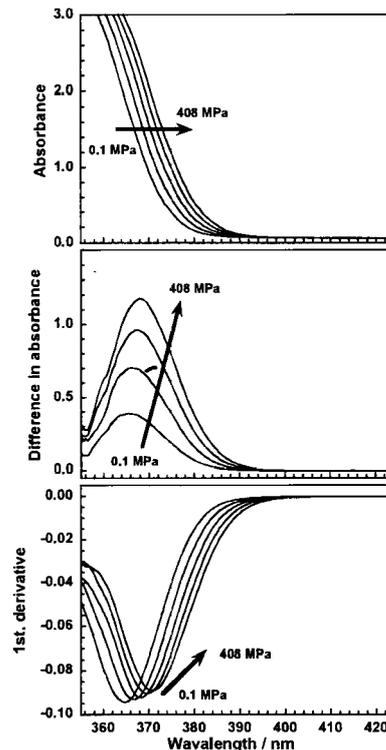


Fig.3 Pressure dependence of (a) optical absorption spectra, (b) absorption differential spectra, and (c) first derivative spectra for *s*-BPDA/DCHM film.

4種の青色蛍光性PI薄膜 (*s*-BPDA/DCHM (膜厚: 2.1 μm), ODPA/DCHM (3.8 μm), HQDEA/DCHM (6.6 μm), *s*-BPDA/6FDC (1.4 μm)) の圧力印加による蛍光ピークのシフト値 (eV) を Fig.4 に示す。酸二無水物部に2つのエーテル結合を有するHQDEA/DCHMでは、*s*-BPDA/DCHM や ODPA/DCHM よりも大きな遷移エネルギーの変化が観測された。分子鎖の凝集が疎であるほど圧力印加により大きな分子鎖間距離の短縮が起こり、蛍光ピークの大きなシフトが起こると推測されることから、HQDEA/DCHM は *s*-BPDA/DCHM や ODPA/DCHM よりも疎な凝集状態をとっていると考えられる。高分子鎖の凝集状態の疎密は、固有体積 (V_{int}) と van der Waals 体積 (V_{vdw}) の比で定義されるパッキング係数 (K_p) から評価することができる ($V_{vdw} = V_{int} \times K_p$) [20]。 V_{int} は V_{vdw} と分子鎖間の自由体積の和であるため、 K_p が大きいほど分子鎖の凝集が密であるといえる。われわれは Lorentz-Loren の関係式 (1) を用いて、実測の平均屈折率 (n_{av}) と DFT 計算から求めた単位体積当たりの平均分極率 (α_{av}/V_{vdw}) を用いて全芳香族PIの K_p を算出している[21]。

$$\frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{K_p}{3V_{vdw}} \alpha_{av} \quad (1)$$

s-BPDA/DCHM, ODPA/DCHM, HQDEA/DCHM の K_p は 0.621, 0.617, 0.595 であり、前者2つのPIの凝集状態は後者のPIよりも疎であると推定される。Fig.5 にこれらのPIの3量体モデルの最適化構造を示す。*s*-BPDA/DCHM, ODPA/DCHM と比べると、HQDEA/DCHM はより屈曲した分子構造をとるため、分子鎖の密な凝集が阻害されると考えられる。 K_p 値から推定される凝集状態の疎密が圧力印加実験から推測された結果と一致することから、圧力印加による蛍光ピークのシフト値を比較することで、定性的にPI分子鎖の凝集状態の粗密が比較可能である。一方、ジアミン部に嵩高いトリフルオロメチル(-CF₃)基を有する *s*-BPDA/6FDC は、*s*-BPDA/DCHM に比べわずかに大きな遷移エネルギーの変化を示した。これは、-CF₃基の導入により分子鎖の凝集状態が疎になったためと考えられるが、その変化はHQDEA/DCHM に比べはるかに小さいと推測される。つまり、分子鎖の凝集を阻害するためには、側鎖に嵩高い置換基を導入するよりも主鎖に屈曲構造を導入した方が効果的であると結論できる。

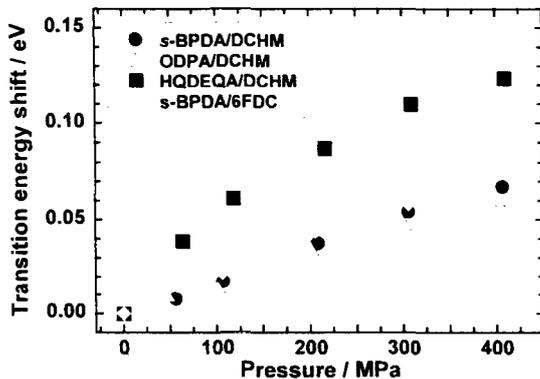


Fig.4 Pressure-induced variations in transition energy of emission peak.

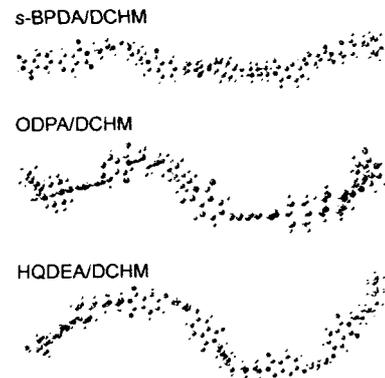


Fig.5 Optimized molecular structures of trimers for *s*-BPDA/DCHM, ODPA/DCHM, and HQDEA/DCHM.

PMDA/ODA 薄膜の圧力印加による(a) 光吸収スペクトル, (b) 差スペクトル, (c) 1次微分スペクトルの変化を Fig.6 に示す。400 nm 付近の吸収帯は CT 吸収帯に帰属されている[2]ことから, これらのスペクトル変化は CT 遷移の圧力変化を反映する。差スペクトルのピーク強度は圧力印加に伴い増加するが, そのピーク位置は変化しない。また, 1次微分スペクトルには明確なピークが観測されないが, $\lambda > 400$ nm の波長域に観測される肩や屈曲点の位置は高圧下でも変化せず, その強度は増加している。これらのことから, PMDA/ODA 薄膜の CT 吸収帯の吸光度は圧力印加によって増加すると考えられる。Fig.7 に *s*-BPDA/PDA 薄膜の (a) 光吸収スペクトル, (b) 差スペクトル, (c) 1次微分スペクトルの変化を示す。*s*-BPDA/PDA の光吸収スペクトルにおいても 400 nm 付近に CT 吸収帯が存在すると報告されているが[3-5], 差スペクトルにおいて 400 nm 付近にはピークが観測されず, LE 吸収帯の長波長シフトに起因するピークのみが 370 nm 付近に観測された。また, 1次微分スペクトルにおいても, 400 nm 付近に特異的な変化は見られず, LE 吸収帯の長波長シフトに起因するピークが 370 nm 付近に観測された。これらのことから, *s*-BPDA/PDA 薄膜において CT 吸収帯の吸光度は 400 MPa までの圧力印加では増加せず, 圧力印加による LE, CT 吸収帯の長波長シフトのみが起きたと考えられる。

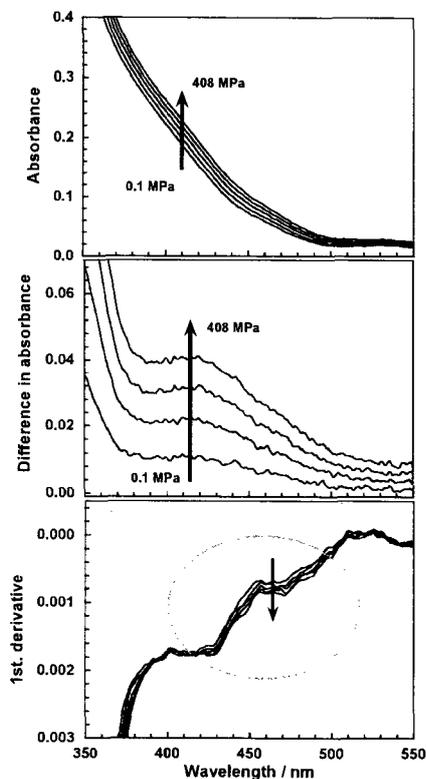


Fig.6 Pressure dependence of (a) optical absorption spectra, (b) absorption differential spectra, and (c) first derivative spectra for PMDA/ODA film.

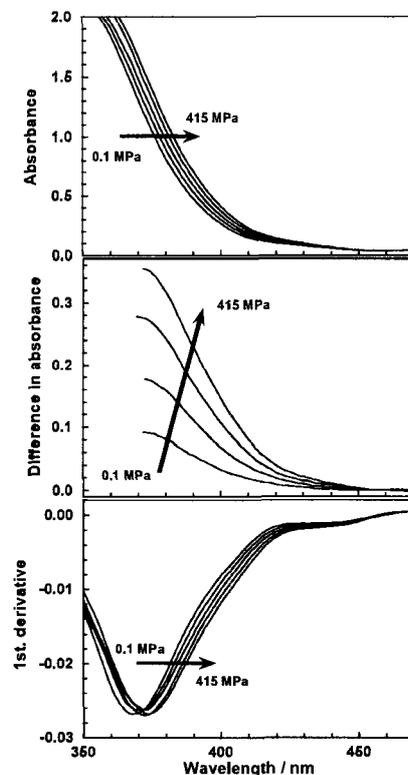


Fig.7 Pressure dependence of (a) optical absorption spectra, (b) absorption differential spectra, and (c) first derivative spectra for *s*-BPDA/PDA film.

PIには分子内及び分子間のCT吸収帯が存在することが報告されており、ジアミン部と酸二無水物部の分子軌道の重なり積分 (S_{da}) が増加することで両者の吸光度は増加すると考えられる。分子内CT錯体の S_{da} はジアミン部と酸二無水物部の共平面性 (C-N結合周りの二面角, ω) に強く依存すると推定されることから、芳香族PIの構成単位である *N*-phenyl-phthalimide (NPPI) のDFTによる振動子強度計算を行い、分子内CT吸収帯の吸光度、遷移波長に対する ω の依存性を検討した。Fig.8に振動子強度計算の結果から作製した光吸収スペクトルを示す。 ω の減少(共平面性の向上)に伴いCT遷移の振動子強度の増加と遷移波長の長波長シフトが見られた。このことから、圧力印加によりジアミン部と酸二無水物部の共平面性が高まれば、分子内CT吸収帯の吸光度が増加すると推測される。一方、分子間CT吸収帯の吸光度は、分子鎖間距離の短縮による S_{da} の増加、及び分子間CT錯体の濃度の上昇により増加すると考えられる。

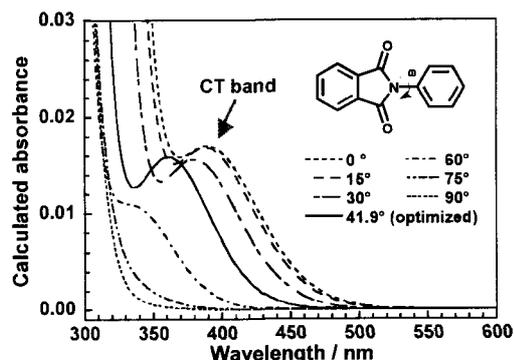


Fig.8 Influence of coplanarity between imide ring and phenyl ring on the calculated CT absorption band of NPPI.

現時点で400 MPaまでの圧力印加に起因する ω の変化を直接的に示唆する証拠は得られていないが、最安定状態における ω (計算値)には顕著な違いが見られないことから (PMDA/ODA : 44.2°, *s*-BPDA/PDA : 42.7°), ω の変化がC-N結合周りの立体障害に依存すると仮定すると、圧力印加による ω の変化には大きな差はないと考えられる。仮に、PMDA/ODAで観測された吸光度の増加が分子内CT相互作用の増大に起因するならば、*s*-BPDA/PDAでも吸光度の増加が観測されるはずである。しかし、*s*-BPDA/PDAでは圧力印加による吸光度の増加が観測されないことから、PMDA/ODAで観測された吸光度の増加は分子間CT吸収帯の変化と考えられる。分子間CT吸収帯の遷移エネルギー (ΔE_{CT}) は、 IP, Ea , 電気素量 (e), ドナー・アクセプター間距離 (R) を用いて(2)式で表すことができる[22]。

$$\Delta E_{CT} \propto IP - Ea - \frac{e^2}{R} \quad (2)$$

圧力印加にともなう分子鎖間距離の短縮により、常圧下で既に形成されていた分子間CT錯体のCT相互作用が強まるならば、(2)式からCT吸収帯の長波長シフトが起こると推測される。しかし、PMDA/ODAの差スペクトルのピーク波長が変化しないことから、CT吸収帯の長波長シフトは起きていないと考えられる。したがって、CT吸収帯の吸光度の増加は圧力印加による新たな“分子間CT錯体”の形成に起因し、PMDA/ODAのCT吸収帯には分子間CT錯体の関与が大きいと考えられる。一方、吸光度の増加が観測されなかった *s*-BPDA/PDAのCT吸収帯は“分子内CT遷移”に帰属でき、LE遷移と同様に圧力印加による分子間相互作用の増大による長波長シフトが起きたと考えられる。以上のことから、圧力印加による光吸収スペクトルの変化を解析することで、分子間CT吸収帯の有無を実験的に判別することが可能であると結論づけられる。

3. ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压実験 (最高圧力 : 8.2 GPa) [23]

s-BPDA/PDA および PMDA/ODA の厚膜 (製品名: Upilex-S, Kapton-V; 膜厚 25 μm) として, (株)宇部興産, (株)東レ・デュポンから提供いただいた試料を用いた。また, PMDA/DCHM 厚膜 (膜厚 20 μm) は当研究室で調製を行い, 300 $^{\circ}\text{C}$ で熱イミド化を行った。試料は一辺 0.14 mm に切断し, 圧力媒体にシリコンオイル、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (Fig.9)を用いた。試料室内の圧力は Ruby 片の蛍光シフト値から算出した[24]。各試料に約 8 GPa までの超高压を印加し, X 線散乱測定には放射光実験施設 (JASRI/SPring-8, BL-40B2) の放射光 X 線 ($\lambda = 0.8 \text{ \AA}$) を用い imaging-plate にて検出した。光吸収スペクトルは, 浜松ホトニクス製多チャンネル分光器 PMA-11 (C7473-36) を用いた自作の微小光学系により測定した。

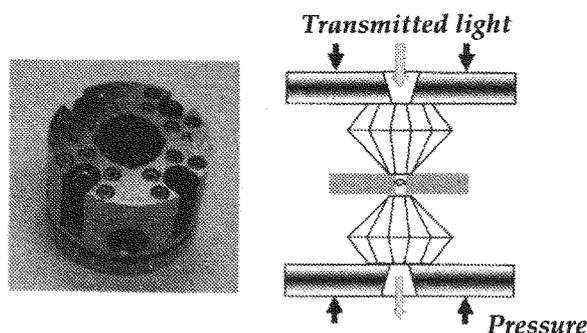


Fig.9 The photograph and schematic cross section of a very high pressure cell under pressures up to 8 GPa.

Fig.10 に超高压 ($\sim 8.2 \text{ GPa}$) での広角 X 線回折(WAXD)測定に用いた PI の分子構造を, また Fig.11 に PI 厚膜への超高压印加による X 線散乱パターンの変化を示す。*s*-BPDA/PDA は大気圧下において $q = 7.9 \text{ nm}^{-1}$ 付近に(004)ピーク, 12.7 nm^{-1} 付近に(110)ピークを, PMDA/ODA は $q = 4.0 \text{ nm}^{-1}$ 付近に(002)ピークを, また PMDA/DCHM は $q = 3.9 \text{ nm}^{-1}$ 付近に(002)ピーク, $q = 12.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に PI 分子鎖間の秩序構造に由来するやや幅広なピーク(ch-pack)を示した。*s*-BPDA/PDA は棒状に近い分子構造を有しており, Ree ら[8]によりこの PI の結晶系は斜方晶と帰属されている。PMDA/ODA と PMDA/DCHM はジアミン部分にエーテル結合やメチレン基を有するため屈曲構造をとり, 2 つの繰り返し単位で形成された円弧の 1 周期が分子鎖軸方向の繰り返し単位に相当する。PI の秩序構造は膜厚や熱処理条件によりネマチック液晶的な構造から 3 次元秩序を有する結晶構造まで変化すると報告されており, 今回測定に用いた PMDA/DCHM には明確な結晶ピークが観察されず, しかし一方で, (完全な)非晶には存在しないはずの(002)ピークが観察されたことから, 同 PI は“液晶類似の秩序相”を有すると考えられる。また, 3 種の PI はいずれも秩序相に由来する回折ピークの他に非晶質ハローを示した。

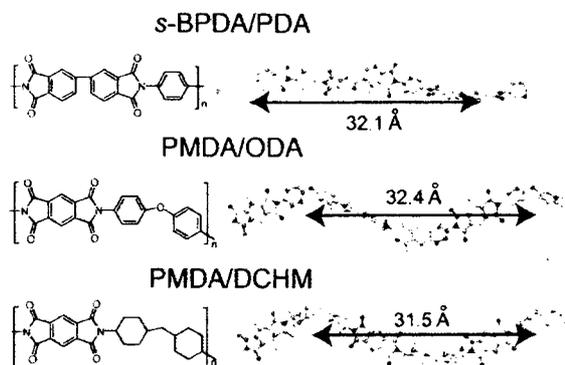


Fig.10 Molecular structure of PIs, optimized geometries of PI trimers and the value of the calculated length of one pitch consisting of two repeating units obtained by DFT calculations at the level of [B3LYP/6-311G(d)].

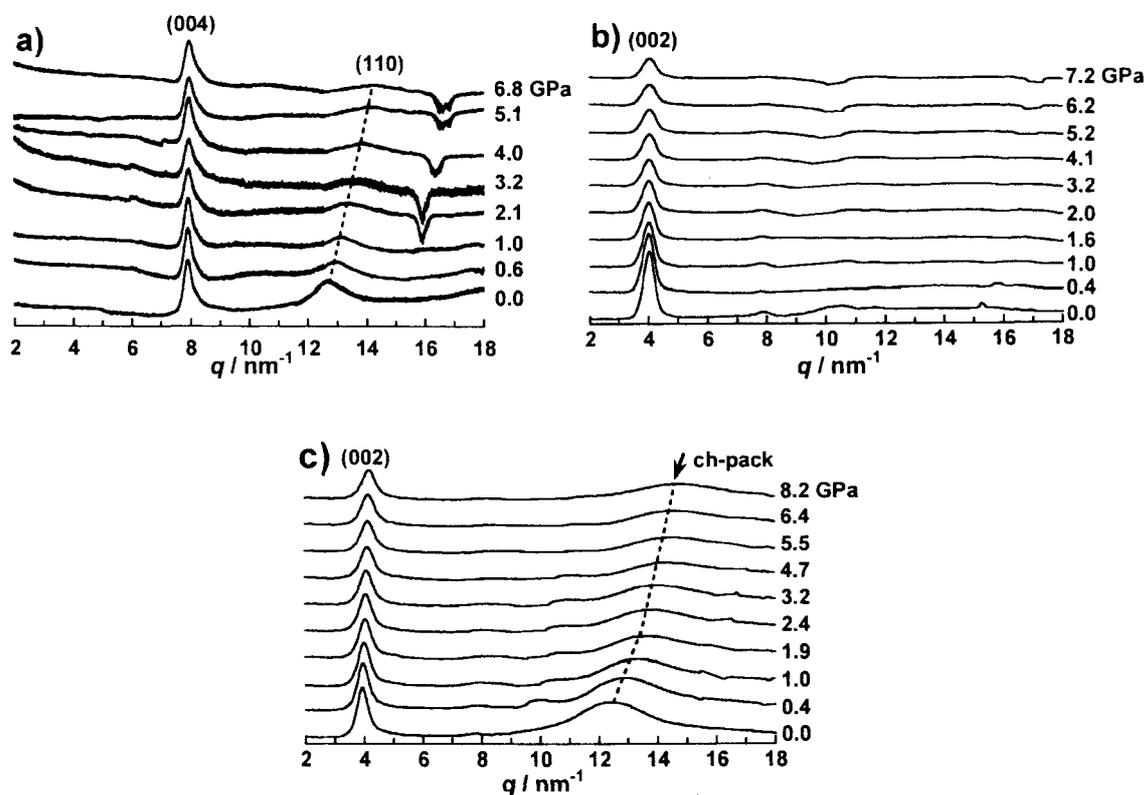


Fig.11 Variations in the X-ray scattering patterns for (a) *s*-BPDA/PDA, (b) PMDA/ODA, and (c) PMDA/DCHM PI films by applying pressure.

これら 3 種の PI における圧力印加による d 値の変化の割合を、ひずみ: $\varepsilon_{(hkl)} = \Delta d / d_{0,(hkl)}$ ($d_{0,(hkl)}$: 大気圧下での (hkl) 面の d 値, Δd : 圧力印加による d 値の変化量) を用いて比較した (Figs. 12,13)。 *s*-BPDA/PDA の(004)ピークの d 値 ($d(004)$)は、6 GPa までの圧力印加により 0.7%減少した。Holmann ら[25]は *ab initio* all-electron periodic Hartree-Fock 法を用いて Pentaerythritol tetranitrate の静水圧下での構造変化を計算し、6.5 GPa までの圧力印加により C-C 結合が 1.12%短縮すると報告している。この変化の程度が *s*-BPDA/PDA の(004)ピーク変化幅に近いことから、(004)ピークのシフトはおもに結合長の短縮に由来すると考え

られる。一方、PMDA/ODAの $d(002)$ は、0.6 GPaまでの圧力印加により0.3%増大した。この原因として、屈曲部位であるエーテル部(C-O-C)の結合角が増大し、PMDA/ODAがより直線的な構造へと変化した可能性がある。またさらに圧力を印加することで d 値は減少し、6 GPaにおいて $d(002)$ は大気圧下の約1.0%減となった。この変化は s -BPDA/PDAと同様、おもに結合長の短縮に由来すると考えられる。一方、PMDA/DCHMの $d(002)$ は6 GPaまでの圧力印加により5.3%減少し、全芳香族PIに比べて d 値が大きく変化した。これは、前者のジアミン部分が脂環構造やメチレン基を有するため、圧力印加により顕著なコンホメーション変化が誘起されたためと考えられる。

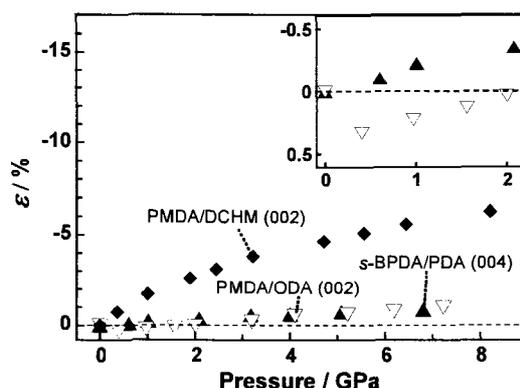


Fig.12 Variations in the strains (ε) of (00 l) peaks by applying pressure. The inset shows a magnified representation at around 1 GPa.

次に、分子鎖間方向の圧力変化について比較する。1 atm から 6 GPa までの圧力印加により、 s -BPDA/PDA 厚膜の $d(110)$ の値は11%、PMDA/DCHM 厚膜の $d(\text{ch-pack})$ の値は14%減少した (Fig.13a)。これらのピークでは分子鎖軸方向の秩序性を表す(00 l)ピークに比べて ε の値が顕著に変化したことから、PIの分子鎖軸方向に比べて分子鎖間方向の圧縮性が高いと考えられる。Fig.13bに、 s -BPDA/PDA 厚膜の(110)ピークおよび PMDA/DCHM 厚膜の ch-pack ピークから求めた線形圧縮率 (κ_{110} , $\kappa_{\text{ch-pack}}$)の圧力変化の挙動を示す。 κ の値はひずみ (ε)の値を圧力で一次微分することで算出した ($\kappa = \partial\varepsilon / \partial P$)。1 GPa 以下の圧力域では、 $\kappa_{\text{ch-pack}}$ の値は κ_{110} の値に比べて顕著に大きい。また、PMDA/DCHM 厚膜の $\kappa_{\text{ch-pack}}$ は1 GPa までの低圧領域で大幅に減少し、それ以上の圧力域では減少傾向が小さい。これは、PMDA/DCHM が秩序性の低い液晶類似の構造を有し自由体積分率が高いため、低圧領域で圧力印加により分子鎖間距離が大きく減少するのに対し、高圧領域では自由体積が小さく緻密な凝集状態が形成されたため分子鎖間距離が短縮しづらいと考えられる。これに対し、 s -BPDA/PDA 厚膜の κ_{110} は全圧力域において低い値を示した。これは、同PIの分子鎖が加圧前の段階ですでに稠密な凝集状態を形成していたためと考えられる。つまり、大気圧下で疎な凝集状態を形成している半芳香族PI PMDA/DCHMの分子鎖間距離が1 GPa 以下までの圧力域で顕著に短縮するのに対し、加圧前にすでに緻密な凝集状態を有する全芳香族PI s -BPDA/PDAは、同圧力域での分子鎖間距離変化が小さいと考えられる。

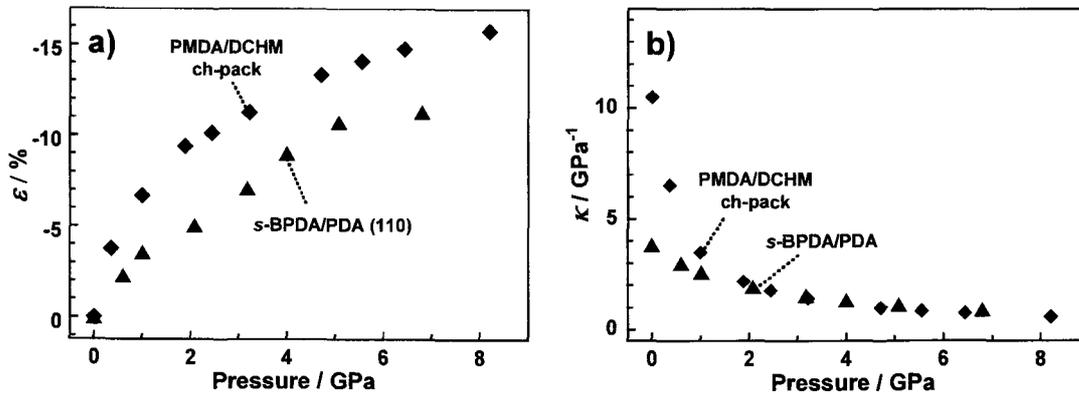


Fig.13 (a) Variations in the strains of chain packing peaks by applying pressure. (b) Variations in the linear compressibilities (κ) along the (110) plane of *s*-BPDA/PDA and the ch-pack of PMDA/DCHM.

PI 厚膜への超高压(~7.2 GPa)印加による光吸収スペクトルの変化を Fig.14 に示す。PMDA/ODA 厚膜では試料が厚いため、CT 吸収の長波長成分が 500 nm より短波長側の吸収帯や、500~800 nm の吸収の裾として観察される。*s*-BPDA/PDA 厚膜の光吸収スペクトルは 460 nm より短波長側に強い LE 吸収を、500~800 nm に CT 吸収帯に由来する吸収の裾を示した。PMDA/DCHM 厚膜の光吸収スペクトルは 380 nm より短波長側に強い LE 吸収を、380~520 nm にかけて吸収の裾を示した。この PI は大気圧下において、CT 吸収に起因する蛍光の励起ピークを 440 nm 付近に示すことが報告されている [26]。PMDA/DCHM のモデル化合物の DFT 計算では分子内 CT 遷移が観測されないことから、PMDA/DCHM の吸収の裾領域は分子間 CT 吸収帯に由来すると帰属される。

Fig.15a に圧力印加による PMDA/ODA 厚膜の吸光度 (O.D.):1.0 での CT 吸収帯のシフト幅を、Fig.15b に *s*-BPDA/PDA 厚膜および PMDA/DCHM 厚膜の吸光度:1.0 での LE 吸収帯のシフト幅をそれぞれ示す。3つの PI の吸収帯は 1 GPa までの圧力域で顕著にシフトし、それ以上の高压領域ではシフト幅が小さい。この圧力域は、PMDA/DCHM の WAXD 測定において秩序相の分子鎖間距離が顕著に減少した圧力域と一致する。ここで、大気圧下での X 線回折測定から、今回測定に用いた 3 種の PI はいずれも秩序相のほか自由体積分率の大きな非晶相を有す

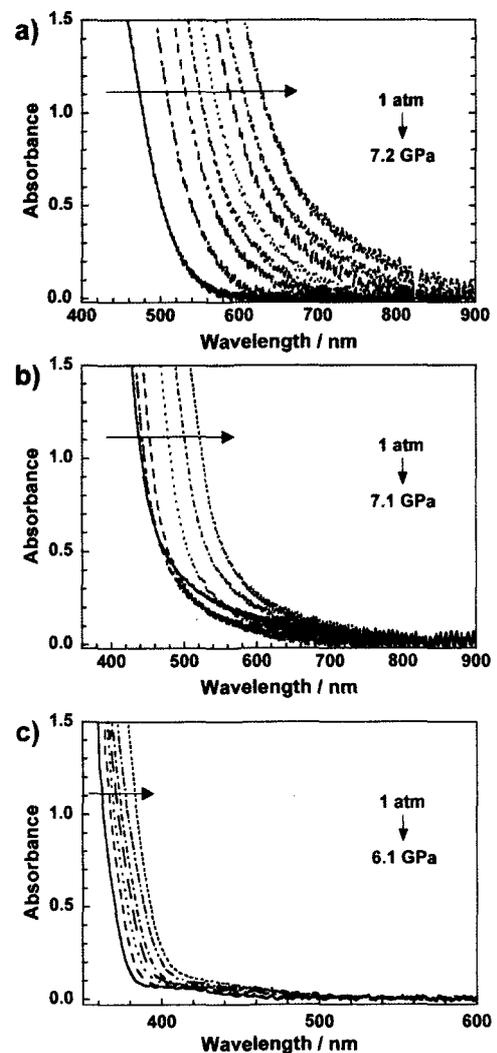


Fig.14 Variations in the optical absorption spectra for (a) *s*-BPDA/PDA, (b) PMDA/ODA, and (c) PMDA/DCHM PI films by applying pressure.

ることが示唆されている。Dlubek ら[27] による非晶性コポリマーの高圧下での PVT 測定から、非晶相の自由体積も圧力印加により優先的に圧縮されることが示されている。また、Covington ら[14,15] は、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネートの自由体積が 2 GPa までの圧力印加によりほぼ完全に消滅すると報告している。このことから、PI の吸収帯が 1 GPa までの圧力域で顕著にシフトしたのは、液晶類似の秩序相や非晶相に存在する自由体積が圧縮されることで分子鎖間距離が減少し、分子間 CT 相互作用や van der Waals 相互作用が大幅に増大したためと考えられる。ここで、*s*-BPDA/PDA と PMDA/DCHM の 1 GPa 付近におけるシフト幅の傾きの変化を比較すると、1 GPa 以上の高圧領域で圧力印加による *s*-BPDA/PDA のシフト幅が低圧領域の 60 %程度に減少するのに対し、PMDA/DCHM のシフト幅は低圧領域の 40 %程度へと大きく減少した。これは、高圧下での X 線回折測定で示されたように、*s*-BPDA/PDA の分子鎖の秩序性が PMDA/DCHM に比べて高く、大気圧下ですでに緻密な凝集状態を形成しており、圧力印加による分子鎖間距離変化が小さいためと考えられる。

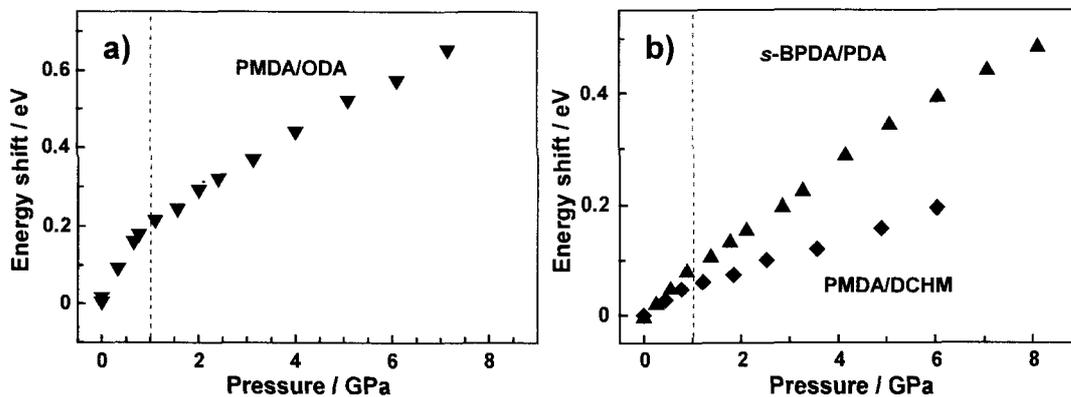


Fig.15 Pressure shifts of the optical absorption band at O.D.=1.0 for (a) CT absorption of PMDA/ODA and (b) LE absorption of *s*-BPDA/PDA and PMDA/DCHM films by applying pressure.

PMDA/DCHM 厚膜の大気圧下での光吸収スペクトルを基準とした差スペクトルの変化を Fig.16 に示す。圧力印加により、差スペクトルにおいて CT 吸収帯が存在すると予想される 440 nm 付近において吸光度がわずかに増大した。このピークの吸光度は 1 GPa までの圧力域で顕著に増大し、一方で 1 GPa 以上の高圧下では吸光度変化が緩やかとなった (Fig.16b)。注目すべきことに、圧力印加にともない“吸光度が大きく変化する圧力域”と“*d*(ch-pack)が大きく減少する圧力域”がよい一致を示すことから、高圧印加による光吸収帯の吸光度増大は、分子鎖間距離の減少による新たな分子間 CT 錯体の形成によるものと解釈できる。

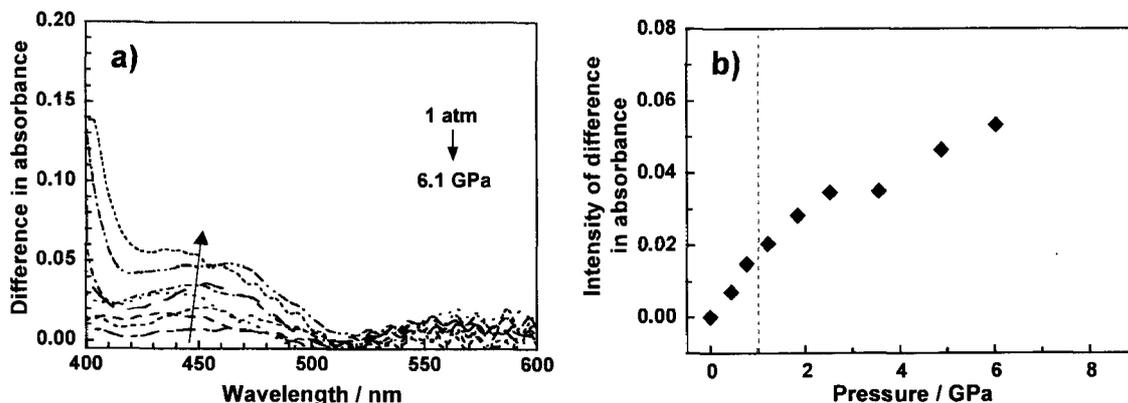


Fig.16 (a) Pressure dependence of absorption differential spectra for PMDA/DCHM film. (b) Pressure dependence of the intensity at 450 nm in differential spectra for PMDA/DCHM film.

4. まとめ

上記の検討から、PIの分子鎖の凝集状態と光吸収特性には直接的な相関があることが示された。得られた結論を以下にまとめる。

前半(2章)では、6種のPI薄膜を用い400 MPa(4000気圧)までの静水圧印加によるPI薄膜の光吸収・蛍光スペクトルの変化を解析して、PIのLE吸収帯では半値幅の増大を伴う長波長シフトが起こることを示した。また、CT吸収帯においては、圧力印加により吸光度が増加するPIと長波長シフトのみが起こるPIの2種類が存在することを示した。前者の変化が観測されるPIは分子間CT錯体を形成しやすく、後者の変化が観測されるPIは分子内CT性が強いと考えられる。また、分子鎖の凝集が疎なPIほど高压下で蛍光ピークが大きく長波長シフトすることを明らかにし、圧力印加による遷移エネルギーの変化量から、分子鎖の凝集状態の粗密を定性的に比較できることを見出した。

後半(3章)では、全芳香族PIである*s*-BPDA/PDA、PMDA/ODAと半芳香族PIであるPMDA/DCHMの透過X線回折パターンおよび光吸収スペクトルを8.2 GPa(8.2万気圧)までの超高压下で測定し、圧力印加によるPIの凝集状態変化と光吸収特性の関係性を検討した。X線回折パターン変化から、PI薄膜への圧力印加により分子軸方向の繰り返し単位長に比べて分子鎖間距離が大きく減少することが確認された。また、屈曲性の高い分子構造を持つPIに超高压を印加することで顕著なコンホメーション変化が誘起されることが示唆された。さらに、凝集状態が比較的疎なPIにおいて、1 GPa付近までの圧力域で分子鎖間距離が大幅に短縮し、そのため光学特性に顕著に変化が生じることが明らかとなった。

5. 謝辞

後半(3章)で述べた超高压下でのWAXD測定とその考察は、高輝度光科学研究センター(JASRI)の大型放射光施設(Spring-8)で得られた成果(課題番号:2008B1434,2009A1348,2009B1306)であり、施設利用をご紹介いただいた堀江一之先生(東京大学名誉教授,現JASRI産業利用推進室)と測定をご指導いただいた佐々木園氏(JASRI/Spring-8)に深謝いたします。

参考文献

- [1] 安藤慎治, "最新ポリイミド", **2002**, 株式会社エヌ・ティー・エス, 第1編 第5章.
- [2] Ishida, H.; Wellinghoff, S. T.; Baer, E.; Koenig, J. L. *Macromolecules*, **1980**, 13, 826.
- [3] Hasegawa, M.; Kochi, M.; Mita, I.; Yokota, R. *Eur Polym J* **1989**, 25, 349.
- [4] Hasegawa, M.; Mita, I.; Kochi, M.; Yokota, R. *J Polym Sci. Part C: Polym Lett* **1989**, 27, 263.
- [5] Hasegawa, M.; Horie, K.; *Prog, Polym Sci* **2001**, 26, 259.
- [6] Pottiger, M. T.; Coburn, J. C.; Edman, J. R. *J. Polym. Sci., Part B* **1994**, 32, 825-837.
- [7] Terui, Y.; Ando, S. *J. Polym. Sci., Part B* **2004**, 42, 2354-2366.
- [8] Ree, M.; Kim, K.; Woo, S. H.; Chang, H. *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 698-708.
- [9] Russell, T. P.; Toney, M. F. *Macromolecules* **1993**, 26, 2847-2859.
- [10] Saraf, R. F. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, 37, 1195-1209.
- [11] Wakita, J.; Jin, S.; Shin, T. J.; Ree, M.; Ando, S. *Macromolecules*, **2010**, 43, 1930-1941.
- [12] Erskine, D.; Yu, P. Y.; Freimanis, S. C. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **1988**, 26, 465-468.
- [13] Samuelsen, E. J.; Mirdalen, J.; Konestabo, O. R.; Hanfland, M.; Lorenzen, M. *Synthetic Metals* **1999**, 101, 98-99.
- [14] Emmons, E. D.; Kraus, R. G.; Duvvuri, S. S.; Thompson, J. S.; Covington, A. M. *J. Polym. Sci., Part B* **2007**, 45, 358-367.
- [15] Kraus, R. G.; Emmons, E. D.; Thompson, J. S.; Covington, A. M. *J. Polym. Sci., Part B* **2008**, 46, 734-742.
- [16] Emmons, E. D.; Velisavljevic, N.; Schoonover, J. R.; Dattelbaum, D. M. *Appl. Spectrosc.* **2008**, 62, 142-148.
- [17] Wakita, J.; Ando, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 8835-8846.
- [18] Offen, H.W. In *Organic Molecular Photophysics*; Birks, J. B., Eds.; Wiley-Interscience: London, **1973**; Vol. 1, p 103-151.
- [19] Wakita, J.; Sekino, H.; Sakai, K.; Urano, Y.; Ando, S. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 15212-15224.
- [20] Slonimskii, G. L.; Askadsii, A. A.; Kitaigotodskii, A. I. *Polym. Sci. USSR*, **1970**, A12, 556-577.
- [21] Terui, Y.; Ando, S. *J. Polym. Sci. B*, **2004**, 42, 2354-2366.
- [22] Mulliken, R.S.; Person, W.B. In *Molecular complexes, a lecture and reprint volume*; Wiley-Interscience: New York, **1969**; p.1-32.
- [23] Kazuhiro, T.; Junji, W.; Masaki, K.; Hiroyasu, M.; Shinji, A. *Macromolecules* **2010**, 43, 2115-2117.
- [24] Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D. *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 5377-5382.
- [25] Halmann, V. B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13668-13675.
- [26] Lee, S. A.; Yamashita, T.; Horie, K. *J. Polym. Sci. B*, **1998**, 36, 1433-1442.
- [27] Dlubek, G.; Wawryszczuk, J.; Pionteck, J.; Goworek, T.; Kaspar, H.; Lochhaas, K. H. *Macromolecules* **2005**, 38, 429-437.