

ポリイミドの着色機構に関する理論的研究

(三井化学(株) マテリアルサイエンス研究所¹、
三井化学(株) 新材料開発センター²)
○ 阿部孝俊¹、中野隆志¹、柿ヶ野武明¹、
山下渉²、福川健一²、岡崎真喜²、玉井正司²

1. 緒言

ポリイミドは高い耐熱性を有しており、その特性から回路基板材料などのエレクトロニクス部材に広く用いられている。さらに、ディスプレイや太陽電池などへの応用も検討されており、ポリイミドの可視光透過性が本質的に重要な物性となっている。

一般に芳香族酸無水物と芳香族ジアミンからなる全芳香族ポリイミドは黄色や褐色などの着色を示す。これはジアミン部分から酸無水物部分への分子内での電荷移動(CT)と、高分子鎖間の強い相互作用に起因した分子間でのCTによるものと考えられている[1]。そのような分子間相互作用を弱めるために、脂環構造の導入、嵩高い置換基の導入、メタ結合やエーテル結合の導入、フッ素原子の導入などの工夫がなされてきた。中でも脂環構造の導入は、ジアミンから酸無水物へのCTという電子励起の機構を変えることにより可視光の吸収を抑制することも期待できる。

一方、理論的に電子励起状態を扱う手法として、時間依存密度汎関数法(TDDFT)は精度と時間のバランスから考えて非常に効果的である。しかし、一般にTDDFTはCT型励起状態の記述が良くないことが知られており、ポリイミドの可視光吸収に適用するのは困難である。近年開発された長距離相互作用補正TDDFT(LC-TDDFT)[2]はそのような従来のTDDFTの欠点を克服した有力な手法であり、ポリイミドの可視光吸収にも適用可能であることが期待できる。

本研究ではポリイミドの着色(可視光吸収)について理論的な解析結果と実験結果との比較を行い、その着色機構について考察する。

2. 方法

理論的に吸収スペクトルを求めることによりポリイミドの着色の評価を行う。波長 λ の光の透過率 $T(\lambda)$ は Lambert-Beer 則より、

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\ln 10 \cdot \varepsilon(\lambda)Cx)$$

と表される。ここで $\varepsilon(\lambda)$ はモル吸光係数、 C は濃度、 x は厚さである。 $\varepsilon(\lambda)$ を電子状態計算により求めて理論的な吸収スペクトルの予測を行う。

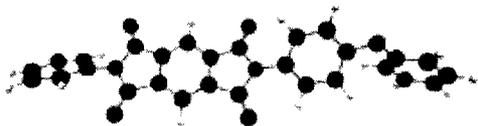
対象とするポリイミドは全芳香族ポリイミド(PI-I:PMMA-4,4'-ODA)とジアミン部に脂環構造を有する半脂環ポリイミド(PI-II:PMMA-NBDA)である。これらのポリイミドについて、単分子モデル(図1)により分子内電子励起による着色の評価を行う。次にこれらが相互作用している二分子モデル(図2)により分子間相互作用の影響を評価し、 $\varepsilon(\lambda)$ を二つの相互作用点 i, j 間の距離 r_{ij} の関数 $\varepsilon(\lambda, r_{ij})$ として表す。

さらに分子動力学法(MD)により凝集構造(図3)の解析を行い、相互作用点間距離の動径分布関数(RDF)を求める。任意の二体関数 $a(r_{ij})$ のアンサンブル平均が以下のように表される[3]ことを利用して、

$$\langle A \rangle = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} a(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} N \rho \int a(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

凝集状態の分子吸光係数 $\epsilon(\lambda)$ を求め、ポリイミドの着色における分子内、分子間の相互作用の影響を評価する。

PI-I(PMDA-ODA)



PI-II(PMDA-NBDA)



図1 ポリイミド単分子モデル

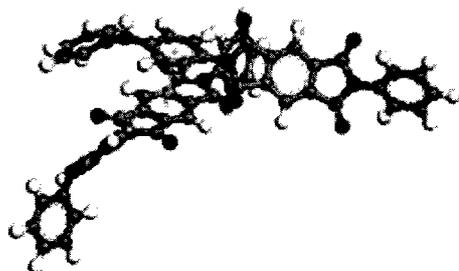


図2 ポリイミド二分子モデル

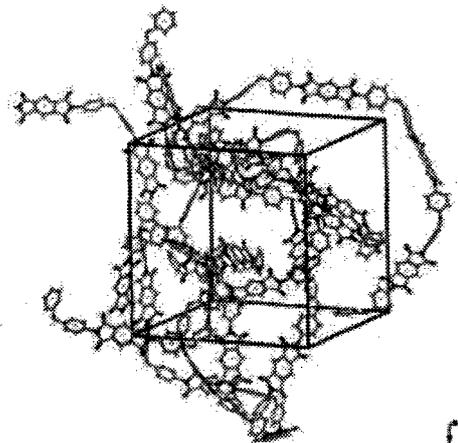


図3 ポリイミド凝集構造モデル

3. 結果及び考察

3-1. 分子内電子励起の影響

単分子モデルを用いて得られたスペクトルを図4に示す。PI-Iでは実験結果に比べると計算結果の透明性が高く、分子内励起以外の着色の原因が示唆されている。また、吸収に寄与の大きい励起は、PI-Iではジアミンから酸無水物へのCT型励起で、PI-IIでは酸無水物内の π - π^* 励起であることがわかる(図5)。

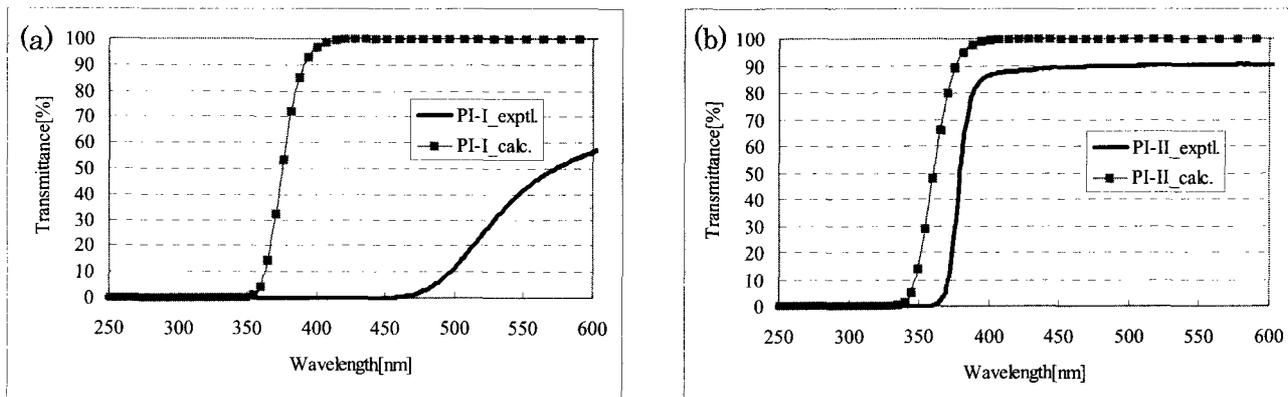


図4 単分子モデルによる吸収スペクトル

(a) PI-I、(b) PI-II

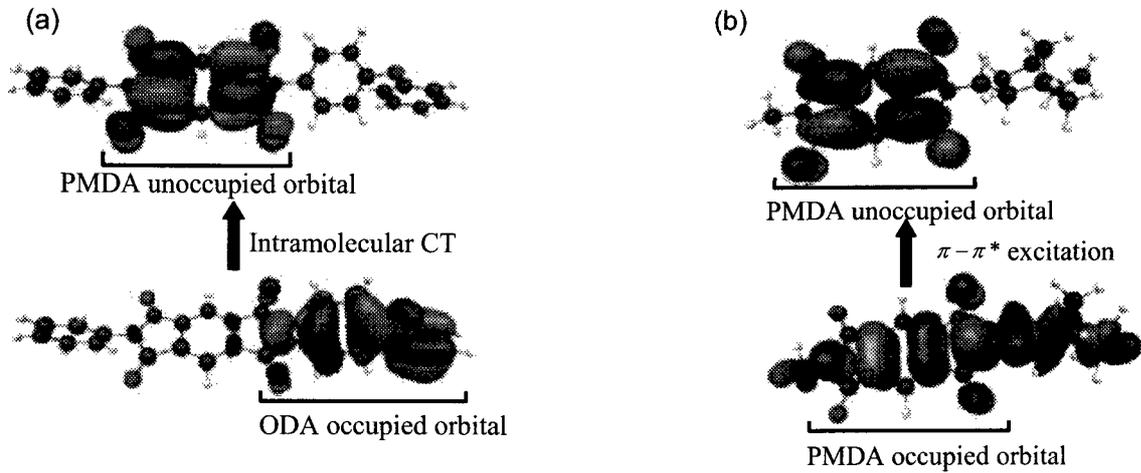


図5 各ポリイミドの主要な電子励起状態
(a) PI-I:分子内 CT、(b) PI-II:分子内 $\pi-\pi^*$ 励起

3-2. 分子間相互作用の影響

二分子モデルを用いて各相互作用点 (PI-I : PMDA-ODA、PMDA-PMDA、ODA-ODA、PI-II : PMDA-PMDA) 間の距離を変えてスペクトルを求めた (図 6)。PI-I では、PMDA-ODA 間距離が近づくにつれ、分子間 CT による着色が強くなる。また、PMDA-PMDA 相互作用により、酸無水物の LUMO が影響を受け、分子内 CT による着色が強くなる。

一方、PI-II の方も PMDA-PMDA 相互作用により酸無水物部分の HOMO 及び LUMO が影響を受け、 $\pi-\pi^*$ 遷移による着色が強くなる (図 7)。

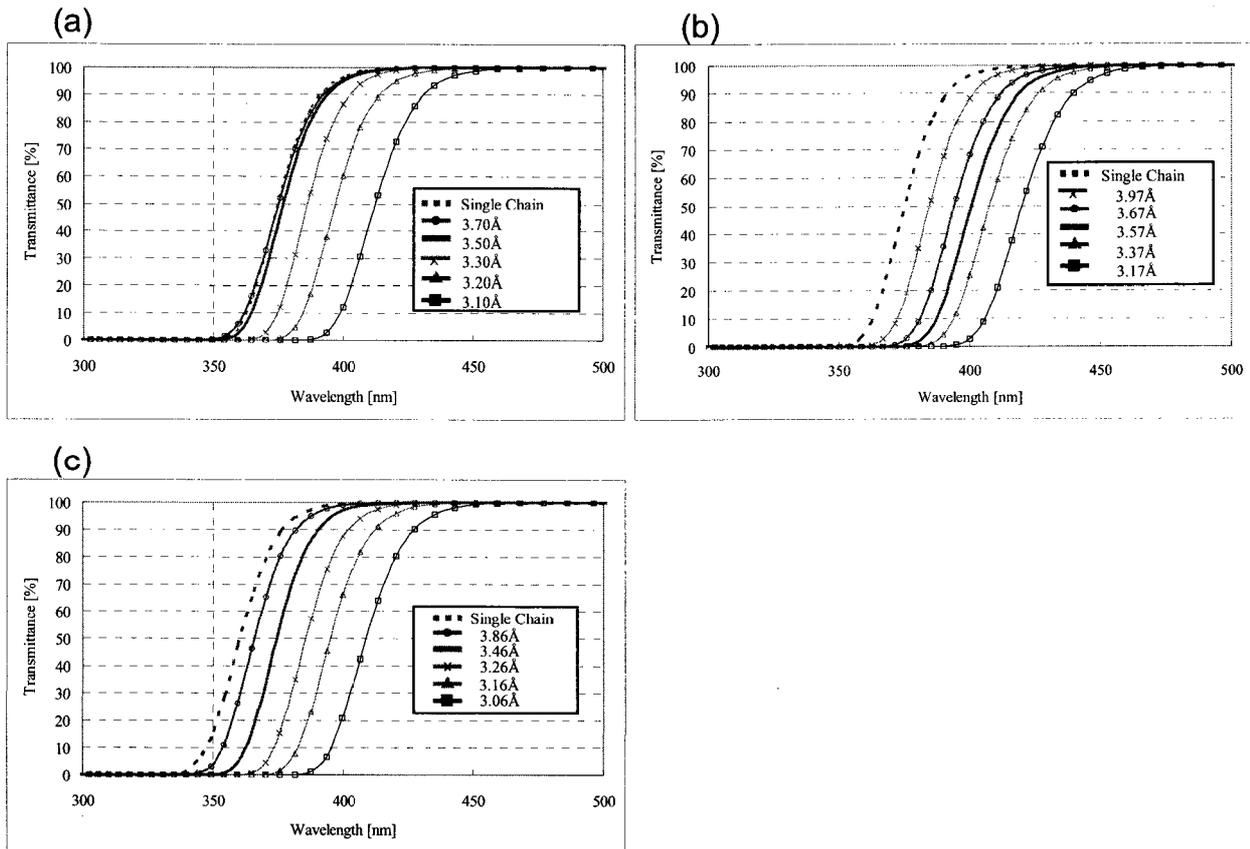


図6 二分子モデルによる吸収スペクトル

(a) PI-I: PMDA-ODA 相互作用、(b) PI-I: PMDA-PMDA 相互作用、(c) PI-II: PMDA-PMDA 相互作用

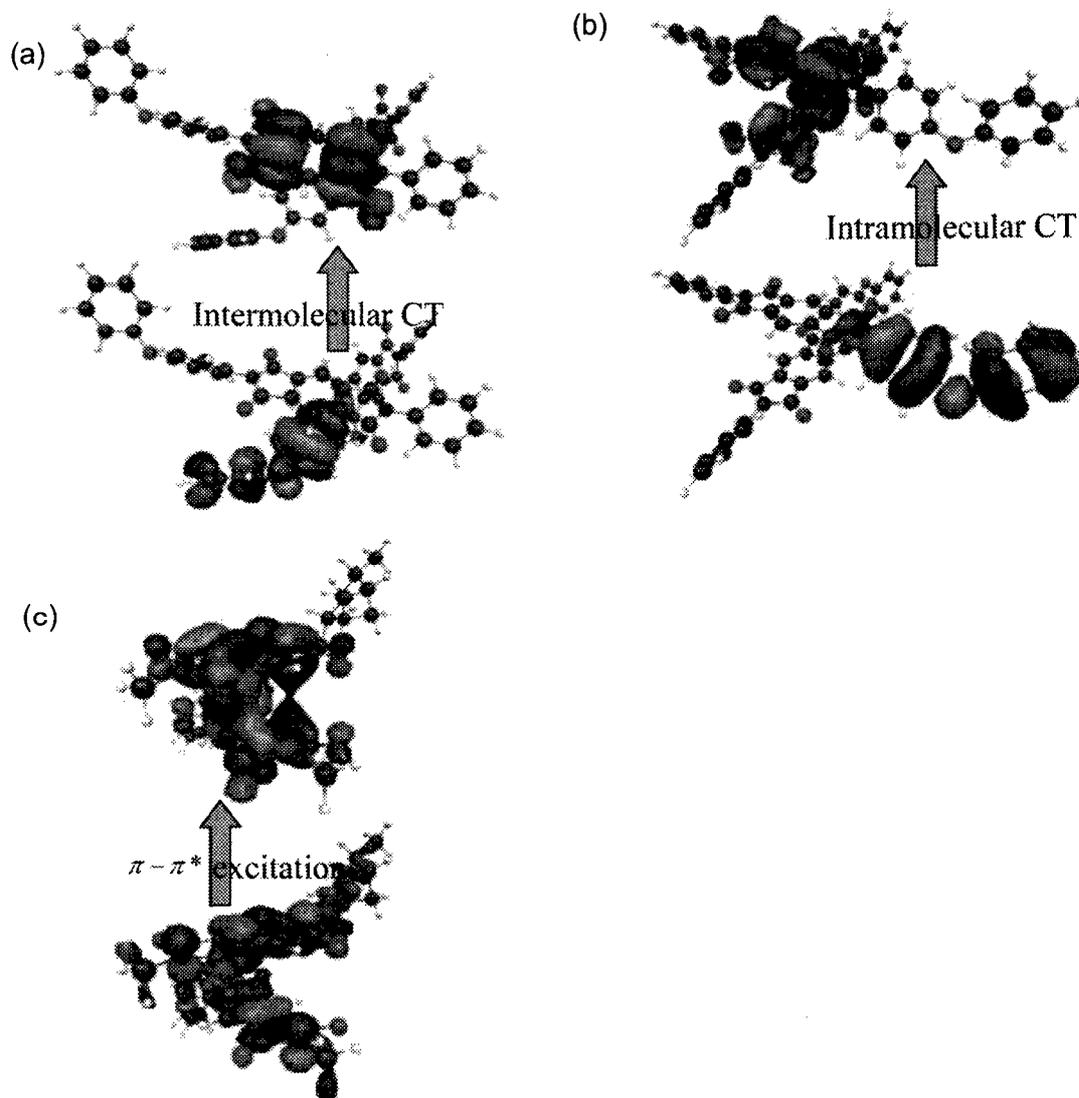


図7 吸収に寄与の大きい電子励起状態の
二分子モデルの分子軌道による解析

(a) PI-I: PMDA-ODA 相互作用、(b) PI-I: PMDA-PMDA 相互作用、(c) PI-II: PMDA-PMDA 相互作用

3-3. 凝集状態の評価

MD により各ポリイミドの凝集構造を求め、各相互作用点間の距離情報を RDF により解析した。3-2 で得た $\epsilon(\lambda, r_{ij})$ と RDF から分子間相互作用の影響を含めたスペクトル図を求めた (図 8)。

PI-I では PMDA-ODA、PMDA-PMDA、ODA-ODA の分子間相互作用により長波長化していることがわかる。

PI-II でも PMDA-PMDA 相互作用により若干長波長化する。

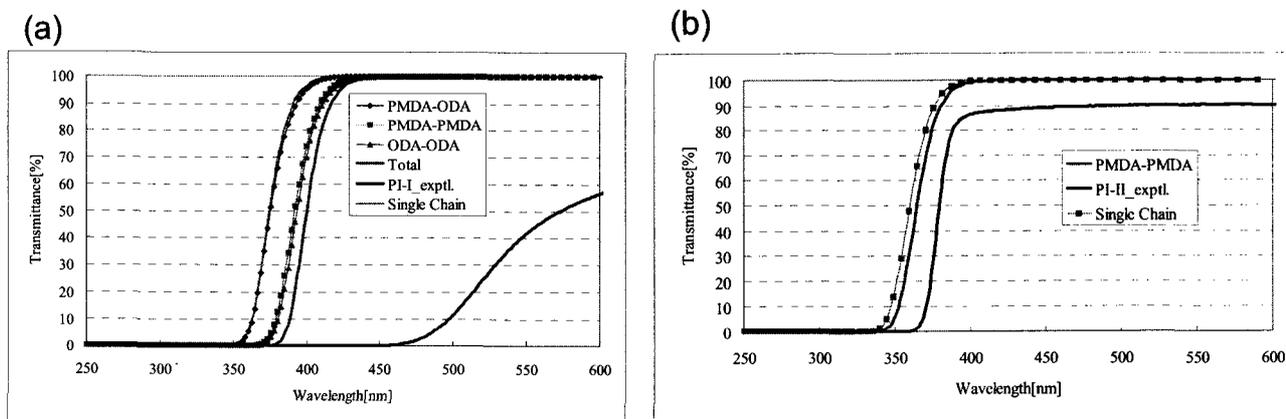


図 8 分子間相互作用の影響を含めた吸収スペクトル (a) PI-I、(b) PI-II

4. 結論

LC-TDDFT と MD の結果を組み合わせることにより、分子内電子励起とともに分子間相互作用の影響を考慮して、ポリイミドの着色を理論的に予測できた。その結果、従来考えられていた分子内 CT と分子間 CT の影響を確認することができた。さらに、分子間相互作用により分子内電子励起が影響を受けて、スペクトルの長波長化が起こるという従来とは異なる機構を明らかにした。

参考文献

- [1] Hasegawa, M.; Horie, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 259.
- [2] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K.; *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425.
- [3] Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, Oxford, 1987.