

超高压印加によるポリイミド薄膜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]ポリイミド(PI)における電荷移動(CT)相互作用と分子鎖の凝集状態の解明を目的として、様々な化学構造を有するPIに超高压(1~9万気圧)を印加し光吸収スペクトルの変化を調べた。ピロメリット酸二無水物(PMDA)と *p*-オキシジアニリン(ODA)からなるポリイミドでは、加圧によってCT性吸収帯の吸光度が可逆的に増減した。また、酸無水物に1,4-ジフルオロピロメリット酸二無水物(P2FDA)と1,4-ジトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物(P6FDA)をそれぞれ用い、ジアミンに2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(DMDB)を用いたPIでは、加圧後に残留吸収帯(ヒステリシス)が観察された。これらの変化にはCT錯体が関与していると考えられる。また、酸無水物にP2FDA、ジアミンに4,4'-ジアミノジシクロメタン(DCHM)を用いたポリイミドでは500 nm付近に特異な吸収帯が存在するが、加圧実験の結果から、この吸収帯はP2FDA部位がスタックしたdimer由来であり、パッキングの違いを反映して2つの吸収帯成分からなることが明らかになった。

[緒言]PIの分子構造は、電子受容体として働く酸無水物部分と電子供与体として働くアミン部分が交互に繰り返される構造を有するため、PIには電荷移動(CT)相互作用が存在することが知られている[1]。このCT相互作用はPIの屈折率、光吸収特性、蛍光発光特性などの様々な光物性に大きな影響を与える。さらに、CT相互作用は分子間においても働くため、PIの凝集状態が変化すればCT相互作用も大きく変化し、結果としてPIの光物性が大きく変化すると予想される。従って、PIのCT相互作用と分子鎖の凝集状態の関係について調べることは重要である。

PIの凝集状態とCTの関係については過去にも報告されている。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、紫外域に存在する局所励起(LE)吸収帯の長波長シフトと吸収端付近に存在するCT吸収帯の吸光度の増大のどちらでも説明できるため、これを分子間CT形成の明確とすることには疑問が残る。

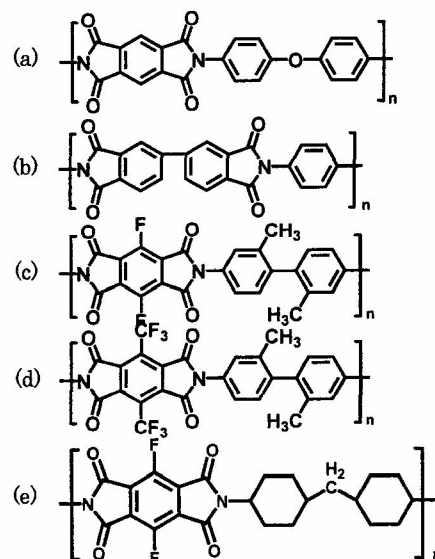


Fig.1 Molecular structures of (a) PMDA/ODA, (b) *s*-BPDA/PDA, (c) P2FDA/DMDB, (d) P6FDA/DMDB and (e) P2FDADCHM.

本研究では、様々な化学構造を有するPIに対して、約1~10 GPaの範囲の超高压を印加し、光吸収スペクトルの変化を観察した。得られた結果から、PIの構造の違いが起こす分子間の凝集能の違いと分子間相互作用の程度について考察した。

[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溶液を直径3インチ、厚さ3mmの溶融石英基板上にスピコートした後、窒素気流下、350°C×90分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、基板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(株)シンテック製のダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、圧力媒体にはシリコンオイル(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[3]を用い、ルビー蛍光は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。

[結果と考察]

(1) PMDA/ODA, *s*-BPDA/PDA

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Figs.3, Fig.4にそれぞれ示す。PMDA/ODAの光吸収スペクトルは加圧によっても形状がほとんど変化せず長波長へシフトする。また、差スペクトルにおいて、λ = 400~500 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錯体由来[4]に帰属されていることから、吸光度の増大は圧力印加により基底状態でCT状態を形成する分子数が増加したことを示している。つまり、加圧によって分子間距離の減少が起こり、分子間でCT錯体を形成しやすくなったと考えられる。

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長波

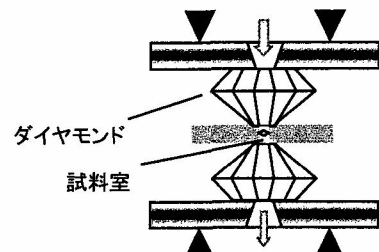


Fig.2 Schematic illustration For diamond anvil cell

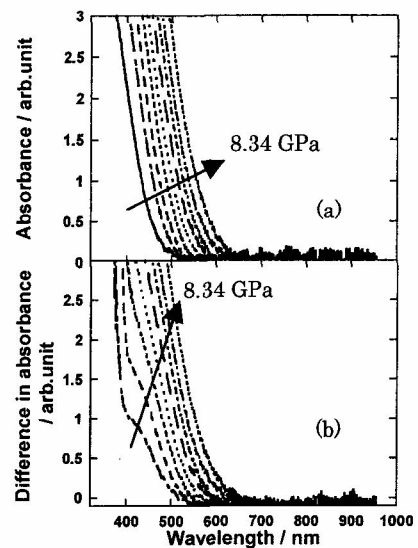


Fig.3 Pressure dependence of (a) absorption spectra and (b) difference in spectra of PMDA/ODA

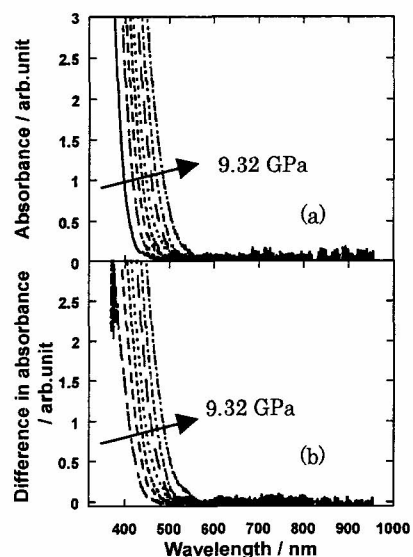


Fig.4 Pressure dependence of (a) absorption spectra and (b) difference in spectra of *s*-BPDA/PDA.

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。これは、*s*-BPDA/PDA では分子間 CT に比べて分子内 CT が優勢であるため、圧力印加によっても分子間凝集の効果が CT 性吸収帯に現れなかったためと考えられる。

(2)P2FDA/DMDB、P6FDA/DMDB

P2FDA/DMDB の光吸収スペクトルの圧力依存性を Fig.5 に示す。P2FDA/DMDB では約 8.5 GPa まで一度加圧すると 600 nm~700 nm 付近に吸光度の増大のような変化が観察された。さらに、減圧して再び大気圧に戻すと光吸収スペクトルは元の形状に戻らず、 $\lambda = 657$ nm に吸収の肩が残存した。この吸収帯は基底状態の CT 錯体を励起する波長に対応することから、圧力印加に伴って分子間距離が減少することにより、分子間 CT 錯体を形成する分子数が増加し、減圧後も分子間での相互作用が比較的に強いため、高圧下で形成された一部の CT 錯体はその状態を保持したため、光吸収スペクトルに非可逆的な変化（ヒステリシス）が現れたと考えられる。

P6FDA/DMDB の光吸収スペクトルの圧力依存性を Fig.6 に示す。P6FDA/DMDB においても加圧後に減圧すると $\lambda = 700 \sim 800$ nm 付近に吸収ピークが残存した。この吸収ピークは加圧前の大気圧下の吸収スペクトルでは観察されていない。P6FDA/DMDB は主鎖に 2 つの $-CF_3$ 基が直接結合していることから分子間の立体障害が大きく、大気圧下では分子間 CT 状態を形成しにくいと考えられる。しかし、P2FDA/DMDB と同様、圧力印加に伴って分子間 CT 錯体が形成され、減圧後も CT 状態が保持されたと考えられる。

P6FDA/DMDB は PMDA/ODA などと比べると 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。P6FDA/DMDB で新たに出現した吸収ピークは、P2FDA/DMDB の残留吸収帯に比べて約 100 nm 程長波長側に位置している。密度汎関数法計算から算出した酸無水物の電子親和力[5]を比較すると、P6FDA の電子親和力(E_a 2.57 eV)は P2FDA の E_a (2.48 eV)よりもかなり大きい。従って、両者の残留吸収帯の位置関係は酸無水物の電子親和力の大きさ、すなわち CT 吸収帯の遷移エネルギーの差を反映していると考えられる。さらに、光吸収スペクトルは加圧により約 190 nm 程長波長シフトしており、このシフト幅は P2FDA/DMDB の時よりも約

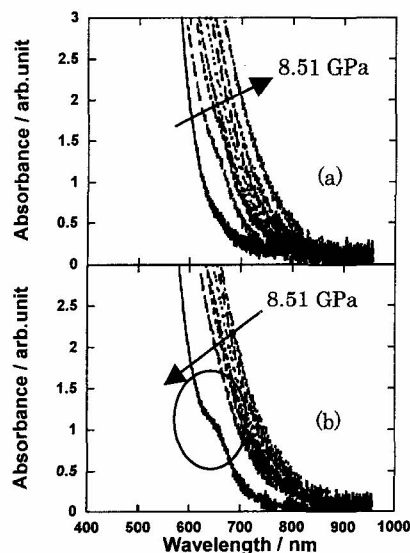


Fig.5 Pressure dependence of absorption spectra during (a) pressurization and (b) depressurization of P2FDA/DMDB.

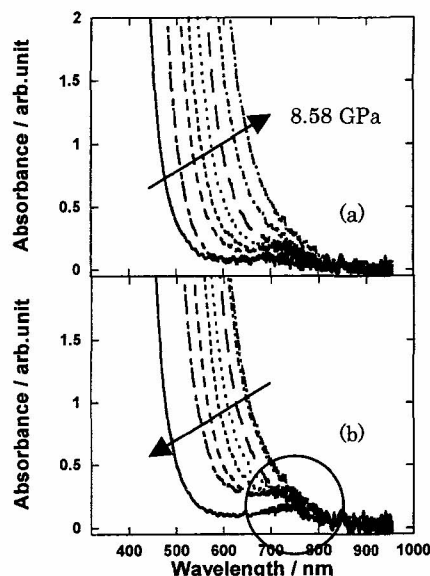


Fig.6 Pressure dependence of absorption spectra during (a) pressurization and (b) depressurization of P6FDA/DMDB

65 nm 程大きい。これは、P6FDA/DMDB が相対的にかさ高い分子構造をしており、大気圧下ではあまり密に凝集していないため、加圧による凝集効果が大きく出現したと考えられる。

(3)P2FDA/DCHM

P2FDA/DCHM 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 に示す。

350°Cでイミド化した P2FDA/DCHM は、約 460 nm に吸収ピークを示し約 510 nm には吸収の肩が存在する。圧力を約 6 GPa まで印加すると、吸収ピークは約 15 nm 長波長シフトし、差スペクトルにおいては長波長(550 nm)に現れる光吸収成分の増大として観測される。この過程では、準安定状態に固定化されていた P2FDA 同士の分子間凝集(パッキング)が、加圧によって安定なパッキング状態へ変化している可能性がある。一方、圧力が約 7 GPa に至ると急激な吸光度の増大が観測され、差スペクトルでは短波長側(490 nm 付近)に新たなピークが出現している。これは 7 GPa 以上において分子間距離がさらに減少した結果、P2FDA 同士の 2 量体(dimer)形成が促進されたためと考えられる。

この過程では、準安定状態に固定化されていた P2FDA 同士の分子間凝集(パッキング)が、加圧によって安定なパッキング状態へ変化している可能性がある。一方、圧力が約 7 GPa に至ると急激な吸光度の増大が観測され、差スペクトルでは短波長側(490 nm 付近)に新たなピークが出現している。これは 7 GPa 以上において分子間距離がさらに減少した結果、P2FDA 同士の 2 量体(dimer)形成が促進されたためと考えられる。

[結論] 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 ($\lambda = 400$ 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 ($\lambda = 460$ nm) [6]の吸光度に変化は見られなかった。これは、*s*-BPDA/PDA では分子内 CT が優勢であるため、加圧しても CT 性吸収帯で吸光度の増大が起こらなかったためと考えられる。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 性が強いいためその状態が不可逆な変化として残存したためと考えられる。P2FDA/DCHM 薄膜では、7 GPa 以上で急激な吸光度の増大が観測されたが、これは、P2FDA 同士の新たな dimer 形成が進んだためと考えられる。

[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] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

[4] H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Bear, J. L. Koeing, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).

[5] S. Azami, S. Ando. *Polym. Prep. Japan*, 2006:**55**;1334

[6] M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Letts.*, **27**, 263 (1989).

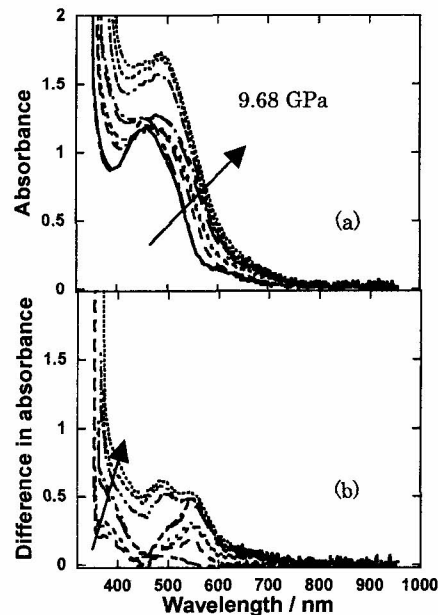


Fig.7 Pressure dependence of (a) absorption spectra and (b) difference in spectra of P2FDA/DCHM.