

屈曲構造導入による高蛍光性ポリイミドの蛍光特性への効果

東工大院理工 ○蔵谷 理佳・安藤 慎治

【要旨】

高い蛍光性を示す半脂環式ポリイミドである BPDA/DCHM は、ガラス転移温度を超える高温での熱イミド化により分子鎖が秩序相を形成することで凝集状態が稠密化し、その結果として蛍光量子収率が大きく低下する。本研究では、分子鎖の密な凝集を抑制し蛍光特性を向上させることを目的として、高蛍光性ポリイミドと屈曲構造を有するモノマーであるシクロヘキサンジアミンの構造異性体 (1,2-CHDA、1,3-CHDA、1,4-CHDA) との共重合体を作製し、それらの分子鎖凝集状態と光学特性について検討を行った。屈折率測定・広角 X 線回折測定・励起蛍光スペクトル・蛍光量子収率測定から、高温でのイミド化条件において、屈曲構造を有する各共重合体は従来の蛍光性ポリイミドに比べて分子鎖の凝集状態が疎であり、より高い蛍光量子収率を示すことが明らかとなった。

1. 緒言

ポリイミド(PI) は耐熱性・機械的強度・耐薬品性などに優れており、機械産業、電気電子産業、宇宙産業などの様々な産業分野で利用されている。われわれの研究室では、PI の優れた特性に新たな光学特性として蛍光特性を付与することで耐熱性の新規光学材料の開発を行っている。Wakita らはビフェニルテトラカルボン酸二無水物と脂肪族ジアミンから成る青色蛍光性 PI (BPDC) をガラス転移温度 (T_g) 以上で熱イミド化すると、分子鎖が秩序相を形成し、分子鎖の凝集が密になるため屈折率が上昇すること[1]、また高蛍光性 PI の吸光度や蛍光量子収率が分子鎖の凝集状態に強く依存することを報告している[2,3]。本研究では、PI 分子鎖の凝集を抑制し、蛍光特性を向上させることを目的として、高蛍光性 PI である BPDC 及び BPCH と屈曲構造を有するモノマーであるシクロヘキサンジアミンの構造異性体 (1,2-CHDA、1,3-CHDA、1,4-CHDA) との共重合体を調製し、それらの光学特性と分子鎖凝集状態の関係について検討した。

2. 実験

本研究では、屈曲構造を有する PI として BPDC と 1,3-CHDA または 1,4-CHDA との共重合体 (BPDC-3CH, BPDC-4CH) 及び BPCH と 1,2-CHDA または 1,3-CHDA との共重合体 (BPCH-2CH, BPCH-3CH) を合成した。その構造式を Fig. 1 に示す。主成分 (BPDC もしくは BPCH) と屈曲成分の共重合比 (モル比) は 1:9 とした。

PI 薄膜は、前駆体であるポリアミド酸シリルエステル溶液を調製し、Si 基板もしくは石英基板にスピンコートした後、 N_2 雰囲気下で熱イミド化を行い、無色透明の薄膜を得た。イミド化温度(T_i) は 250°C, 280°C, 300°C とした。PI 薄膜の蛍光量子収率測定は積分球 (浜松ホトニクス C9920) と分光検出器 (同 C7473) を用い、屈折率測定はプリ

ズムカプラー(Metricon PC-2010, 波長 633, 845, 1324, 1558 nm) を用いた。高圧印加にはシン・コーポレーション製高圧ハンドポンプを用い、常圧 (0 MPa) から高圧下 (400 MPa) において試料の蛍光スペクトルを測定した。温度可変広角 X 線回折は放射光施設(SPring-8, BL40B2)のビームラインにホットステージを組み込み、50 ~ 330 °C で行った。

3. 結果と考察

$T_i = 250^\circ\text{C}$, 300°C で熱イミド化した BPDC-PIs (BPDC, BPDC-3CH, BPDC-4CH) の励起蛍光スペクトルを Fig.2 及び Fig. 3 に示す。 $T_i = 250^\circ\text{C}$ の BPDC では 400 nm 付近に鋭い蛍光ピークが観測されたのに対し、 $T_i = 300^\circ\text{C}$ の BPDC では 400 nm の蛍光ピークに加えて 450 ~ 600 nm 付近に新たな蛍光成分が観測された。これは高温での熱イミド化により、分子鎖が密に凝集して形成された分子間 CT 錯体由来の蛍光と考えられる。共重合体である BPDC-3CH, BPDC-4CH では分子鎖凝集由来の蛍光成分が観測されないことから、 $T_i = 300^\circ\text{C}$ において共重合体は BPDC に比べて分子鎖の凝集が疎な状態にあると考えられる。また、BPDC-PIs の蛍光量子収率を Fig.4 に示す。BPDC の蛍光量子収率は $T_i = 250^\circ\text{C}$ に比べて $T_i = 300^\circ\text{C}$ では約 0.50 倍に低下した。一方、注目すべきことに、共重合体では高温での熱イミド化による蛍光量子収率の低下は観測されなかった。

BPDC-PIs の分子鎖凝集状態について検討するため、屈折率測定の結果から、Lorentz-Lorenz 式 (2.1)を用いてパッキング係数(K_p)を算出した[4]。その結果を Fig. 5 に示す。 K_p は式(2.2)で定義され、分子鎖の凝集状態を表現する。

$$\frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot K_p \cdot \frac{\alpha_{av}}{V_{vdw}} \quad (2.1)$$

$$K_p = \frac{V_{vdw}}{V_{int}} \quad (2.2)$$

ここで、 n_{av} は無限波長における平均屈折率、 α_{av} は平均分極率、 V_{vdw} は高分子の繰り返し単位のファンデルワ

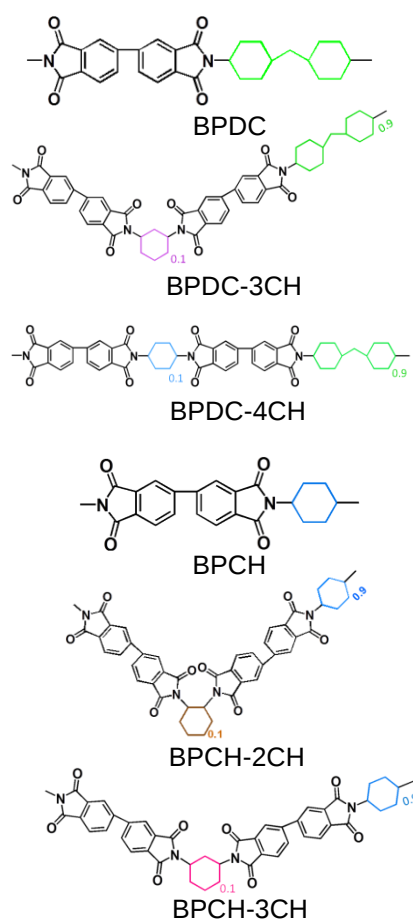


Fig.1 Molecular structures of PI

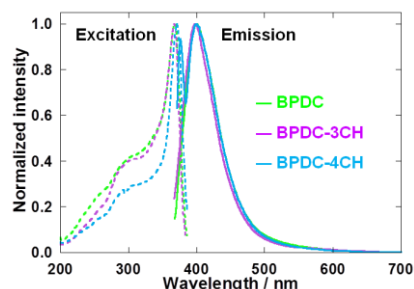


Fig.2 Fluorescence spectra of BPDC-PIs imidized at 250 °C.

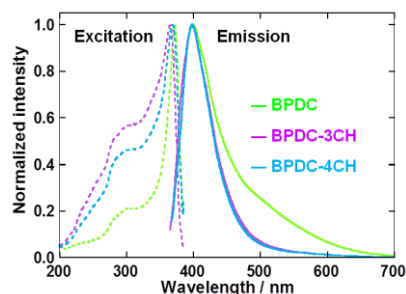


Fig.3 Fluorescence spectra of BPDC-PIs imidized at 300 °C.

ールス体積である。 n_{av} は屈折率の実測値、 α_{av} 及び V_{vdw} は量子化学計算により算出した。 V_{int} は繰り返し単位の占有体積であり、 V_{vdw} に分子間の空隙すなわち自由体積を加えたものであることから、 K_p が大きいほど薄膜内の自由体積分率が低いことを示している。Fig. 5 より、低温でイミド化した場合 ($T_i = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) には共重合体はBPDC に比べて K_p が大きく、自由体積の分率が低い。これは、BPDC のジアミンである DCHM がシクロヘキシル環を二つ有しているのに対し、屈曲構造である1,3-CHDA 及び1,4-CHDA はシクロヘキシル環を一つしか有していないため、共重合により分子鎖の芳香環の割合が増え、分子鎖間の相互作用が大きくなったことに起因する。一方、高温でイミド化した場合($T_i = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) には、共重合体はBPDC に比べて K_p が小さく自由体積分率が高い。これについては後述する。

BPDC 薄膜の分子鎖凝集状態は、おもに“非晶相”と高分子液晶類似の“秩序相”で構成される。温度可変広角 X 線回折の結果から算出した熱イミド化過程での BPDC-PIs の秩序相における分子鎖間隔 $d(\text{Ch-pack})$ と、イミド環又は芳香環同士の π - π スタッキング $d(\pi\text{-stack})$ の変化を Fig. 6 に示す。また、 $T_i = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した BPDC-PIs 薄膜について高圧下蛍光測定で得られた遷移エネルギーの圧力依存性を Fig. 7 に示す。Fig. 6 より、共重合体は屈曲構造を有するにも関わらず BPDC と比較して秩序相内の分子間距離が小さい。この結果は、秩序相内において屈曲構造の導入により分子鎖間の相互作用が増大することを示唆している。一方、Fig. 7 より共重合体では BPDC に比べて遷移エネルギーの変化が大きい。このことから、共重合体は BPDC に比べて薄膜内の自由体積分率が大きいことが示された。これは Fig. 5 の K_p の結果とも一致する。これらの結果から、薄膜内の自由体積分率の増大は分子鎖凝集状態の非晶相分率の増大に起因していると考えられる。

以上の結果から、高温イミド化過程における秩序構造の形成が BPDC への屈曲構造の導入により抑制され、薄膜内の非晶相の割合が増大するために蛍光特性が向上したと推定される。

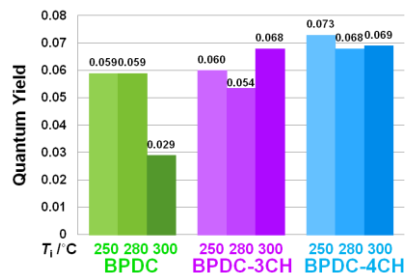


Fig.4 Fluorescence quantum yields of BPDC-PIs.

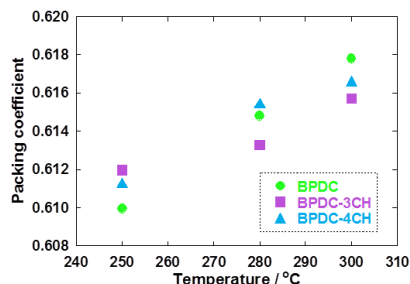


Fig.5 Packing coefficient of BPDC-PIs.

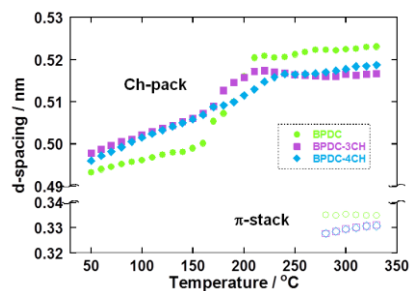


Fig.6 Variations in $d(\text{Ch-pack})$ and $d(\pi\text{-stack})$ of BPDC-PIs film in the imidization process.

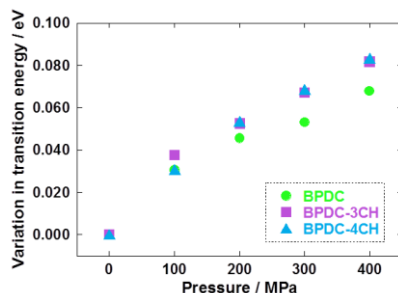


Fig.7 Pressure-induced variations in transition energy of emission band of BPDC-PIs.

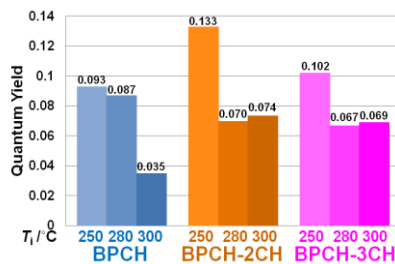


Fig.8 Fluorescence quantum yields of BPCH-PIs.

続いて、BPCH-PIs (BPCH, BPCH-2CH, BPCH-3CH) の蛍光量子収率を Fig. 8 に示す。BPCH の $T_i = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の試料は $T_i = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ の試料に比べて蛍光量子収率が約 0.30 倍に低下した。一方、共重合体である BPCH-2CH, BPCH-3CH は、 $T_i = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ にかけて蛍光量子収率は低下したものの、BPCH に比べて高い蛍光量子収率を示した。

熱イミド化過程での BPCH-PIs の $d(\text{Ch-pack})$ と $d(\pi\text{-stack})$ の変化を Fig. 9 に示す。また、 $T_i = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作製した BPCH-PIs の遷移エネルギーの圧力依存性を Fig. 10 に示す。Fig. 9 より、 T_g 以上の温度域において共重合体は BPCH と比較して秩序相内での分子鎖間距離は小さい。しかし、BPCH-3CH の $d(\pi\text{-stack})$ は BPCH, BPCH-2CH に比べ大きな値を示しており、秩序相内で最も秩序化が進んだ部分においては密な凝集が抑制されていると考えられる。また、Fig. 10 より共重合体は BPCH に比べ遷移エネルギーの変化が大きいことから、共重合体の方が薄膜内の自由体積分率が大きいことが示された。これらの結果から、BPCH-PIs においても BPDC-PIs と同様、屈曲構造の導入により非晶相の分率が増大すると考えられる。

以上の結果から、BPCH への屈曲構造の導入により秩序構造の形成が抑制され、薄膜内の非晶相の分率が増大する。さらに、BPCH-3CH では秩序相内における稠密な凝集構造の形成を阻害するために蛍光特性が向上したと考えられる。

4. まとめ

高蛍光性ポリイミドに“屈曲構造”を有するジアミン成分を共重合させることで、薄膜内の自由体積分率が増大し、高温での熱処理においても蛍光の量子収率が維持された。このことから、高蛍光性ポリイミドへの屈曲構造の導入が分子鎖の秩序構造の形成を阻害し、分子鎖間エネルギー移動を抑制するのに効果的であることが示された。このような屈曲構造の導入による分子鎖凝集状態の制御は、光物性制御の簡易かつ効果的な手法として有効性が高く、広範な検討が期待される。

5. 参考文献

- [1] J. Wakita, S. Jin, T. J. Shin, M. Ree, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 1930 (2010).
- [2] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).
- [4] G. Slonimskii, A. Askadskii, A. Kitaigorodskii, *Polym. Sci. USSR*, **12**, 556 (1970).

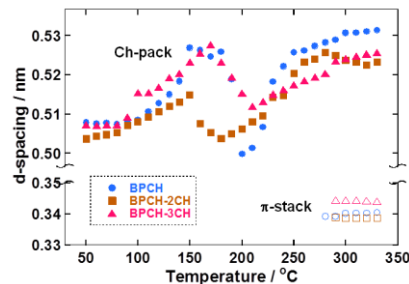


Fig.9 Variations in $d(\text{Ch-pack})$ and $d(\pi\text{-stack})$ of BPCH-PIs film in the imidization process.

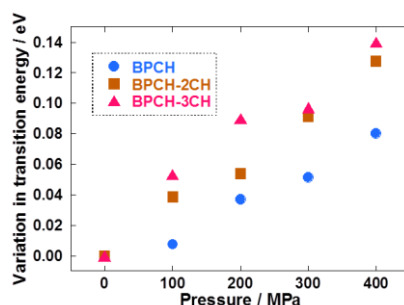


Fig.10 Pressure-induced variations in transition energy of emission band of BPCH-PIs.