

室温燐光を示す高透明性ポリイミド薄膜の開発

東工大院理工 ○鹿末 健太・安藤 慎治

[要 旨]

高い透明性を有し，Stokes shift が大きくかつ室温での燐光発光（室温燐光）を示すポリイミド薄膜を得るために，ビフェニル酸二無水物部に臭素原子を導入した新規半芳香族ポリイミド (DBrBP-PI) を合成し，その薄膜試料の発光特性の解明を試みた。220 °C で製膜した DBrBP-PI 薄膜は，凝集体由来の可視域の吸収が観測されず，高い透明性を示すとともに 320 nm の紫外線励起により 516 nm に Stokes shift の極めて大きな緑色の室温燐光 ($\nu=11,870\text{ cm}^{-1}$) を示した。また，この燐光は製膜温度（イミド化温度），測定温度，酸素濃度に強く影響を受けることが明らかとなった。

1. 緒 言

われわれは，優れた耐熱性や機械特性を有するポリイミド (PI) に新たな光機能性として蛍光特性を付与した高蛍光性 PI の開発を行っており，現在までに従来の PI 群に比べ蛍光量子収率を飛躍的に向上させた PI 群を報告してきた^[1-4]。蛍光性 PI は高い耐環境性を有する波長変換膜として太陽電池や農業用途への応用が期待されるが，従来の蛍光性 PI は Stokes shift が大きくないため実用性にはやや問題がある。以前，われわれは臭素及びヨウ素を含むピロメリット酸二無水物を用いて合成した半芳香族 PI が紫外線励起により，Stokes shift が約 $10,000\text{ cm}^{-1}$ の室温燐光を示すことを報告した^[5,6]。しかし，これらの PI は分子鎖の凝集体に由来する可視域の吸収帯を有するため強い着色がみられた。そこで本研究では，凝集体形成を抑制し，高い透明性を有する室温燐光性 PI 薄膜を得るために，内部回転可能な酸二無水物のビフェニル部に臭素を導入した新規の半芳香族 PI (DBrBP-PI; **Fig. 1**) を合成し，その薄膜試料の発光特性の解明を試みた。PI 薄膜の発光特性は，製膜温度（イミド化温度）に依存する PI 分子鎖の凝集状態に強く影響を受けるため，イミド化温度が 220 °C 及び 300 °C の試料 (DBrBP-PI220, DBrBP-PI300) を作製し発光特性の比較を行った。

2. 実 験

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を NaOH aq. に溶解させ，臭素を加え，90 °C で還流し，冷却後，塩酸酸性とすることでジブロモビフェニルテトラカルボン酸を得た^[7]。さらに，真空下，180 °C で 8 h 加熱することにより酸二無水物とし，DMAc 中でジアミノシクロヘキシルメタンと反応させ前駆体であるポリアミド酸の溶液を得た。これをスピンコートにより石英基板上に成膜後，最高 220 °C または 300 °C での熱イミド化により PI 薄膜を得た。



Fig. 1. Chemical structure of DBrBP-PI.

3. 結果と考察

DBrBP-PI220 及び DBrBP-PI300 の薄膜試料の光吸収・発光スペクトルをそれぞれ Fig. 2a,b に示す。DBrBP-PI220 薄膜は 360 nm 以下にのみ吸収帯を示し、可視域には吸収を示さなかった (Fig. 2a)。一方、DBrBP-PI300 薄膜は 360 nm 以下の吸収帯に加え、400 nm 付近に吸収の肩が観測され (Fig. 2b)、これは凝集体に由来すると考えられる。イミド化温度の高い薄膜試料の場合、ガラス転移温度以上での分子鎖の活発な運動性のため、密なパッキング状態を形成しやすいと考えられる。DBrBP-PI220 薄膜は無色透明であるのに対し、DBrBP-PI300 薄膜は凝集体由来の吸収によりわずかに黄色い着色が観測された。

DBrBP-PI220 薄膜の 320 nm の光励起により得られた発光スペクトルには 510 nm 付近に緑色の発光ピークが観測され (Fig. 2a)、この Stokes shift が非常に大きいことから室温燐光に帰属される ($\Phi = 0.02$, $\nu = 12,138 \text{ cm}^{-1}$)。DBrBP-PI220 薄膜の発光スペクトルには 400 nm 付近に発光の肩が観測されたが、小さな Stokes shift からこれは蛍光に帰属される。DBrBP-PI220 薄膜で室温燐光が強く観測されたのは、臭素の重原子効果により項間交差が起こりやすくなったことに加え、固体中で分子運動が強く抑えられたためと考えられる。DBrBP-PI220 と同様、DBrBP-PI300 薄膜の 340 nm の光励起により得られた 530 nm 付近の発光ピークも室温燐光に帰属されるが ($\Phi = 0.02$, $\nu = 10,082 \text{ cm}^{-1}$)、400~500 nm の蛍光に帰属されるピークが相対的に強く観測された。DBrBP-PI300 は DBrBP-PI220 に比べより多くの凝集体を含んでおり、凝集体の吸収ピークが 400~500 nm の蛍光ピークと波長域が大きく重なる (Fig. 2b)。そのため、DBrBP-PI300 では励起一重項状態のエネルギーが凝集体の励起状態に効率的にエネルギー移動 (蛍光共鳴エネルギー移動: FRET) することから、項間交差を起こす確率が低下し、DBrBP-PI300 は DBrBP-PI220 よりも室温燐光が弱く観測されたと考えられる。以上のことから、臭素有するビフェニル酸二無水物から合成される半芳香族 PI はイミド化温度の低い条件では高い透明性を有し、Stokes shift の極めて大きな室温燐光を示すことが明らかとなった。

一般に、燐光は低温条件下で観測されやすい。これは、高温条件では多くの励起分子

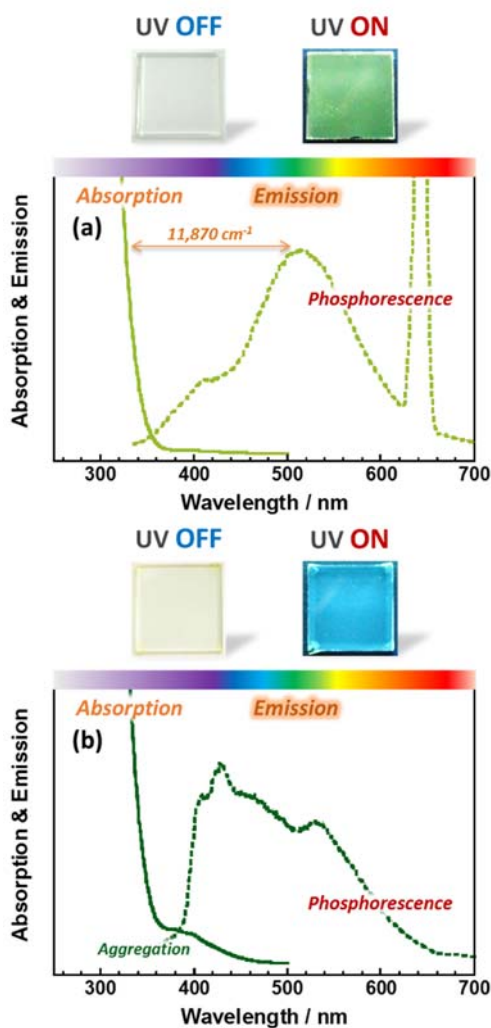


Fig. 2. UV/vis absorption and emission spectra of (a) DBrBP-PI220 and (b) DBrBP-PI300 films. Excitation wavelengths were set to 320 and 340 nm, respectively.

が励起三重項状態の長い寿命の間に分子運動により失活（無輻射失活）してしまうためである。そこで本研究では、分子運動が発光特性に及ぼす影響を調査するため、DBrBP-PI 薄膜について温度可変の発光スペクトル測定を行った。DBrBP-PI220 及び DBrBP-PI300 の薄膜状態の-175~100 °C における温度可変発光スペクトルをそれぞれ Fig. 3a,b に示す。-175 °C における DBrBP-PI220 薄膜の燐光強度は室温での強度に比べて約 20 倍の値を示した ($\Phi = 0.76$)。一方、-175 °C における DBrBP-PI300 薄膜の燐光強度は室温での強度の約 11 倍の値を示した。DBrBP-PI300 は高温イミド化により分子鎖が密に凝集しているため、室温における分子運動はもともと拘束されていると考えられる。そのため、DBrBP-PI300 は冷却による分子運動抑制の効果が小さいと考えられる。以上のことから、DBrBP-PI 薄膜の燐光強度は測定温度により大きく影響を受けることが明らかとなった。また、低温条件下における燐光強度の増大幅は室温における分子運動性を反映していることが示唆された。

一般に、励起三重項状態のエネルギーは、周囲の酸素分子（=基底状態で三重項状態をとる）にエネルギー移動を起こして失活することが知られている。そこで本研究では、酸素が発光特性に及ぼす影響を調査するため、DBrBP-PI 薄膜について真空条件下における発光スペクトル測定を行った。DBrBP-PI220 及び DBrBP-PI300 の薄膜試料の空気中及び真空条件下における発光スペクトルをそれぞれ Fig. 4a,b に示す。発光スペクトルは 400~500 nm に観測される蛍光のピーク強度で規格化している。真空条件下における DBrBP-PI220 薄膜の燐光強度は空気中での強度に比べ約 3 倍の値を示した。一方、DBrBP-PI300 薄膜の燐光強度は空気中での強度の約 2 倍の値を示した。薄膜試料の場合、酸素

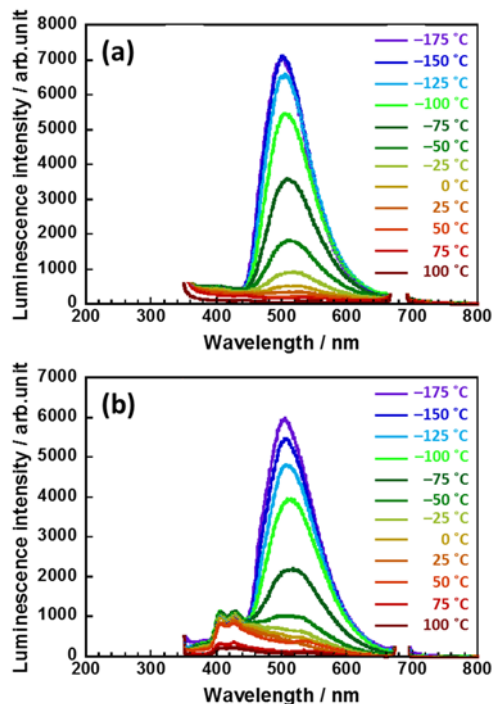


Fig. 3. Emission spectra of (a) DBrBP-PI220 and (b) DBrBP-PI300 films measured at variable temperatures.

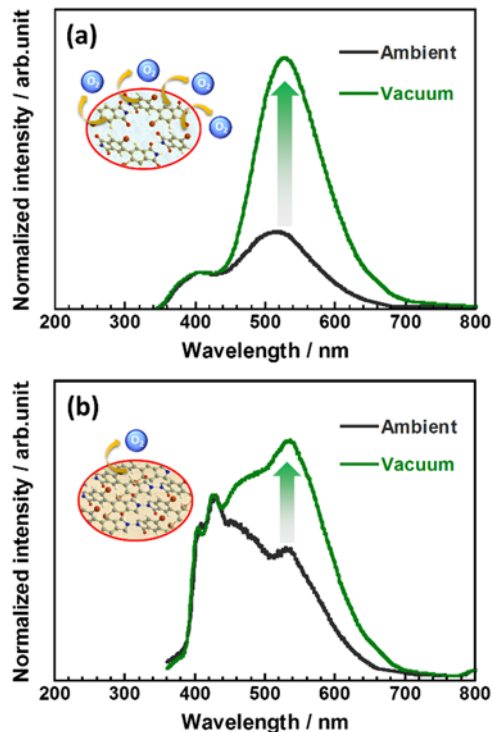


Fig. 4. Emission spectra of (a) DBrBP-PI220 and (b) DBrBP-PI300 films under ambient and vacuum conditions.

は試料の周囲だけでなく、薄膜内部にも含まれると考えられる。DBrBP-PI220 は DBrBP-PI300 に比べて分子鎖のパッキングが疎であるため、薄膜内部の自由体積分率が高く、酸素がより多く含まれると考えられる。そのため、DBrBP-PI220 薄膜は真空条件にすることで、DBrBP-PI300 薄膜に比べより多くの酸素が除去されるため、燐光強度の増大幅が大きかったと考えられる。以上のことから、DBrBP-PI 薄膜の発光特性は周囲の雰囲気及び薄膜内部に含まれる酸素により大きな影響を受けることが明らかとなった。また、真空条件下における燐光強度の増大幅は、薄膜中における自由体積分率を間接的に反映していることが示唆された。

4. 結論

高い透明性を有し、Stokes shift の大きな室温燐光を示す PI 薄膜の開発を目的とし、内部回転可能なビフェニル酸二無水物部に 2 つの臭素原子を導入した新規の半芳香族 PI (DBrBP-PI) を合成し、イミド化温度、分子運動、酸素濃度が発光特性に及ぼす影響を考察した。DBrBP-PI220 薄膜は凝集体由来の可視域の吸収が抑えられ、高い透明性を示し、また紫外線励起により Stokes shift の極めて大きな室温燐光を示した。一方、DBrBP-PI300 薄膜は分子鎖の密な凝集により形成される凝集体由来の着色が観測された。また、DBrBP-PI300 薄膜は、励起一重項状態から凝集体の励起状態への効率的なエネルギー移動により三重項状態への項間交差の確率が低くなるため、結果として弱い燐光が観測された。低温及び真空条件下における発光スペクトルでは DBrBP-PI300 薄膜に比べ DBrBP-PI220 薄膜が室温および空気中での燐光強度に対する増加幅が大きく、室温における分子運動性及び薄膜内部の自由体積空間に含まれる酸素の量が燐光強度に強く影響を及ぼすことが示唆された。以上のことから、酸二無水物部への臭素原子及び内部回転可能な構造の導入により、高透明性を有し室温燐光を示す新規の PI 薄膜が作製できることが明らかとなった。この PI 薄膜は極めて大きな Stokes shift を有することから、光電デバイスや農業用途で利用可能な波長変換フィルムとして応用展開されることが期待できる。

文献

- [1] Wakita, J.; Sekino, H.; Sakai, K.; Urano, Y.; Ando, S., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15212-15224.
- [2] Kanosue, K.; Shimosaka, T.; Wakita, J.; Ando, S., *Macromolecules* **2015**, *48*, 1777-1785.
- [3] Kanosue, K.; Ando, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30659-30669.
- [4] Kanosue, K.; Augulis, R.; Peckus, D.; Karpicz, R.; Tamulevičius, T.; Tamulevičius, S.; Gulbinas, V.; Ando, S., *Macromolecules* **2016**, *49*, 1848-1857.
- [5] 鹿末 健太, 安藤 慎治, *ポリイミド最近の進歩2015* **2015**, *22*, 75-78.
- [6] Mukherjee, S.; Thilagar, P., *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 10988-11003.
- [7] Harris, F. W.; Lin, S. H.; Li, F.; Cheng, S. Z. D., *Polymer* **1996**, *37*, 5049-5057.