

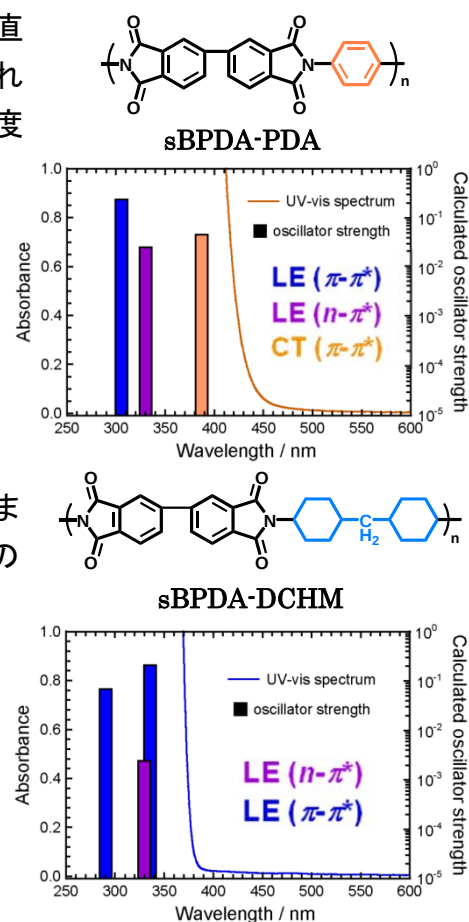
励起状態プロトン移動 (ESIPT) を用いた 多波長高蛍光性ポリイミドフィルムの分子設計と光学特性

(東工大院理工) ○安藤 慎治・下坂 鷹典・脇田 潤史

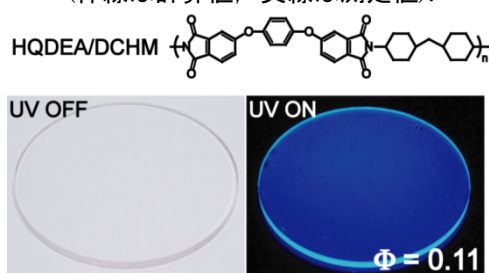
TEL 03-5734-2137 FAX 03-5734-2889 e-mail sando@polymer.titech.ac.jp

ポリイミド (PI) は分子鎖にイミド環やベンゼン環などの剛直な分子構造を有し、機械的強度・耐熱性・耐環境性などに優れたスーパーエンブレである。 T_g は250℃以上、熱分解開始温度は400℃以上であることから、電子・光学用途ではフレキシブルプリント基板、液晶配向膜、半導体の層間絶縁や表面保護膜、マイクロレンズ、光導波路、一方、航空宇宙用途では人工衛星の熱制御シートやソーラーセイル探査機の膜材に応用されている。このPIに高効率の蛍光発光性を付与できれば、紫外LEDを用いたFPD用光源やSi太陽電池用波長変換膜などへの用途展開が可能となる。

全芳香族PIの蛍光性はとても弱く、PIの蛍光特性はこれまで関心を持たれてこなかった。PIの電子遷移(光吸収とその後の電子移動)は、酸二無水物部の局所励起に基づく局所遷移(LE遷移)と、電子供与性部位のジアミン部と電子吸引性部位の酸二無水物部にまたがる電荷移動遷移(CT遷移)に大別できる。われわれは、時間依存の密度汎関数法(TD-DFT)を用いて、ビフェニルテトラカルボン酸無水物(sBPDA)から合成される全芳香族PI(図1上)と半脂環式PI(図1下)の光物理過程について解析し、前者では最低励起状態がCT($\pi-\pi^*$)遷移であるため蛍光の量子収率(ϕ)が1%以下に止まるのに対して、後者はLE($\pi-\pi^*$)遷移となるため ϕ が大幅に上昇しうること、一方、ピロメリット酸無水物(PMDA)やヘキサフルオロプロピリデン基を有する6FDAから合成されるPIはLE($n-\pi^*$)遷移が最低励起状態となるため、半脂環式PIであっても蛍光強度は低いままであることを予測した。この設計指針に基づき合成した新規の半脂環式PIは、[図2]に示すように可視光下で無色透明であり、PI本来の高い耐熱性や機械特性、電気特性を保ったまま、 $\lambda=340$ nmの紫外線励起により420 nmの明るい青色蛍光($\phi=11\%$)を示すことが明らかとなり[1,2]、われわれはこの一群のポリマーを高蛍光性ポリイミド(HFPI)と名付けた。このHFPIは既存の蛍光色素成分を含まず、また π 共役系部位も有しない新しいタイプの蛍光性ポリマー群である。その後、原料物質である酸無水物の電子親和力(LUMOレベル)を調整することで、HFPIの発光波長を広範囲に制御できることを見だし、光の3原色(青、緑、赤)および白色で発光するHFPIのプロトタイプの開発を行っている。

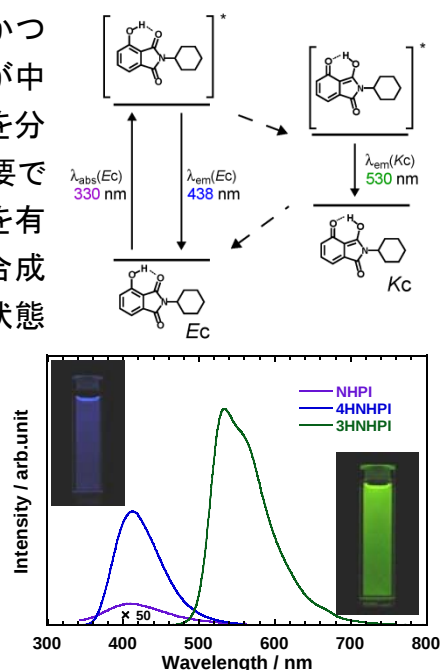


[図1] 全芳香族PI(左)と半脂環式PI(右)の電子遷移スペクトル(棒線は計算値、実線は測定値)。



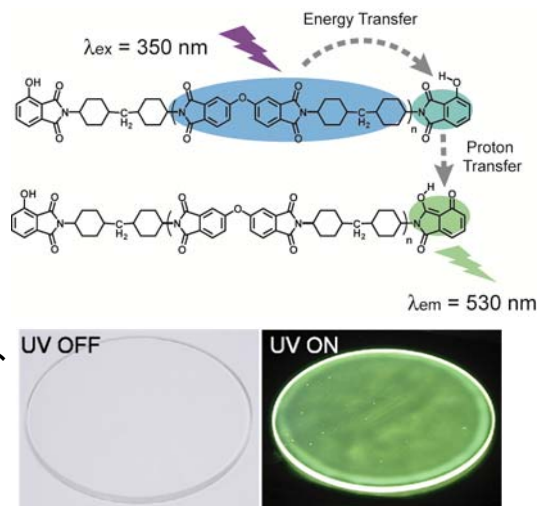
[図2] 青色発光高蛍光性ポリイミド(左:紫外線照射無し, 右:照射有り)

耐久性と透明性に優れたHFPIであるが、膜が無色透明でかつ近紫外光を高効率($\phi > 10\%$)で可視光に変換できるのは青色が中心であり、これを緑色や赤色に変換するには、励起エネルギーを分子内で効率的にエネルギー移動させる新たな機構の導入が必要である。そこでわれわれは、励起状態プロトン移動(ESIPT)機構を有する新規の3-ヒドロキシフタルイミド化合物[3HNHPI, 図3]を合成した。この化合物は分子内水素結合を形成するH原子が励起状態でエノール→ケト互変異性を示すことからストークスシフトが大きく(11394 cm^{-1})と量子収率の高い($\phi = 40\%$)の緑色発光を示す[図3右]。一方、-OH基を有しないNHPIは最低励起状態が $LE(n-\pi^*)$ であるためほぼ無蛍光であり、また4-位に-OH基を有する異性体(4HNHPI)は最低励起状態が $LE(\pi-\pi^*)$ であるもののESIPT機構を有しないため青色蛍光を示す[図3左][3]。



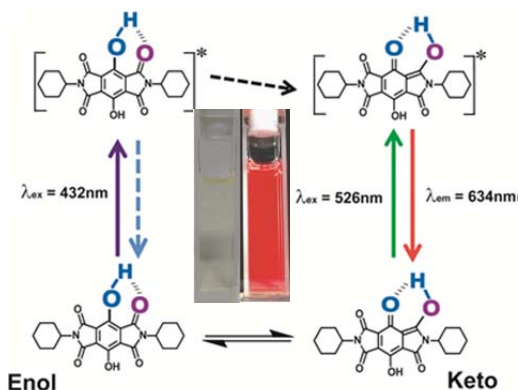
【図3】 ESIPTを示す3HNHPIの光物理過程(上)と緑色蛍光スペクトル(下右)(左の青色蛍光はESIPTのない異性体:4HNHPIのスペクトル)

PIに3HNHPIの優れた蛍光特性を導入するため、図4に示す新規のHFPIを合成した。青色蛍光性の主鎖を近紫外光(350 nm)で励起すると、鎖末端に導入された3HNHPI部に効率的なエネルギー移動が生じ、530 nmへの波長変換が達成された。このHFPIは可視光下で無色透明だが、近紫外線下では明るい緑色蛍光を示す[3]。次に、上記で見出されたESIPT機構をPIの(側鎖ではなく)主鎖に導入するため、ジヒドロキシピロメリット酸無水物(DHPMDA)を合成し、同様のモデル化合物を合成した[図5]。この化合物のDMSO溶液は、可視光下で薄黄色を呈するが、紫外～紫色光照射により明るい赤色蛍光(634 nm)を示し、そのストークスシフトは 8000 cm^{-1} 以上、量子収率も非常に高い($\phi = 68\%$)。加えて、この化合物は有機塩基(DBU)存在下で2段階の脱プロトン化を起こし、顕著なpH依存性(薄黄色→赤色→青色)を呈した。次いで、DHPMDAとDCHMからPI薄膜を作製したところ、可視光下で薄黄色を呈するものの図5のモデルと同波長域に鮮やかな赤色蛍光を示した。[4]



【図4】 3HNHPIを鎖末端に有するHFPIの発光機構。明るい緑色蛍光を示す。

結果として、イミド化合物やポリイミドへの“ESIPT機構を有する部位”の導入により、量子収率の低下を抑えつつHFPIの蛍光波長を可視光のほぼ全域に広げる分子設計が可能となった。現在、完全に無色透明でかつ高効率の赤色発光を示すHFPIの開発に注力している。



【図5】 DHPMDAから合成したESIPT機構を有する赤色発光イミド化合物。

【文 献】 [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 15212-15224 (2009). [2] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012). [3] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594- 3605 (2010). [4] 下坂鷹典・脇田潤史・安藤慎治, *最新ポリイミド-2012*, 133-136 (2012).