

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

[緒言] 我々は高蛍光性ポリイミドである sBPDA/DCHM (BPDC) をガラス転移温度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を報告している[1]。また、高蛍光性ポリイミドの吸光度や蛍光量子収率(Φ)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]。一方、Xia ら[4]はポリフルオレンの主鎖に屈曲部位としてカルバゾール部位を導入することで、分子鎖の凝集が阻害され、薄膜の Φ が増大することを報告している。近年、このように分子鎖の凝集状態を立体的に制御し、蛍光発光効率を高める検討が進められている。本研究では、BPDC と屈曲構造であるシクロヘキシルアミン(CHDA)の構造異性体(1,2-CHDA, 1,3-CHDA and 1,4-CHDA)との共重合体(Fig. 1)を調製し、それらの光学特性について検討した。[実験] PI 共重合体の合成には、DMAc を溶媒とし、CHDA と 2 当量の BPDA に塩形成を阻害するシリル化剤(BSTFA)を混合し、一週間攪拌して溶液①を得た。次に、DCHM と BPDA そして BSTFA を混合して溶液②を作製し、溶液①②を混合した後 48 h 攪拌し、PI 前駆体であるポリアミド酸シリルエステル(PASE) 溶液を得た。これを Si 基板、石英基板上にスピンコートし、N₂ 雰囲気下、各イミド化温度(T_i)で 1.5 h 熱イミド化を行い、PI 薄膜を得た。PI 薄膜の蛍光量子収率(Φ)測定は積分球(浜松ホトニクス C9920)と分光検出器(同 C7473)を用いた。

[結果・考察] $T_i=300^\circ\text{C}$ の PI 薄膜の蛍光スペクトルを Fig.2 に示す。蛍光スペクトルについて、 $T_i=250^\circ\text{C}$ のすべての PI はほぼ同一のスペクトルを示したが、 $T_i=300^\circ\text{C}$ の PI では 450 ~ 600 nm 付近にそれぞれ異なる蛍光ピークが観測された。この蛍光ピークの肩は、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錯体由来の蛍光と考えられる。BPDC と比較して、3 つの共重合体の方が蛍光ピークの肩が小さいことから、 $T_i=300^\circ\text{C}$ において BPDC よりも共重合体の方が分子鎖の凝集が疎な状態であると考えられる。PI 薄膜の蛍光量子収率を Fig.3 に示す。BPDC の蛍光量子収率は $T_i=250^\circ\text{C}$ に比べて $T_i=300^\circ\text{C}$ が約 0.50 倍に低下した。一方、各共重合体では、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。以上の結果から、屈曲構造を分子鎖に導入することにより蛍光発光効率が目的通りに向上することが示された。

[1] J. Wakita, S. Jin, T. J. Shin, M. Ree, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 1930 (2010). [2] J. Wakita, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8835 (2009). [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). [4] C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules*, **34**, 5854 (2001).

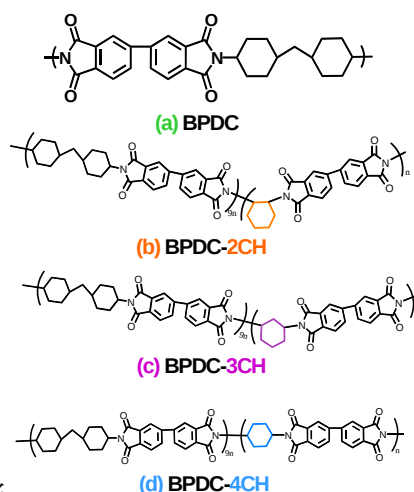


Fig.1 Molecular structures of PIs

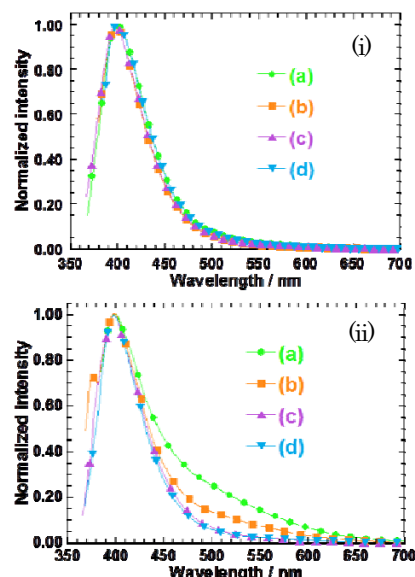


Fig.2 Fluorescence spectra of PIs imidized at (i) 250 °C (ii) 300 °C.

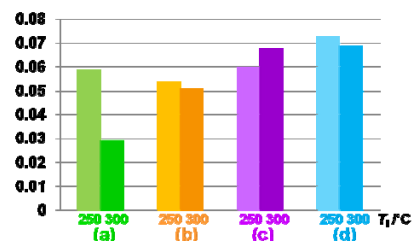


Fig.3 Fluorescent quantum yields of PIs

Fluorescent Properties of Highly Fluorescent Polyimides Affected by Kink Units in the Main Chains

Rika Kuratani, and Shinji ANDO (Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: rkuratani@polymer.titech.ac.jp