

室温燐光を示す高透明性含臭素ポリイミド薄膜の合成と光物性

(東工大院理工) ○鹿末 健太・安藤 慎治

【緒言】発光性ポリイミド (PI) は高耐熱性などの優れた特性を有していることから、太陽電池や農業用の波長変換膜への応用が期待され^[1,2]、その実用化には吸収波長と発光波長のエネルギー差 (Stokes shift) のさらなる増大が望まれる。最近我々は、含臭素ピロメリット酸二無水物から合成される半芳香族 PI が重原子効果により Stokes shift の大きな室温燐光を示すことを明らかにした。しかし、波長変換膜としての特性発現には、酸二無水物部の凝集に由来する可視域の光吸収を低減させる必要がある。そこで本研究では、室温燐光を示す高透明性 PI を得ることを目的として、臭素を導入したビフェニル酸二無水物を用い、新規半芳香族 PI (DBBP-PI: Fig. 1) を合成して製膜条件及び真空条件が薄膜状態の発光特性に及ぼす影響を考察した。

【実験】3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を NaOH aq. 中で臭素と反応させ、反応後、塩酸酸性とすることでジブロモテトラカルボン酸を得た。さらに真空中、180℃で 8 h 加熱することにより酸二無水物とし、DMAc 中で脂環式ジアミンと反応させることによりポリアミド酸溶液を得た。これを石英基板上にスピンコートにより製膜し、N₂ 気流下、220℃または 300℃での熱イミド化により PI 薄膜を得た。

【結果と考察】DBBP-PI 薄膜の光吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示す。低温イミド化薄膜の光吸収スペクトルは 350 nm 以下にのみ吸収帯を示し、薄膜は無色透明であった (Fig. 2a)。一方、高温イミド化薄膜では可視域に凝集体に帰属される弱い吸収が観測された (Fig. 2b)。これは T_g 以上でのイミド化により分子間に秩序構造が形成されたためと考えられる。低温イミド化薄膜の発光スペクトルでは 510 nm に強い緑色の発光ピークが観測され、Stokes shift ($11,870\text{ cm}^{-1}$) が非常に大きいことから室温燐光に帰属された。一方、高温イミド化薄膜では凝集体に帰属される短波長発光と弱い室温燐光が観測された。燐光は空气中酸素へのエネルギー移動により消光することが知られているため、イミド化温度の異なる DBBP-PI 薄膜の発光スペクトルを真空中で測定した (Fig. 3)。いずれの薄膜においても空気中での室温燐光に比べ、真空中では発光強度が増大した。高温イミド化薄膜では、稠密な凝集状態により酸素が存在する自由体積が小さいため、真空の効果が相対的に小さいと考えられる。以上のことから、PI 薄膜の室温燐光は製膜条件 (分子鎖の凝集構造) と測定環境 (酸素濃度) に顕著な影響を受けることが明らかとなった。

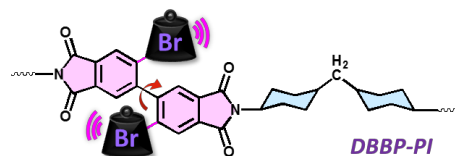


Fig. 1. Chemical structure of DBBP-PI.

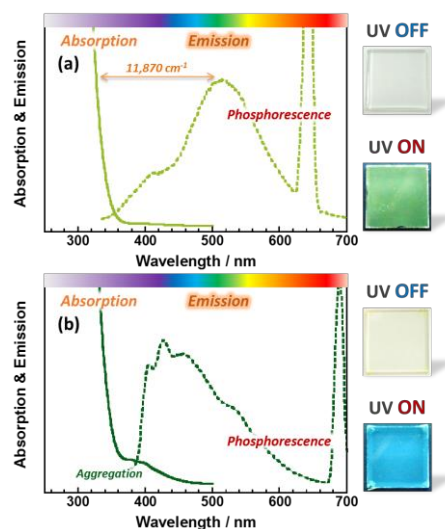


Fig. 2. UV-vis and emission spectra of DBBP-PI films cured at different imidization temperatures. (a) 220 °C, (b) 300 °C.

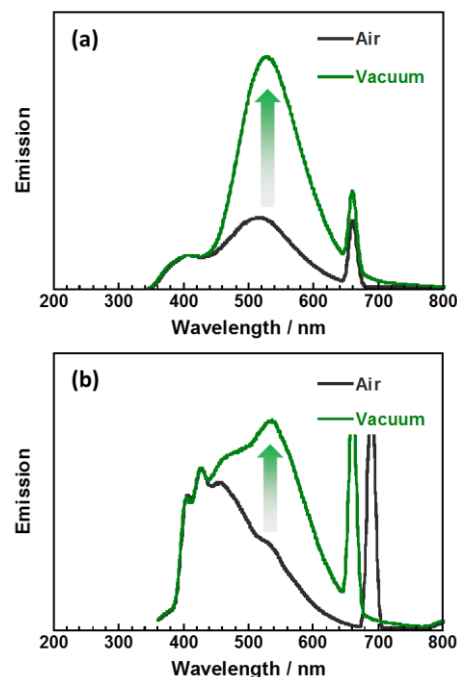


Fig. 3. Emission spectra of DBBP-PI films cured at different imidization temperatures. (a) 220 °C, (b) 300 °C. The spectra were measured under vacuum condition.