

高蛍光性ポリイミドの物質設計と太陽光スペクトル変換特性

(東工大・物質応化) 安藤 慎治

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

＜緒言＞ 我々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発光特性を付与した“高蛍光性 PI”の開発を行い、従来の PI よりも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[1-7]。高蛍光性 PI は優れた耐熱性・耐光性・機械特性・耐環境性を有することから、薄型ディスプレイや Si 系太陽電池、農業・園芸用の波長変換膜（ダウンコンバージョン膜）への応用が期待される。本報告では高蛍光性 PI の物質設計と太陽光スペクトルの変換特性について紹介する。

＜蛍光性 PI の分子設計＞ 既存の全芳香族 PI は、電子受容性の酸二無水物と電子供与性のジアミン部の繰り返し構造を有するため、分子内・分子間に電荷移動 (CT) 相互作用が存在し、これが強い着色の原因となる (Fig. 1a : 波長: $\lambda=380$ nm の電子遷移)。CT 相互作用は励起状態からの無輻射失活を増強させるため PI の蛍光の抑制要因となるが、その他に PI は強い分子間相互作用を有することから多くの無輻射過程が存在する。そこでわれわれは、最低エネルギー遷移が $\pi-\pi^*$ 遷移である各種の酸無水物と π 電子を持たない脂環式ジアミンを組み合わせることによって CT 遷移を抑止し (Fig. 1b), 光の 3 原色および白色の蛍光発光を示す高蛍光性 PI を開発した (Fig. 2)。これら PI の発光波長は酸無水物の電子受容性を反映し、量子化学計算 (DFT) により予測可能である。得られる蛍光の量子収率(ϕ)は最大で約 15%と蛍光性高分子としては高く、しかも PI の主鎖構造を保持しながら既存の蛍光色素部やかさ高い側鎖を持たないためガラス転移温度(T_g)は 200℃以上、5%重量減少温度は 400℃以上と優れた耐熱性を有している[1,3]。また、耐光性試験でも従来の有機系色素を大きく上回る蛍光保持時間を示す。

＜励起状態分子内プロトン移動の利用＞ 太陽光を光源とする波長変換膜に高蛍光性 PI を応用する目的には、紫外線の利用効率を向上させかつ赤色成分を増強するために、光の吸収波長（励起波長）と蛍光波長との差 (Stokes shift) が大きい方が一般に好ましい。分子内水素結合を形成する芳香族化合物には励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を生ずるものが存在し、これは励起状態における分極率の増加に伴って水酸基などのプロトンドナー性官能基から酸素原子などのアクセプター性官能基へプロトンが移動する現象である。ESIPT を生じる化合物は励起状態において大きな構造変化を起こすため Stokes shift の大きな蛍光 ($>7,000$ cm^{-1}) を示す場合が多い (Fig. 3)。われわれは水酸基 ($-\text{OH}$ 基) により分子内水素結合を導入することで、ESIPT を経由した Stokes shift の大きな蛍光が得られることをイミド化合物で初めて見出した[2,4-6]。例えば、Fig. 4 に掲げた 3HPMDA/Ch の CHCl_3 溶液はほぼ無色透明であり、UV 励起(367 nm)により赤色(641 nm)の明るい蛍光を示し、そ

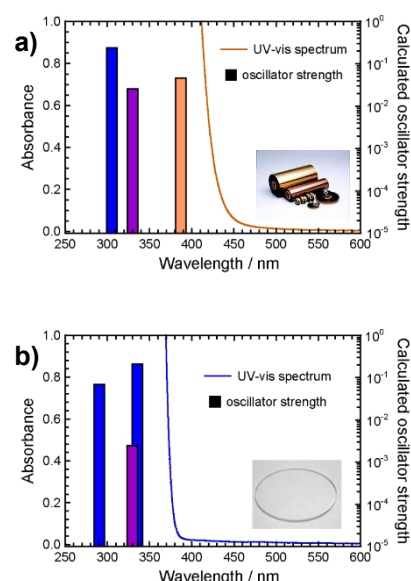


Fig. 1 Calculated transitions of PIs

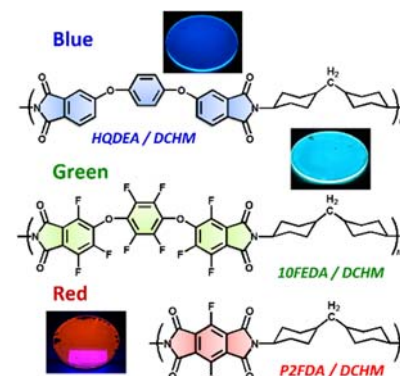


Fig. 2 Multi-color fluorescent PIs.

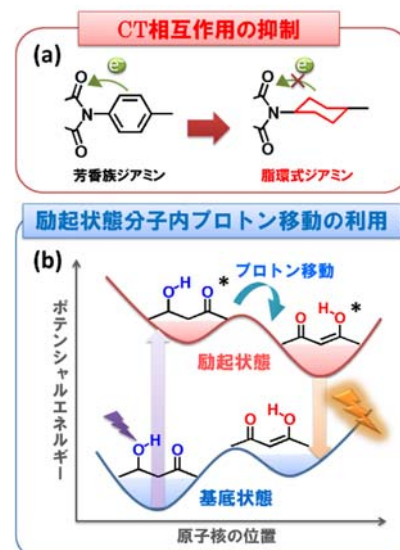


Fig. 3 Strategy for designing of (a) highly fluorescent PIs (b) with large Stokes shift based on ESIPT.

の Stokes shift は $10,412\text{ cm}^{-1}$ と極めて大きい[4,6]. 一方, ピロメリット酸 (PMDA)部に水酸基を有しない化合物は, 最低エネルギー遷移が $n-\pi^*$ 遷移となるため蛍光を示さない. また 3HPMDA/Ch の水酸基は, 塩基性雰囲気中で脱プロトン化するため ESIPT 蛍光を示さず, 青色の明るい蛍光 (477 nm)を示す. 蛍光色の敏感な pH 依存性は生体内蛍光プローブとしての可能性を示し, また他のプロトン性置換基(>N-H)にも拡張可能である.

<ESIPTによる高蛍光性PIの設計> 上記モデル化合物と同様, 高蛍光性PIの Stokes shift を増強するためにも-OH基とイミドC=O基の分子内水素結合による ESIPT が利用可能である. PMDA に2つの水酸基を導入した P2HDA と脂環式ジアミン (DCHM)から合成されるPI (Fig. 5)は, 固体薄膜状態ではわずかに黄色を呈するもののUV励起(405 nm)により赤橙色(~640 nm)の蛍光を示し, Stokes shift も 8994 cm^{-1} と極めて大きい[5]. 一方, PMDA から合成されるPIはモデル化合物と同様, 全く蛍光を示さない. 加えて P2HDA-DCHM PI は, 有機塩基 (DBU) の存在下, pH=11 でモノアニオン体, pH=14 でジアニオン体に転換し, それぞれ濃赤色, 濃青色を呈する[5].

<高蛍光性PI波長変換膜の特性> 太陽光スペクトルには, Si系太陽電池の分光感度が高い波長域 (Fig. 6) や植物の発育を促進する波長域が存在し, それらの波長域を増強することで太陽光発電や植物の生育促進が可能である. 例えば, 植物の成長ではおもに青色光が茎・葉・果実を成長させて形態形成を促し, 赤色光が光合成を促す一方, 緑色光と紫外光は使用されない. そこで, 紫外光や緑色光を吸収し, それらを効率的に青色光と赤色光に変換する波長変換膜の開発が期待されている. 高蛍光性PIとして青色発光PIに微量(数 mol%)の赤色発光PIを共重合すると, 強い吸収ピークが観測される紫外域 ($\lambda < 350\text{ nm}$) と $\lambda \sim 420\text{ nm}$, $\sim 530\text{ nm}$ 付近で透過光量が減少し, 一方, わずかな吸収と蛍光が見られる青紫域 ($\lambda \sim 420\text{ nm}$) では蛍光発光が吸収を上回り, 加えて赤色域 ($\lambda \sim 639\text{ nm}$) では光量が最大 14%増加した[8]. これらの結果は, 高蛍光性PIが太陽光の波長変換膜として好適であることを示唆している. なお講演では, 最近発見された重ハロゲン (臭素・ヨウ素) 含有の「燐光」発光性イミド化合物と同PI膜[9]の光物理過程と波長変換特性についても紹介する予定である.

<文献> [1] Wakita, J.; Sekino, H.; Sakai, K.; Urano, Y.; Ando, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15212-15224. [2] Wakita, J.; Inoue, S.; Kawanishi, N.; Ando, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3594-3605. [3] Takizawa, K.; Wakita, J.; Sekiguchi, K.; Ando, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4764-4771. [4] Kanosue, K.; Shimosaka, T.; Wakita, J.; Ando, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1777-1785. [5] Kanosue, K.; Gulbinas, V.; Ando, S.; *Macromolecules* **2015**, *49*, 1848-1857. [6] Kanosue, K.; Ando, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 30659-30669. [7] 鹿末, 安藤「ポリイミド最近の進歩」**2014**, *21*, 112-115. [8] 松崎, 鹿末, 安藤「ポリイミド最近の進歩」**2015**, *22*, 103-106. [9] 鹿末, 安藤「ポリイミド最近の進歩」**2016**, *23*, 82-85.

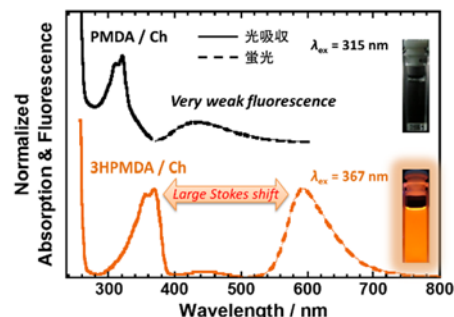
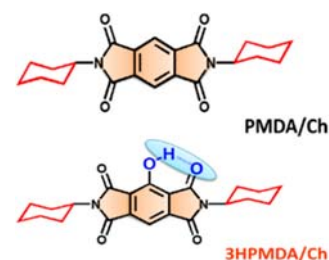


Fig. 4 Red-emitting imide compound via ESIPT (Stokes shift : $10,412\text{ cm}^{-1}$).

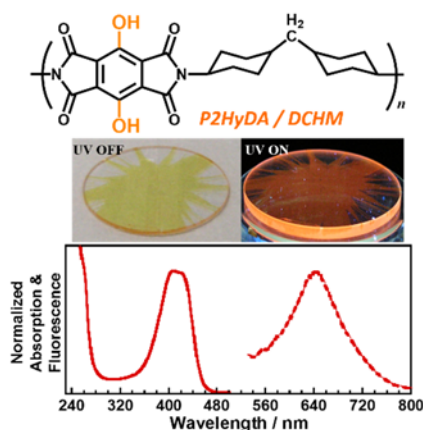


Fig. 5 Red-emitting PI film via ESIPT (Stokes shift : $8,994\text{ cm}^{-1}$).

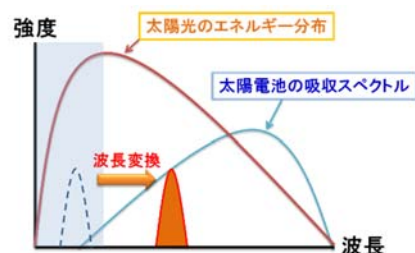


Fig. 6 Spectral conversion of solar light for solar cells and farming.

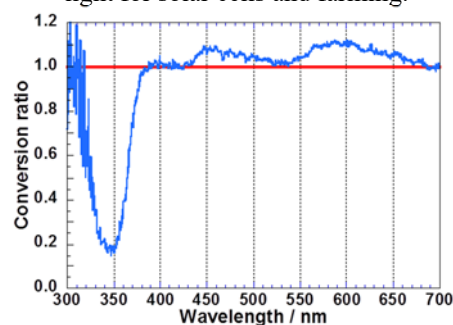


Fig. 7 Spectral conversion ratio of a blue & red fluorescent co-PI film.