

重ハロゲンの立体効果による凝集状態制御を基盤とした 高透明・室温燐光性ポリイミド

東工大物質理工 ○鹿末 健太・平田 修造・Vacha Martin・安藤 慎治

《緒言》ポリイミド (PI) は高い耐熱性と機械強度を有する機能性高分子として自動車産業や航空宇宙産業などで応用されている。近年、PI 薄膜の発光特性が注目を集めており、ディスプレイや太陽電池に利用可能な波長変換膜への応用が期待されている^{1,2}。我々はこれまで、酸二無水物部に重ハロゲン原子 (Br, I) を導入した半芳香族 PI が、波長変換膜への応用に適した Stokes shift の非常に大きな室温燐光を示すことを明らかにした³。しかし、これらの PI は分子間で酸二無水物部同士が積層して形成する凝集体に由来する黄色の着色を呈するため、波長変換膜への応用には十分とは言えなかった。そこで本研究では、高透明性を有する室温燐光性 PI 薄膜を得るために、内部回転可能な立体効果を有するビフェニルテトラカルボン酸二無水物部に臭素原子を導入した新規半芳香族 PI (DBrBP-PI; Fig. 1b) を新たに合成し、その薄膜状態における発光特性の評価を行った。また、重ハロゲン基の導入が発光特性に及ぼす影響を考察するため、臭素を持たない PI (BP-PI; Fig. 1a) の発光特性との比較を行った。

《実験》室素雰囲気下、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはジブロモビフェニルテトラカルボン酸二無水物を 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。溶液を石英基板上にスピコートし、220 °C で熱イミド化を行うことにより PI 薄膜を得た。

《結果と考察》BP-PI 薄膜の光吸収スペクトル (Fig. 2) では、紫外域にのみ吸収帯が観測され、薄膜は可視域における高い光透過性を示した。367 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは、406 nm にピークを示す強い青色発光が観測され ($\Phi = 0.22$)、これは Stokes shift が小さい ($\nu = 2,617 \text{ cm}^{-1}$) ことから励起一重項状態からの蛍光に帰属される。一方、DBrBP-PI 薄膜の光吸収スペクトルでは、BP-PI 薄膜に対して短波長側に吸収帯が観測された。これは DBrBP-PI のかさ高い臭素原子の立体障害により、ビフェニル部分の二面角が大きくなり、 π 共役が弱められたためと考えられる。DBrBP-PI 薄膜は、凝集体に帰属される可視吸収を有さず無色透明な薄膜となった。これは、臭素の立体障害に起因するビフェニル二面角の広角化により、分子間で積層構造が取りにくく、凝集体形成が効果的に抑制されたためと考えられる。315 nm の光励起により得られた発光スペクトルでは、512 nm にピークを有する強い緑色発光が観測された ($\Phi = 0.02$)。この発光は Stokes shift が極めて大きい ($\nu = 12,215 \text{ cm}^{-1}$) ことから、室温燐光に帰属される。

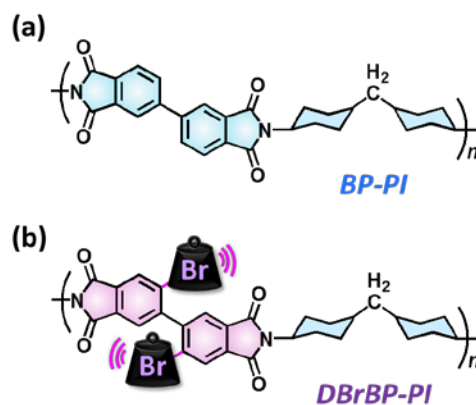


Fig. 1. Chemical structures of (a) BP-PI and (b) DBrBP-PI.

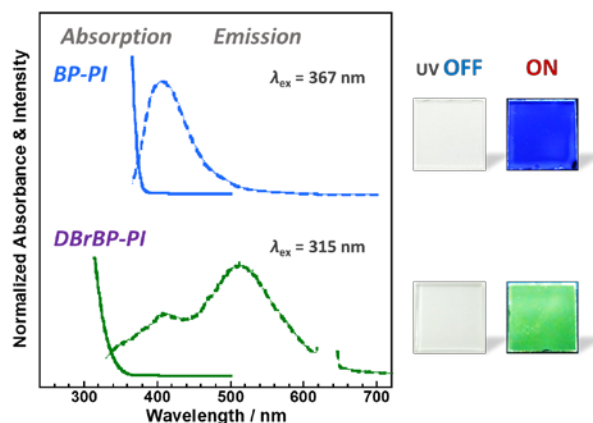


Fig. 2. Absorption and emission spectra of BP-PI and DBrBP-PI films.

Colorless Polyimide Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence with Very Large Stokes Shift

Kenta KANOSUE, Shinji ANDO (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan)

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

上記の事実から、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物部への重ハロゲン基の導入により、PI 薄膜に可視域における高い光透過性、及び Stokes shift の極めて大きな室温燐光性を付与できることが明らかとなった。また、DBrBP-PI 薄膜の発光スペクトルでは 400 nm 付近にも発光が観測されたが、これは BP-PI の発光と波長が近いことから、項間交差を経由していない励起一重項状態からの蛍光に帰属できる。

次に、薄膜中の分子鎖の運動性、及び薄膜の表面／内部に存在する酸素が PI 薄膜の発光特性に及ぼす影響を考察するため、BP-PI、DBrBP-PI 薄膜について低温及び真空条件下における発光スペクトル測定を行った。BP-PI では、低温下における発光強度が室温時の約 5 倍に増大した (Fig. 3a)。BP-PI は発光寿命の短い蛍光のみを示すため、時間スケールの遅い分子運動にはほとんど影響を受けないと考えられる。一方 DBrBP-PI では、発光強度の増大幅は約 45 倍となった (Fig. 3b)。このことから、DBrBP-PI の燐光は分子運動性に強く影響を受けると推測できる。これは、多くの自由体積が存在する非晶相を形成する半芳香族 PI の薄膜中では、室温下における分子運動性が相対的に高いためと考えられる。一方、DBrBP-PI の 400 nm に観測される蛍光の低温下における増大幅は約 3 倍と相対的に小さく、分子運動の影響は小さいことが明らかとなった。

BP-PI の蛍光強度及びスペクトル形状は、酸素の有無にほとんど影響を受けず変化しなかった (Fig. 4a)。一方、DBrBP-PI の 515 nm に観測される室温燐光は、真空中において強度が約 2 倍に増大した (Fig. 4b)。DBrBP-PI において 400 nm 付近に観測される蛍光は、酸素の有無にほとんど影響を受けず、真空中において強度は変化しなかった。また、DBrBP-PI の 515 nm の燐光の大気中における最も遅い緩和成分は 0.2 ms と見積もられ、これは真空中において 1.0 ms に増大した。このことから、DBrBP-PI 薄膜の室温燐光は酸素により強く消光されることが明らかとなった。これは、DBrBP-PI 薄膜中に存在する自由体積により、薄膜が高い酸素透過性を有するためと考えられる。以上のことから、含臭素ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から合成される PI の薄膜は、無色透明性及び Stokes shift の大きな室温燐光性に加え、温度や酸素濃度に敏感な発光特性をも有していることが明らかとなった。室温燐光性 PI 薄膜は、太陽電池や農業用途などに利用可能な波長変換膜のみならず、温度や酸素濃度のセンシング材への応用も期待できる高度な光機能を有する耐熱性新材料である。

【参考文献】

- (1) Kanosue, K., Shimosaka, T., Wakita, J., Ando, S., *Macromolecules* **48**, 1777-1785 (2015).
- (2) Kanosue, K., Gulbinas, V., Ando, S., et al., *Macromolecules* **49**, 1848-1857 (2016).
- (3) Kanosue, K., Ando, S., *ACS Macro Letters* **5**, 1301-1305 (2016).

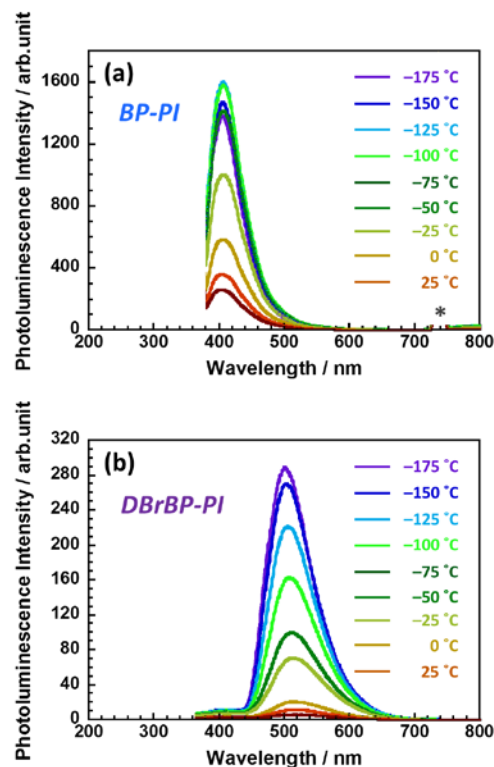


Fig. 3. Emission spectra of (a) BP-PI and (b) DBrBP-PI films under variable temperatures.

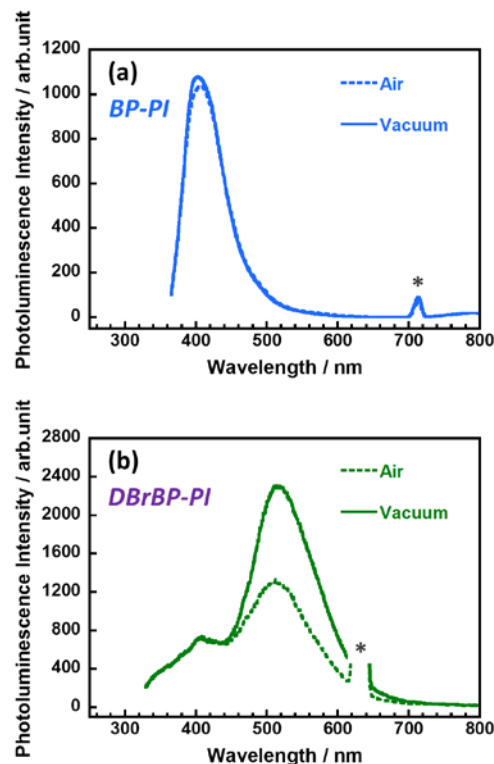


Fig. 4. Emission spectra of (a) BP-PI and (b) DBrBP-PI films under vacuum.