

フェルスター型エネルギー移動に基づく共重合ポリイミドの蛍光・燐光特性制御

(東工大・物質応化)○奈良 麻優子・折田 良司・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】われわれはこれまで様々な発光色を示す蛍光・燐光発光性ポリイミド (PI) を開発してきた[1]. 特に燐光性 PI は大きなストークスシフトを示すことから太陽光波長変換膜への応用が期待されるが、可視域に出現する凝集体由来の吸収 (470 nm) が透明性を低下させている[2]. 本研究では、蛍光性 PI と燐光性 PI の共重合により可視域での光透過性を向上させつつ、分子内のフェルスター (Förster) 型エネルギー移動 (FRET) に基づいて発光特性を制御した新たな透明発光性 PI 薄膜の作製を試みた.

【実験】Fig. 1 のアミド酸ホモポリマー及びコポリマー溶液の合成は以下の手順で行った. DCHM を DMAc 中でシリル化した後, 等量の酸二無水物 (BPMDA または ODPA) を加えて攪拌し, アミド酸ホモポリマー溶液を得た. BPMDA に対し 2 当量の DCHM を DMAc 中でシリル化した後, BPMDA (5 mol%) を加えて 10 分攪拌し, ODPA (95 mol%) と残りの DCHM を加えて攪拌してアミド酸コポリマー溶液を得た. いずれの溶液も固形分濃度は 15 wt% とした. 得られた溶液をスピコート法により石英基板上に製膜し, 窒素気流下, 70 °C で 50 分乾燥後, 220 °C で 1.5 時間熱処理して PI 薄膜を得た.

【結果と考察】ホモポリマーとコポリマーの光吸収スペクトル (膜厚で規格化) と発光スペクトルをそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す. コポリマーはホモポリマーに比べて可視域の吸収が減少し, 透明性が向上した. また, コポリマーでは波長 340 nm の光励起により, ODPA の局所遷移に起因する発光 (400 nm) に加えて, BPMDA の凝集体の電子遷移に起因する発光 (530 nm) が観測され, ODPA から BPMDA への FRET が効率的に生じていることが明らかとなった. BPMDA/DCHM は BPMDA 単独の電子遷移に起因した燐光ピーク (600 nm) と凝集体の電子遷移に起因した発光の肩ピーク (530 nm) を示したが, コポリマーは BPMDA の凝集体発光が強く, 単独の BPMDA に起因した燐光はほとんど観測されなかった. これは ODPA から孤立した BPMDA への FRET よりも, 凝集体へエネルギー移動が効率的に起こるためと考えられる. また, コポリマーの FRET 効率 ($E = 1 - \tau_{DA}/\tau_D$) は 73 % と高い値を示した. Fig. 4 にコポリマーの発光強度減衰曲線を示す. 長い寿命成分の緩和時間は 298 K において 65 ms, 77 K において 155 ms と大きな値であった. 以上の結果から, 蛍光性 PI と燐光性 PI のコポリマーは可視域の吸収を減少させるとともに, 酸二無水物部間の FRET に基づく長寿命の発光を示した.

[1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).

[2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett*, **5**, 1301-1305 (2015).

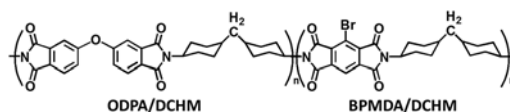


Fig. 1 Chemical structure of a PI copolymer.

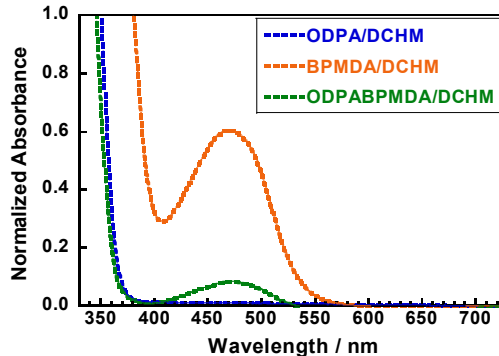


Fig. 2 Normalized UV-vis spectra of the PIs.

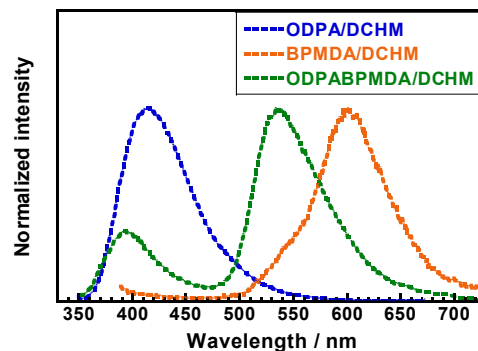


Fig. 3 Fluorescence spectra of the homopolymers and copolymer.

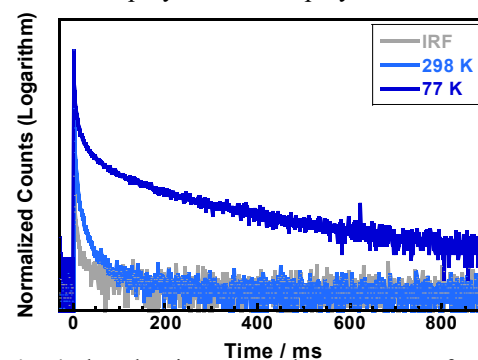


Fig. 4 Photoluminescence decay curves of ODPABPMDA/DCHM films at 298 K and 77 K. The wavelengths of excitation and emission were set at 340 and 530 nm, respectively.

Control of FRET-driven Fluorescence and Phosphorescence Properties of Polyimides and a co-Polyimide.

Mayuko NARA, Ryoji ORITA, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO.

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: mnara@polymer.titech.ac.jp