

燐光性ポリイミド薄膜および低分子イミド化合物の 超高圧下における発光挙動の解析

東工大物質理工 ○安東 優太郎・藤原 瑛右・折田 良司・石毛 亮平・安藤慎治

<緒言>

我々はこれまでポリイミド (PI) を基盤として、蛍光/燐光特性と高い耐久性を兼ね備えた新規の高機能材料を開発してきた[1,2]. PI の光学特性はその一次構造のみならず、凝集状態 (分子鎖充填の疎密) に強く依存する. そこで、蛍光性 PI の凝集状態を制御するための外部摂動として「静水圧」に着目し、圧力印加による稠密化に伴って蛍光強度が減少することを明らかにした[3]. この現象は一般的に凝集起因消光 (ACQ) と呼ばれ、ポリマー薄膜などの固体有機発光材料の開発において解決すべき課題となっている. 最近、燐光性 PI は、極低温下 (77 K) において分子鎖の局所運動が不活性化し、無輻射失活が抑制されることで燐光強度が数十倍に増大することを見出した[4]. すなわち燐光性 PI は凝集状態下においても ACQ を回避し強い発光を示す有機発光材料の有力な候補と期待される. 本研究では、燐光性 PI と、その低分子イミド化合物の凝集状態と発光特性の相関を解明するため、大気圧 (0.1 MPa) ~ 超高圧下 (8 GPa) における発光スペクトル挙動を分子運動性と凝集構造の観点から議論した.

<実験>

測定に用いた燐光性 PI (DB-PI, 3B-PI) および低分子イミド化合物 (DB-MC, 3B-MC) を Fig. 1 に示す. DB-PI, 3B-PI 薄膜をスピコート法にて調製した (膜厚約 6 μm). また DB-MC, 3B-MC は異なる濃度 (1, 5, 10 wt%) で PMMA 中に溶解・分散した後、薄膜とした. 高压実験には、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2), 圧力媒体として Daphne7474, 試料室として直径 200 μm の穴を開けたステンレス製ガasketを用いた. 印加圧力は、試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長の圧力印加に伴うピークシフト値 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P=2.74 \Delta\lambda$ を用いて計測した [5]. 大気圧から約 10 GPa までの静水圧を印加しつつ、独自に構築した光学系により発光スペクトル測定を行った.

<結果と考察>

燐光性 PI および低分子イミド化合物は、大気圧下において蛍光および燐光の二重発光を示す. また、DB-PI の蛍光は隣接分子と相互作用しない孤立分子(部位)からの発光に、一方 3B-PI の蛍光は凝集体からの発光に帰属されている[4]. 超高圧下における DB-PI および 3B-PI 薄膜の発光スペクトルを Fig. 3 に示す. DB-PI および 3B-PI 薄膜の蛍光および燐光の発光強度は圧力印加に伴い顕著に減少した. これは、PI の凝集状態の稠密化に伴い分子間相互作用が増大し、励起状態での分子間エネルギー移動による無輻射失活の寄与が増大したためと考えられる. したがって燐光性 PI においても、蛍光性 PI と同様に分子鎖の凝集による ACQ が生じることが明らかとなった.

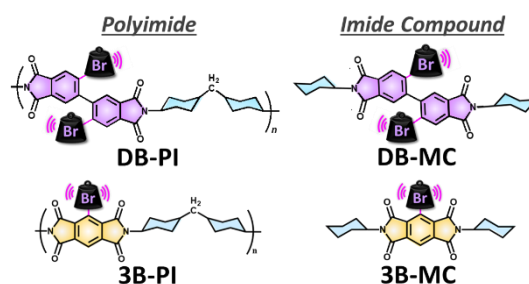


Fig. 1 Chemical structure of phosphorescent polyimides (DB-PI, 3B-PI) and low molecular imide compounds (DB-MC, 3B-MC).

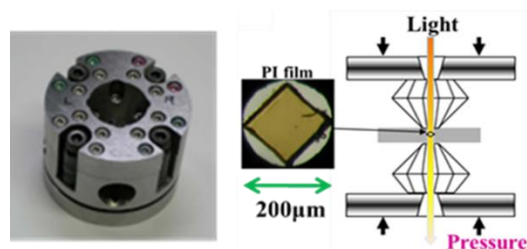


Fig. 2 Photoimage of DAC, optical microscope image of a PI film in DAC, and a schematic presentation of cross-section of DAC.

Analysis of Photoluminescence Behaviors of Phosphorescent Polyimide Films and Imide Model Compounds under Very High Pressure

Yutaro ANDO, Eisuke FUJIWARA, Ryoji ORITA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO* (Dept. Chemical Science and Engineering, 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: yando@polymer.titech.ac.jp

しかし、低圧域 (<2 GPa) において蛍光と燐光は圧力印加に対して異なる減衰挙動を示し (Fig. 3 (b,d)), DB-PI 薄膜において、蛍光は燐光に比べてより低圧域で減衰した。これは一重項および三重項励起子の失活機構の差異に起因しており、一重項励起子は Förster 機構に基づき、数十 nm 離れた分子鎖へのエネルギー移動が可能であるのに対し、三重項励起子は Dexter 機構に基づき、~数 nm で隣接した分子鎖へのエネルギー移動が主であるため、蛍光強度の減衰がより顕著となったと考えられる。一方で 3B-PI 薄膜においては、蛍光に比べ燐光がより低圧域で顕著に減衰した。これは、3B-PI が

剛直な分子構造を有し、高压印加により凝集体の分率が增大することで蛍光強度が相対的に増大したためと考えられる。

次に、超高压下における DB-MC および 3B-MC 薄膜試料の発光スペクトルを Fig. 4 に示す。DB-MC 薄膜においては、圧力印加に伴い燐光強度が顕著に増大し、8 GPa において 0 GPa の約 25 倍の発光強度が観測された。これは PMMA 中への均一分散により DB-MC 分子の凝集構造形成が抑制され、かつ圧力印加により局所的な分子運動が抑制されたために、無輻射失活が大幅に抑制されたためと考えられる。一方 3B-MC 薄膜においては、圧力印加によっても燐光強度は顕著には増大せず、1 GPa における最大の発光強度は 0 GPa の約 2 倍にとどまった。これは 3B-MC が単純な分子構造を有するため分子運動のモードが少なく、圧力印加による分子運動抑制の効果が顕著でなかったためと考えられる。DB-MC・3B-MC の局所的な分子運動としてシクロヘキシル基の回転および DB-MC のビフェニル部の回転運動が挙げられるが、DB-MC でのみ分子運動抑制の効果が顕著であった事実から、燐光強度増大の鍵はビフェニル部の回転運動の効果的な抑制と考えられる。

以上の結果より、燐光性 PI の発光強度は高压印加に伴う凝集状態の稠密化により低下すること、そして蛍光過程と燐光過程におけるエネルギー移動機構の差異により無輻射失活挙動が異なることを見出した。また、低分子イミド化合物を PMMA 中に分散させることで分子凝集を抑制し、加えて DB-MC においては圧力印加による分子運動抑制の効果により高压下において燐光発光強度が顕著に増大する現象を見出すとともに、これが主としてビフェニル部の回転運動の抑制に起因すると結論づけた。

【参考文献】 [1] J. Wakita, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 19, 15212. [2] K. Kanosue and S. Ando, *Hitachi Scientific Instrument News*, **2017**, 8. [3] Takizawa, K., *et al.*, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4764. [4] K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro. Lett.*, **2016**, 1301. [5] G. J. Piermarini *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **1973**, 44, 5377.

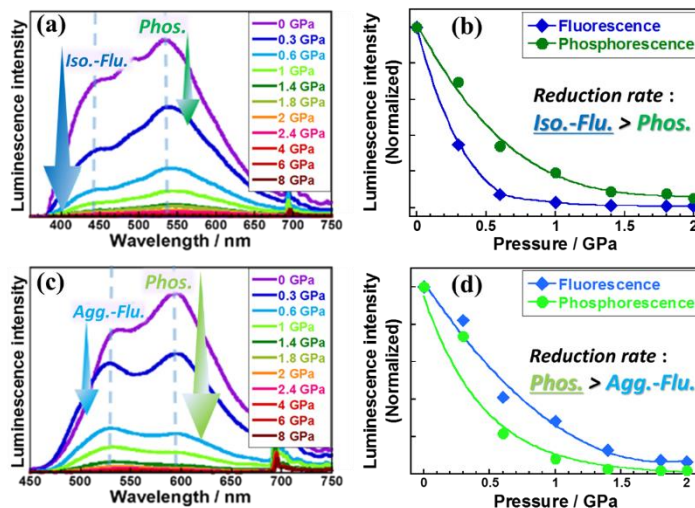


Fig. 3 Pressure-dependence of photoluminescence spectra and reduction behaviors in fluorescent and phosphorescent intensities in the low pressure range (<2 GPa) for (a,b) DB-PI and (c,d) 3B-PI film.

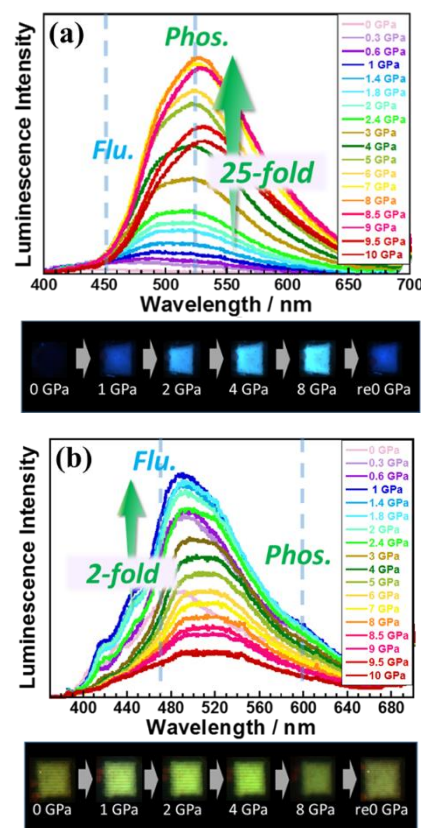


Fig. 4 Pressure-dependence of photoluminescence spectra and microscopic images of (a) DB-MC and (b) 3B-MC compounds dispersed in PMMA film (1 wt%). These films exhibited maximum emission intensities at 8 GPa and 1 GPa, respectively.