

# 液晶性を利用した高配向蛍光性ポリイミドの調製と蛍光の偏光特性評価

東工大物質理工<sup>1</sup> 柳瀬 圭太<sup>1</sup>, 田中 和幸<sup>1</sup>, 石毛 亮平<sup>1</sup>, 安藤 慎治<sup>1</sup>

【緒言】高耐熱性、高機械強度を有するポリイミド (PI) は、適切な分子設計によって蛍光・燐光発光性を発現することが知られ、極端条件下で利用できる波長変換膜などの付加価値の高い光機能性材料への展開が期待されている[1]. 中でもビフェニル骨格を有する酸二無水物を基盤とした全芳香族PIは、ジアミン部にかさ高い置換基を導入することで蛍光性を示す. この現象は置換基の立体障害によってイミド結合部分にねじれが誘起され、振動子強度  $f$  の小さな電荷移動型遷移に代わって  $f$  の大きな局所励起型遷移による励起・発光が優勢となるためである[2]. この蛍光性 PI 分子は剛直な直線状の主鎖形態を有するため、分子鎖配向を制御することで蛍光の偏光特性の制御が可能と考えられる. また、分子鎖が高い直線性を有する PI 前駆体である全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) は濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現し、この溶液を剪断流動配向後に熱イミド化することで高配向の PI 膜が調製可能である[3-4]. そこで本研究では、かさ高い含フッ素置換基をジアミン部に導入した液晶性全芳香族 PAE を新たに合成し (Fig. 1), 液晶溶液より調製した高配向 PAE 及び PI 膜の蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関を議論した.

【実験】PAE の 60 wt% NMP 溶液を Si 基板上で剪断流動を加えて一軸配向膜を調製し、昇温速度 10 °C/min にて 30 °C から 350 °C まで加熱昇温した. 式 (1) で定義される一軸配向秩序度  $S$  を、フーリエ変換偏光赤外吸収法 (偏光 FT-IR), 広角 X 線回折測定 (WAXD) および顕微偏光蛍光測定により評価し、分子鎖配向を比較した.  $S = (3\langle\cos^2\varphi\rangle - 1) / 2$  (1). ここで  $\varphi$  は剪断流動方向と分子鎖の長軸がなす角,  $\langle...\rangle$  は統計平均値を示す. 配向試料の X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構, Photon factory (PF, BL-6A, BL-10C) にて実施した. 配向試料を昇温ステージに設置し, 10 °C/min にて 30 °C から 350 °C までの昇温過程において露光時間 10 秒として約 1.6 °C 毎の回折像を得た. 熱重量分析 (TGA) は窒素気流下, 昇温速度 1 °C/min で測定した.

【結果と考察】Fig. 2 に PAE の TGA 曲線を示す. 230 °C 付近からイミド化に伴うブタノール脱離に対応する重量減少が確認された. 調製した一軸配向試料の偏光 FT-IR 測定の結果, 入射偏光赤外光の電場振動方向が試料の剪断方向に平行および垂直のスペクトル  $A_{//}$ ,  $A_{\perp}$  の間に差異が認められ, 分子鎖が剪断方向に配向していることを確認した (Fig. 3). そこで, 分子鎖長軸方向と平行な方向に遷移双極子モーメントを有する芳香環 C=C 伸縮振動 (1510  $\text{cm}^{-1}$ ) の二色比を用い, 式 (2):  $S = (D-1) / (D+2)$ ,  $D = A_{//} / A_{\perp}$  に基づいて  $S$  の温度依存性を評価した (Fig. 4, 緑). PAE の配向度  $S$  は約 0.5 であり熱イミド化が進行する温度域で減少した. これは溶媒蒸発やイミド化の過程で生じる体積収縮により作用する面内に等方的な収縮応力や

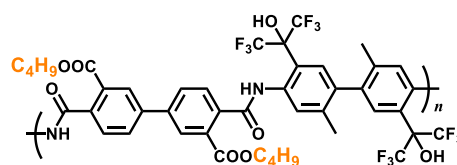


Fig. 1 Chemical structure of PAE precursor for aromatic PI exhibiting fluorescent emission.

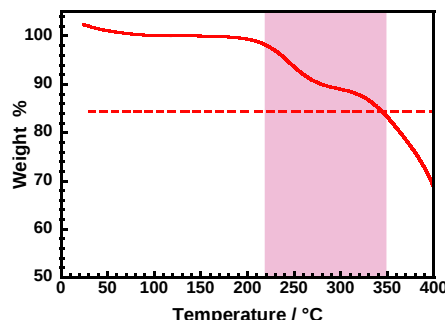


Fig. 2 TGA curve of PAE (solid line) and expected weight of the resultant PI after eliminating butanol (dashed line).

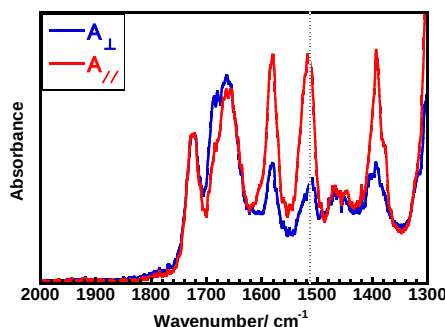


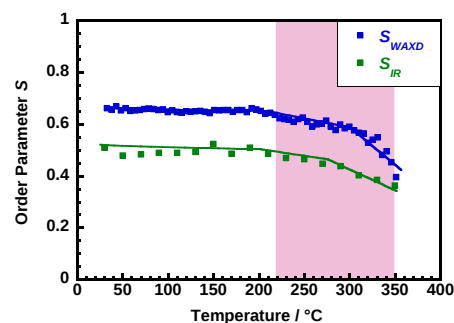
Fig. 3 Polarized FT-IR spectra of oriented PAE film with polarization direction parallel (red) and perpendicular (blue) to orientation direction.

**Orientation control of highly fluorescent polyimides using liquid crystallinity and polarization character of fluorescent emission.** Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and 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, E-mail: kyanase@polymer.titech.ac.jp

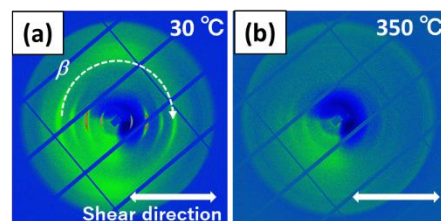
分子運動の活性化に伴う緩和により、配向が乱れたためと考えた。調製した一軸配向試料の面垂直方向から X 線を照射した際の WAXD 像を **Fig. 5** に示す。剪断流動方向に鋭い回折、それと垂直な方向に隣接分子間距離に対応する散漫な散乱が観測された。この散漫な散乱の方位角強度プロファイルを取得し、式 (3) :  $\langle \cos^2 \varphi \rangle = \int_0^\pi I(\beta) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi / \int_0^\pi I(\beta) \sin \varphi d\varphi$  と式 (1) に従って  $S$  を評価した (**Fig. 4**, 青)。ここで、 $\beta$  は回折図形上での方位角、 $2\theta$  は散乱角を示し、 $\cos \varphi = \cos \beta \cdot \cos \theta$  である。偏光 FT-IR 測定から評価した  $S$  値と同様、イミド化時に配向度が低下した。WAXD 測定から評価した  $S$  値は偏光 FT-IR 測定から評価した  $S$  値より高い値を示したが、これは偏光 FT-IR 測定では試料全体の配向度を評価しているのに対し、WAXD 測定では高配向領域のみの  $S$  を選択的に評価しているためと考えられる。さらに、これらの配向試料について偏光蛍光測定を実施した。無偏光の励起光を照射し、検出器側の偏光子 (検光子) の透過方向と剪断方向とのなす角を変化させつつ、高感度カメラ sCMOS を用いて蛍光強度を測定した。検光子透過軸が試料の剪断方向と平行 (**Fig. 6a**) および垂直 (**Fig. 6b**) の場合で蛍光強度に差異が認められ、蛍光の二色比 (蛍光強度の比) の分布を評価した (**Fig. 6c**)。偏光顕微鏡観察において、消光位においても一部に明るい箇所が観測されており (**Fig. 6d**)、この領域は二色比が低い領域と一致した。二色比の低い領域を含まない約  $2 \mu\text{m}$  四方 (局所領域) の蛍光強度の二色比、および二色比の低い領域を含む約  $200 \mu\text{m}$  四方 (巨視的領域) の蛍光強度の二色比を平均化し、式 (4) :  $\langle \cos^2 \varphi \rangle = D / (D+2)$ ,  $D = I_{\parallel} / I_{\perp}$  と式 (1) に従って配向度  $S$  を評価した。局所領域の蛍光強度から評価した  $S$  値は PAE, PI に対してそれぞれ 0.52, 0.35 であり、偏光 FT-IR 測定から評価した  $S$  値 (0.51 (PAE), 0.33 (PI)) とよく一致した。一方、巨視的領域の蛍光強度から評価した  $S$  値 (0.35 (PAE), 0.25 (PI)) は偏光 FT-IR に比べ小さく見積もられた。これは、剪断方向に配向した液晶ドメイン単体は偏光蛍光を発するものの、配向欠陥が存在するため可視波長域において出射光が散乱され、部分的に偏光解消が生じているためと考えた。一方、赤外域では光の散乱が生じないため、偏光 IR 測定から評価した  $S$  値と配向欠陥が存在しない局所領域の蛍光強度から評価した  $S$  値がよく一致したと考えられる。

【謝辞】含フッ素ジアミンモノマーをご提供いただいたセントラル硝子(株)の小川様、田中様、高橋様、松永様に御礼申し上げます。WAXD 測定は BL-6A, BL-10C (PF, 高エネルギー加速器研究機構、茨城県つくば市) にて実施した (課題番号 2016G544, 2015G587)。

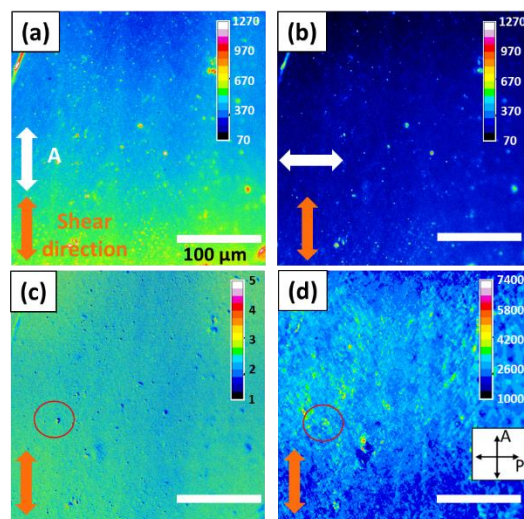
【参考文献】 [1] K. Kanosue, V. Gulbinas, S. Ando, et al., *Macromolecules* **49**, 1848-1857 (2016). [2] M. C. Choi, S. Ando, et al., *Macromolecules*, **42**, 5112-5120 (2009). [3] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003). [4] 田中和幸, 石毛亮平, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **65**, 3Pa039 (2016).



**Fig. 4** Temperature dependence of orientation order  $S$  determined by polarized FT-IR (green) and WAXD (blue).



**Fig. 5** WAXD patterns of an oriented film at (a) 30 °C, (b) 350 °C.



**Fig. 6** Microscopic image of oriented film under non-polarized UV light irradiation with analyzer (A) direction parallel (a) and perpendicular (b) to orientation direction. (c) Distribution of dichroic ratio of fluorescence intensity. (d) Ordinal cross Nicol image of oriented film for visible light.