

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・物質理工 ○奈良 麻優子・折田 良司・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】我々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、一部の燐光性 PI は可視域に凝集体に起因する吸収帯を示し、薄膜の透明性を低下させる原因となっている. [2]. 本研究では、蛍光性 PI と燐光性 PI の共重合体を調製し、凝集体形成の抑制による PI 薄膜の透明性の向上を試みるとともに、フェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) 経路の発光を示す共重合体の共重合比を調製して、発光スペクトルの制御を試みた.

【実験】Fig. 1 のアミド酸ホモポリマー及びコポリマー溶液は、以下の手順で合成した. DCHM を DMAc 中でシリル化した後、等量の酸二無水物を加えて攪拌し、アミド酸ホモポリマー溶液を得た. DBrPMDA に対し 2 当量の DCHM を DMAc 中でシリル化した後、DBrPMDA を加えて 5 分間攪拌し、その後 BPDA と DCHM を加えて攪拌しアミド酸コポリマー溶液を得た. いずれのアミド酸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】BP-PI, DBr-PI, BP-DBr5%薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル (膜厚で規格化) を Fig. 2 に示す. BP-DBr5%は、可視域の吸光度 (Abs_{500}) が DBr-PI 部の分率以下に低下し、凝集体形成が抑制されたことを示唆する. Fig. 3 に DBr-PI, BP-DBr5%の真空条件下での遅延発光スペクトルを示す. BP-DBr5%は、燐光性 DBr-PI 部の共重合比がわずか 5%にも関わらず、十分な強度の燐光発光 (630 nm) を示した. これは、BP-PI 部から DBr-PI 部への効率的な FRET が起きているためと考えられる. Fig. 4 に異なる共重合比の BP-DBr 薄膜の発光スペクトルを示す. 燐光性 DBr-PI 部の分率増加に伴い、BP-PI 部の蛍光が著しく減少し、紫外線照射により共重合 PI 薄膜はそれぞれ青色、白色、黄色と異なる発光色を示した. いずれの PI 薄膜も高い FRET 効率 ($E_{FRET} = 1 - \tau_{DA}/\tau_D$) を示し、特に BP-DBr10%は 87%と極めて高い値を示した. これはエネルギードナー (BP-PI) の発光スペクトルとエネルギーアクセプター (DBr-PI) の光吸収スペクトルの重なり ($J(\lambda)$) が大きく、エネルギー移動の速度定数 ($k_{FRET} \propto J(\lambda)$) が顕著に向上したためと考えられる. 以上から、FRET を経路した効率的な蛍光・燐光発光を示す BP-DBr 薄膜を調製するとともに、燐光性 DBr-PI 部の共重合比を制御することで高い透明性と発光色 (発光スペクトル) の制御に成功した.

【参考文献】[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).

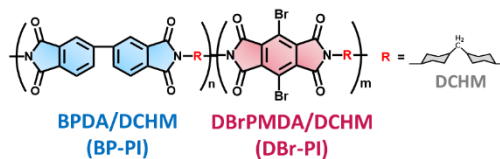


Fig. 1 Chemical structure of a co-PI.

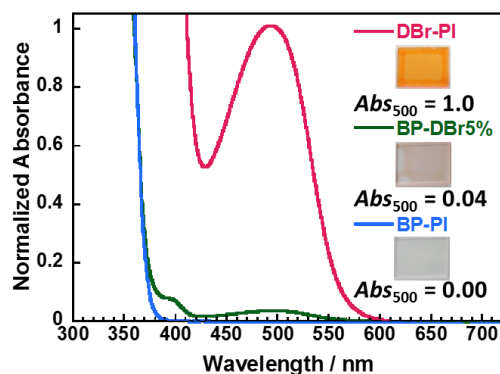


Fig. 2 Normalized UV-vis spectra of the PIs.

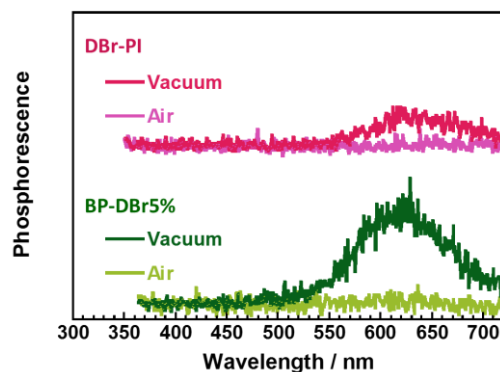


Fig. 3 Delayed luminescence spectra of PIs.

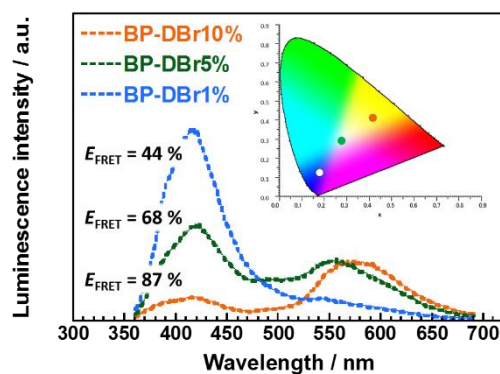


Fig. 4 Luminescence spectra of co-PIs.

Control of Fluorescence and Phosphorescence Properties of co-Polyimides Based on Energy Transfer.

Mayuko NARA, Ryoji ORITA, Kenta KANOSUE, 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, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: mnara@polymer.titech.ac.jp