

P-12

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発光スペクトル制御

(東工大・物質応化) ○奈良 麻優子, 折田 良司, 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 [1,2]. 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, 薄膜の透明性が低下する原因となっている [2]. 本研究では, 蛍光性PIと燐光性PIの共重合体に着目し, 共重合比を調整することで発光スペクトルの制御を試みた. さらに, フェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) を利用することで, 燐光性 PI の凝集を防ぎ, 高い透明性を有し, かつ高い燐光発光性を発現する PI 薄膜の調製を試みた.

【実験】Fig. 1 に構造を示す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 時間熱処理することで PI 薄膜を得た.

【結果と考察】BP-PI, DBr-PI, 共重合 PI (Co-PI) 薄膜の光吸収スペクトル(膜厚で規格化)を Fig. 2 に示す. Co-PI は, 凝集体に起因する可視域の吸光度(Abs_{500})が低下し, 透明性の向上が確認された. Fig. 3 に BP-PI の吸収波長で励起した Co-PI 薄膜の発光スペクトルを示す. Co-PI 薄膜は BP-PI 由来の蛍光(410 nm)と DBr-PI 由来の発光(580 nm)を示し, DBr-PI 部の発光強度は DBrPMDA の分率増加に伴い著しく増加した. これは, BP-PI 部から DBr-PI 部に効率的な FRET が生じていることを示す. 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 Co-PI ($n=0.02$) は 95 %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. Fig. 4 に Co-PI 薄膜の CIE 色度図と紫外線照射時の写真を示す. Co-PI 薄膜は DBr-PI 分率の増加がわずかであるにもかかわらず, 紫外線照射によりそれぞれ青色, 白色, 黄色と顕著な発光色変化を示した. 以上から, 燐光発光成分の共重合比を調整することで高い透明性と発光色の制御に成功した.

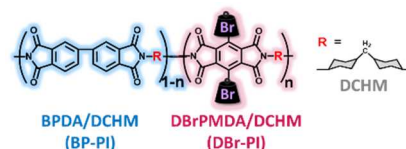


Fig. 1 Chemical structure of a Co-PI.

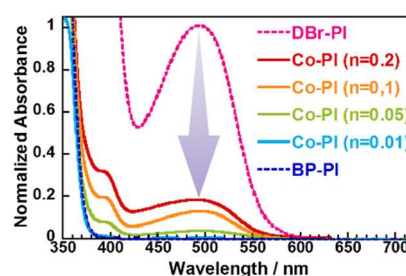


Fig. 2 Normalized UV-vis spectra of the PIs.

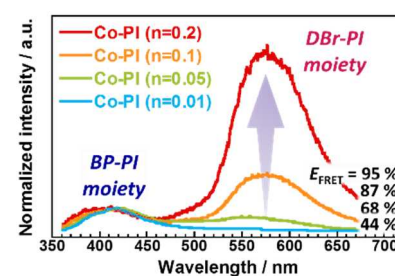


Fig. 3 Luminescence spectra of Co-PIs with different Br-monomer ratios.

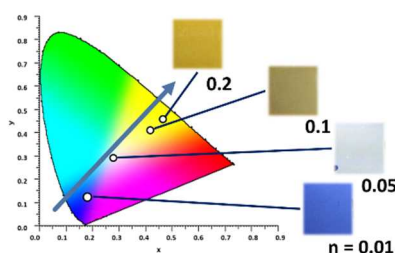


Fig. 4 CIE coordinates of the Co-PIs and film image under UV light.

- [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).

Control of Luminescence Spectra of co-Polyimides Based on Förster Resonance Energy Transfer.

Mayuko NARA, Ryoji ORITA, 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: 03-5734-2889, e-mail address: mnara@polymer.titech.ac.jp