

分子鎖末端に臭素を導入したポリイミド薄膜の室温燐光特性と光物理過程の解析

東工大・物質理工 ○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・室温燐光性ポリイミド (PI) を開発してきた[1–3]. 特に室温燐光性 PI (RTP-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 RTP-PI は可視域に凝集体に起因する吸収帯を示し、そのため薄膜は着色し透明性が低下する[2]. 本研究では、臭素原子を含む末端基を蛍光性 PI の分子鎖末端に導入した新規 PI を合成し、無色透明かつ室温燐光特性を示す PI 薄膜の開発を試みた. ここで、PI 主鎖から末端基へのフェルスター共鳴エネルギー移動 (FRET) を利用することで、末端基由来の発光が強化されるような分子設計を行うとともに、発光寿命測定による光物理過程の解析を行った.

【実験】Fig. 1 に示す ODPA/DCHM-4BrNA (OD-4Br) 薄膜は以下の手順で作成した. DCHM を DMAc 中でシリル化した後、酸二無水物 (ODPA) を加えて攪拌し、両末端が DCHM となるポリアミド酸溶液を得た. さらに、臭素を含む酸二無水物を加えて攪拌し、OD-4Br のアミド酸溶液を得た. アミド酸溶液の固形分濃度は 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 OD-4Br 薄膜を得た.

【結果と考察】OD-PI、OD-4Br 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル／発光スペクトルを Fig. 1 に示す. OD-PI 薄膜は可視域に吸収帯を持たず高い透明性を示す[1]. 一方、OD-4Br 薄膜は OD-PI 主鎖由来の吸収帯に加え、末端基由来の弱い吸収帯 (420 nm) を示すものの、十分に高い透明性を保持した. OD-PI 主鎖の光励起により、OD-4Br 薄膜では主鎖由来の蛍光 (401 nm) と末端基由来の発光 (513 nm) が観測され、UV 照射下において緑色発光を示した. 蛍光寿命測定より算出した FRET 効率 ($E_{\text{FRET}} = 1 - \tau_{\text{DA}}/\tau_{\text{D}}$) は 48 % であり、主鎖から末端基への効率的な FRET が生じている. Fig. 2 に OD-4Br 薄膜の大気中・真空中における発光スペクトルを示す. 真空中では二つの新たな発光ピーク (560, 600 nm) が観測された. これは大気中酸素 (三重項) へのエネルギー移動による三重項励起子の失活が抑制されたことによる末端基由来の室温燐光と考えられる. Fig. 3 に OD-4Br 薄膜の 600 nm における燐光発光減衰曲線を示す. 大気中・真空中において、いずれも 0.63 ms と 5.35 ms の長い発光寿命を有することから、OD-4Br 薄膜は真空中だけでなく大気中においても、末端基由来の室温燐光を示すことが明らかとなった. 以上から、蛍光性 PI の分子鎖末端に臭素を含む末端基を導入することで、薄膜の高い透明性を維持し、かつ効率的な FRET と末端基の一重項から三重項への効率的な項間交差を経由した室温燐光を示す新たな PI 薄膜の作成に成功した.

【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). [3] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39-49 (2019).

Analysis of Room-temperature Phosphorescence Properties and Photophysical Processes of Polyimides end-capped with Brominated groups.

Mayuko NARA, Ryoji ORITA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO

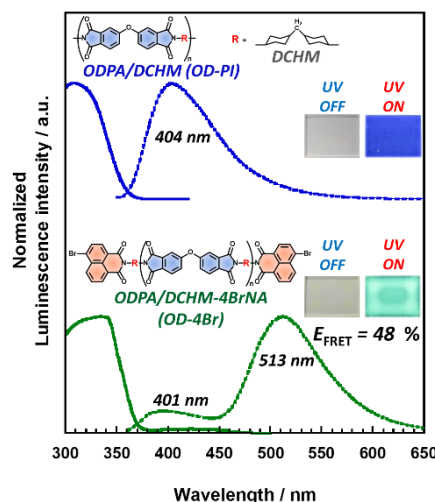
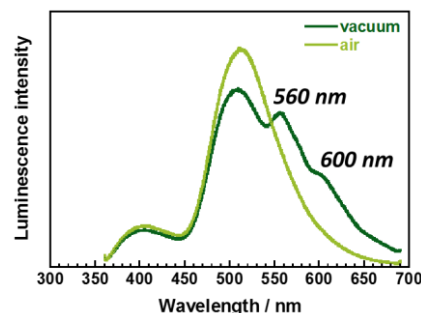
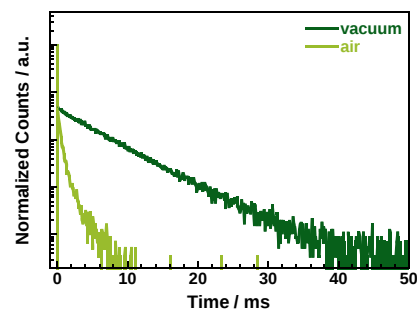
Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: mnara@polymer.titech.ac.jp

Fig. 1 Absorption / emission spectra of OD-PI and OD-4Br films.

Fig. 2 Luminescence spectra of OD-4Br film under air and vacuum conditions. ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$).Fig. 3 Phosphorescence decay curves of OD-4Br film. ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$).