

温度可変発光スペクトル測定に基づく高蛍光性ポリイミドの発光特性解析

東工大・物質理工¹ ○奈良 麻優子¹・藤原 瑛右¹・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹

【緒言】我々はこれまでに一次構造を制御することで、様々な発光色を示す蛍光・室温発光性ポリイミド (PI) を開発してきた [1-3]. また、高い回転自由度を示す柔軟な結合を有する酸二無水物を導入することで PI 分子鎖の凝集状態が疎になり、発光量子収率が增大することを報告している ($\Phi = 0.11 \sim 0.20$) [1]. 先行研究において、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DCHM) をジアミンとして用いた 4 種類の蛍光性 PI においては、DCHM の高い分子運動性によって無輻射失活過程が促進されることが明らかとなった [4]. 本研究では、DCHM よりも剛直な骨格を有するシクロヘキサジアン (CHDA) のメタ体とパラ体を用いた二種類の PI (Fig.1) を新規に合成し、温度可変発光スペクトルおよび発光寿命測定、低温下での発光量子収率測定を行った.

【実験】酸二無水物 (ODPA) と DCHM または CHDA を窒素雰囲気下の DMAc 溶液中にて反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た. この溶液を石英基板上にスピンコートし、70 °C で乾燥後、220 °C で熱イミド化を行うことで PI 薄膜を得た.

【結果と考察】OD-PI, *p*-CH, *m*-CH 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. いずれの PI 薄膜も吸収帯は紫外域にあるため無色透明であり、UV 照射下で青色蛍光を示した. Fig. 2 に室温および 77 K における各薄膜の発光量子収率を示す. *p*-CH, *m*-CH は OD-PI と比較して、室温で 2 倍以上の発光量子収率を示し、77 K までの降温に伴う発光量子収率の増大は小さい. これは剛直なジアミンの導入により、蛍光発光と競合する局所的な分子運動に起因した無輻射失活が、室温においても十分に抑制されたためと考えられる. Fig. 3 に 80 ~ 298 K での温度可変発光寿命測定から得た各薄膜試料の平均の蛍光寿命を示す (励起および蛍光波長は各々 340, 410 nm とした). 室温付近における蛍光寿命の順列は OD-PI < *p*-CH < *m*-CH となった. この結果より、OD-PI, *p*-CH, *m*-CH の順にジアミン部の運動性が低下すると考えられる. また、80 K 付近では OD-PI と *p*-CH が同程度の蛍光寿命を示すのに対し、*m*-CH はより長い寿命を示した. 80 K においては分子運動が十分抑制されていることを考慮すると、この蛍光寿命の違いは分子鎖間励起エネルギー移動に伴う無輻射失活の頻度の差に起因し、*m*-CH の分子鎖間距離が他の PI と比較して大きいことが示唆される. 以上の結果から、PI の無輻射失活過程はジアミン部の分子運動性に強く依存することを解明し、分子運動性の低い剛直なジアミンの導入によって、室温において高い発光量子収率 (28 %) を示す PI 薄膜の作成に成功した.

[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, (2016).

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

[4] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *The abstract of Annual Meeting on Photochemistry 2019*, 1A01

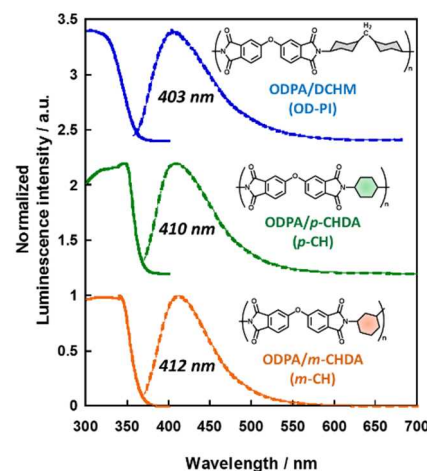


Fig. 1 Absorption / emission spectra of OD-PI, *p*-CH, *m*-CH films.

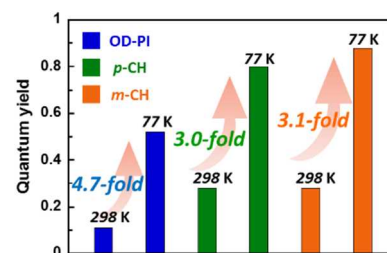


Fig. 2 Quantum yield of OD-PI, *p*-CH, *m*-CH films at 298 and 77 K.

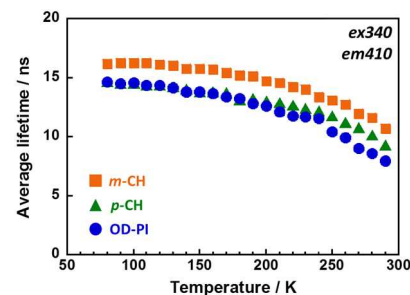


Fig. 3 Average fluorescence lifetime at each temperature from 80 to 298 K.

Analysis of Luminescence properties of Highly Luminescent Polyimides based on Variable Temperature Measurements.

Mayuko NARA, Eisuke FUJIWARA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO.

(¹Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: mnara@polymer.titech.ac.jp