

の蛍光・燐光特性解析

(東工大物質理工) ○奈良 麻優子・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

Analysis of fluorescence and phosphorescence properties of highly luminescent polyimides based on variable temperature measurements(Tokyo Tech.) NARA, Mayuko; FUJIWARA, Eisuke; ISHIGE, Ryohei; ANDO, Shinji

Abstract: The photo-luminescence mechanism of highly fluorescent polyimide (HFPI) films, which were synthesized from four dianhydrides and an alicyclic diamine, were analyzed by variable temperature static and time-dependent luminescence spectra. The HFPIs exhibited a significant increase in fluorescence intensity with decreasing temperature. Moreover, the HFPIs derived from dianhydride having flexible linkages exhibited a distinct phosphorescence peak (500 nm) at low temperatures (< 150 K), and the luminescence quantum yield increased by 4.7 times at 77 K compared with 298 K. This result indicated that non-radiative deactivation induced by local molecular motion of PI chain is competing with radiative transition, and the former was effectively suppressed at 77 K. These findings are beneficial to develop novel molecular design concept of highly luminescent PIs.

【序】発光特性を付与したポリイミド (PI) は、高い耐熱性と機械的強度を有する新規発光材料として近年注目を集めている。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・室温燐光性 PI を開発してきた^[1,2,3]。また、柔軟な回転自由度の高い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、発光量子収率が向上することを報告している ($\Phi = 0.11 \sim 0.20$)^[1]。本研究では、更なる発光量子収率の向上のため、これまで報告してきた 4 種類の無色透明かつ青色蛍光を示す PI 薄膜 (Fig. 1) の光物理過程の理解を目的として、それぞれの PI 薄膜に対して温度可変の発光スペクトルおよび発光寿命測定を行った。

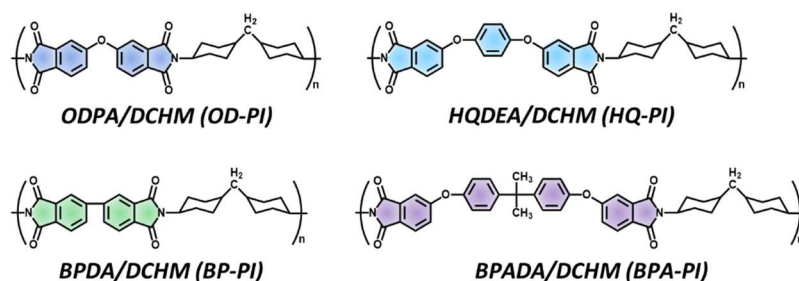


Fig. 1. Chemical Structures of Fluorescent PIs.

【実験】窒素雰囲気下において、酸二無水物を DMAc 中で 4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DCHM) と反応させ、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。溶液を石英基板上にスピコートし、70 °C で乾燥後、220 °C で熱イミド化を行うことにより PI 薄膜を得た。

【結果と考察】OD-PI 薄膜の温度可変発光スペクトル (Fig. 2a) において、温度低下に伴い蛍光 (400 nm) 強度が増大するとともに、新たな発光ピーク (500 nm) が観測された。後者の発光は 77 K で 680 ms の長寿命を示したことから、燐光に帰属した。その他の PI 薄膜においても低温下において燐光発光が観測されたことから (Fig. 2b), 本研究で用いた 4 種の PI の光物理過程には励起一重項からの蛍光 (k_F) や内部転換 (k_{IC}) のみならず、項間交差 (k_{ISC}) が関与していると考えられる (Fig. 2c)。積分球で測定した発光量子収率 ($\Phi_{298\text{ K}}=0.11$) を基準として、OD-PI 薄膜の各温度での蛍光および燐光量子収率を温度可変発光スペクトルのピーク面積比から相対法により算出したところ (Fig. 2d), 温度低下にともない蛍光量子収率が緩やかに増大する一方で、燐光量子収率は 150 K 以下で顕著に増大した。その結果, 77 K における発光量子収率は室温の 4.7 倍まで増大したが, これは 150 K 以下で分子運動が強く抑制された結果, 励起三重項からの燐光発光 (k_P) が無輻射失活 (k_{TS}) に対して優勢になったためと考えられる (Fig. 2c)。さらに OD-PI を含む 4 種類の PI 薄膜の 30 – 298 K における蛍光寿命を測定したところ (Fig. 2e), いずれの PI も温度低下とともに蛍光寿命 ($\tau = 1/(k_F + k_{IC} + k_{ISC})$) が大幅に増加した。これは, 温度低下とともに分子運動が抑制され, k_{IC} が減少したためである。また, HQ-PI と BPA-PI は OD-PI と同様に 150 K 以下で燐光発光 (500 nm) の強度が顕著に増大した (Fig. 2b)。以上のことから, 4 つの PI の類似した蛍光・燐光における無輻射失活過程は PI の共通構造であるジアミン部の分子運動性に強く起因すると考えられ, 分子鎖の局所的な運動の抑制が発光性 PI の発光量子収率の飛躍的な向上につながる事が明らかとなった。

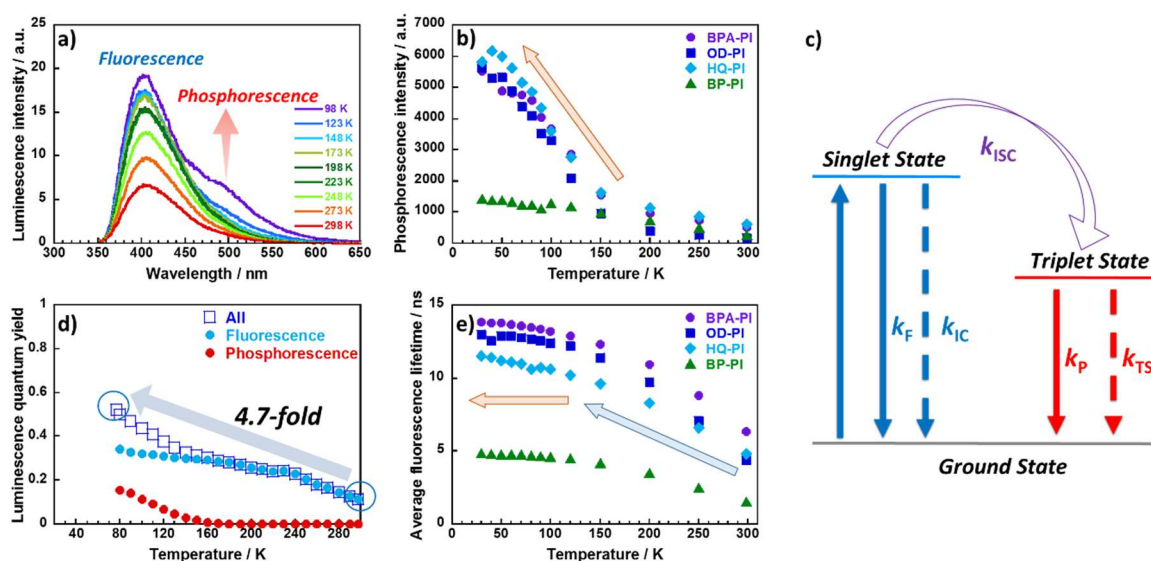


Fig. 2. (a) Luminescence spectra and (d) Luminescence relative quantum yields of OD-PI at variable temperature. (b) Phosphorescence intensity and (e) Average fluorescence lifetime of BPA-PI, OD-PI, HQ-PI and BP-PI at variable temperature. (c) Schematic photophysical processes of the PIs.

- [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).