

ナフタレン骨格を有する蛍光・燐光性イミド化合物および ポリイミド薄膜の光学特性解析

東工大物質理工¹・JFE ケミカル² ○土井 真里奈¹・武藤 江一郎¹・奈良 麻優子¹・梁 乃強¹・藤原 瑛右¹
・佐野 浩介²・森 浩章²・石毛 亮平¹・安藤 慎治¹

【諸言】 発光性ポリイミド (PI) は耐熱性・機械的強度・化学的安定性に優れており、中でもストークスシフトの大きな室温燐光を示す PI は、太陽光発電用の波長変換膜などへの応用が期待されており[1-3]、その実用化には、膜の発光量子収率や透明性等、さらなる光学特性の向上が望まれている。室温燐光性 PI は、低温下 (77 K) において無輻射失活の原因となる分子鎖の局所運動が抑制されるため、燐光強度が顕著に増大する[2]。従って、室温においても分子運動性が抑制される剛直な構造を有する化合物において、燐光強度の増大が期待できる。また、PI の酸二無水物部に臭素を導入することで、重原子効果により項間交差が促進され、燐光強度が増大することが報告されている[3]。そこで本研究では、剛直なナフタレン骨格を有する低分子イミド化合物 (MC) および PI、ならびにそれらに臭素原子を導入した MC および PI を合成し、一次構造の剛直性や重原子効果が PI 化合物群の発光特性に及ぼす影響を検討した。

【実験】 2,3,6,7-ナフタレン酸二無水物 (NT) および NT を臭素置換した DBrNT をそれぞれ用いて、MC (NT-MC および Br-MC) および PI (N6-PI および Br6-PI) (Fig. 1) を合成し、それらの光学特性を検討した。MC については、孤立分子に固有の光学特性を評価するため、PMMA 中に分散させた膜を調製した。また、NT および DBrNT のホモポリイミド酸は溶解性に乏しく調製が困難なため、溶解性に優れかつナフタレン骨格部の発光に関与しない 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) との共重合 PI 膜を合成して評価した。

【結果と考察】 Fig. 2 に NT-MC と N6-PI の大気中および真空中における発光スペクトルおよび燐光スペクトルをそれぞれ示す (励起波長: 375 nm)。発光スペクトルでは、両試料とも大気中で 400 nm 付近に蛍光発光を示したが、燐光スペクトルでは 500–700 nm に発光が観測されたことから、両試料とも室温燐光を示すことが明らかとなった。また、両試料の室温大気中での蛍光寿命 (τ_f) と 77 K での燐光寿命 (τ_p) を発光強度減衰曲線から評価したところ (Table 1), N6-PI の τ_f , τ_p はともに NT-MC に比べ小さな値を示した。これは、N6-PI の凝集状態がより密であり、分子鎖間の励起エネルギー移動を介した無輻射失活が促進されたためと考えられる。ただし、N6-PI は低温 (77 K) において秒単位の極めて長い寿命の燐光を示すことが見出された。

Fig. 3 に、酸二無水物部に臭素を導入した Br-MC および Br6-PI の室温大気中での発光スペクトルを示す (励起波長: 390 nm)。両試料とも 420 nm 付近に比較的弱い蛍光、500–700 nm に明確な燐光を示したことから、臭素の重原子効果により項間交差が促進されたことが示された。

以上の検討より、ナフタレン骨格を有する PI (N6-PI, Br6-PI) において明確な燐光発光性を確認し、剛直部位導入による分子運動の抑制と重原子導入による項間交差の促進が燐光性向上の鍵となることを実証した。

【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, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, 3, 39-49 (2019). [3] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.*, 5, 1301-1305, (2016).

Analysis of Luminescence Properties of Fluorescent and Phosphorescent Imide compounds and Polyimides having Naphthalene Core.

Marina DOI¹, Koichiro MUTO¹, Mayuko NARA¹, Naiqiang LIANG¹, Eisuke FUJIWARA¹, Ryohei ISHIGE¹, Kosuke SANO², Hiroaki MORI², Shinji ANDO¹ (1Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan ²Chem. Res. Lab., JFE Chem. Co., Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835, Japan)

¹Tel& Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

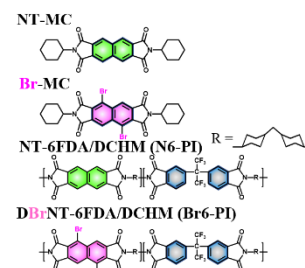


Fig. 1 Chemical structures of photoluminescent MCs and PIs

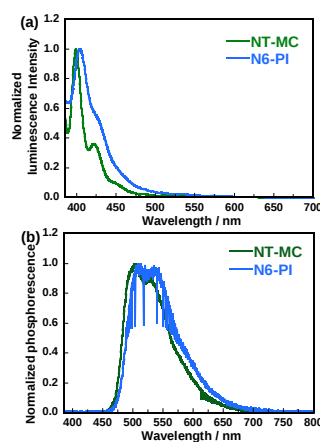


Fig. 2 (a) Emission spectra in air and (b) phosphorescence spectra under vacuum; NT-MC (green) and N6-PI (blue) (λ_{ex} =375nm).

Table 1 Emission lifetimes of NT-MC and N6-PI.

	τ_f [ns]	τ_p [s]
NT-MC	5.95	3.63
N6-PI	3.87	1.77

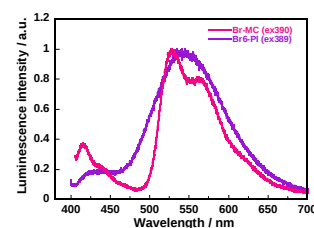


Fig. 3 Emission spectra of DBrNTs