

P12 含硫黄ポリイミドの蛍光・燐光特性に対する重原子効果の検証

東工大・物質理工¹ ○山松 寛華・田淵 敦子・Naiqiang Liang・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】蛍光性ポリイミド(PI)は剛直な一次構造に起因して耐熱性、耐光性、透明性、化学的安定性、機械的強度に優れることから、太陽光波長変換膜への応用が期待される[1]。初期の蛍光性PIでは、励起光と発光の波長の差であるストークスシフト(SS)が小さいことが課題となっていた。一方、燐光は励起一重項から励起三重項状態への項間交差を伴うため、蛍光に比べてSSの大きな発光を示し、かつ重原子の導入により促進される。われわれは重ハロゲンである臭素を導入したPIが、室温燐光を示すことを報告している[2,3]。また当研究室の先行研究において、酸二無水物に軽元素である酸素を含むPIが低温、真空下で明るい燐光を示すことが見出されている[4]。そこで本研究では、酸素と同じ16族元素である硫黄を酸二無水物に重原子として導入したPI群を合成し、その蛍光・燐光特性を考察した。

【実験】ジアミン(1,4-*t*-DACH)と酸二無水物ODPA, SDPA, 2SDEA, 3SDEA (Fig. 1)を窒素雰囲気下のDMAc溶媒中にて反応させ、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コートし、70℃で50 min乾燥後、220℃で1.5 h熱イミド化を行いPI薄膜を得た。

【結果と考察】OD-14CH, SD-14CHのPI薄膜は無色透明であり、紫外線照射下において青色の蛍光を示した。一方、2S-14CH, 3S-14CHのPI薄膜は淡黄色であり、紫外線照射下において緑色の蛍光を示した。OD-14CH, SD-14CH, 2S-14CH, 3S-14CHの励起/発光スペクトルと試料の外観写真をFig. 2に、蛍光量子収率と蛍光寿命をFig. 3に示す。ここで、励起波長はOD-14CH, 2S-14CHは365 nm, SD-14CH, 3S-14CHは405 nm, 蛍光波長はピーク値を用いた。SD-14CHはOD-14CHと比較して長波長蛍光を示した。また、2S-14CH, 3S-14CHはいずれも500 nmにSSの大きな蛍光を示した($SS = 5000 \sim 6316 \text{ cm}^{-1}$)。硫黄原子は酸素原子と比較して電子雲の広がりが大きく、 π 共役長が拡張されるため、遷移エネルギーが減少し、長波長蛍光を示したと考えられる。また含硫黄PIの蛍光量子収率と蛍光寿命は、いずれもOD-14CHと比較して小さい。これは硫黄のもつ重原子効果により項間交差が促進され、励起一重項から励起三重項状態へ遷移したためと考えられる。しかしFig. 1に示すPI薄膜はいずれも大気圧・室温下において燐光を発現しなかった。これは分子間でのエネルギー移動や分子運動に伴う無輻射失活、PI薄膜に吸着した酸素分子へのエネルギー移動による消光などに起因すると推察される。ただし、真空下で測定した含硫黄PIの室温発光スペクトルでも燐光がみられないことから、無輻射失活に対する酸素の寄与は小さいと考えられる。今後は低温下(液体窒素温度)での光学測定を行い、硫黄原子がPIの燐光発光に与える影響を考察する予定である。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 15212–15224.
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS Macro Lett.* **5** (2016) 1301–1305.
- [3] K. Kanosue, S. Hirata, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.* **3** (2019) 39–49.
- [4] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *Polymer Preprints*, Japan 1Pb046 (2020)

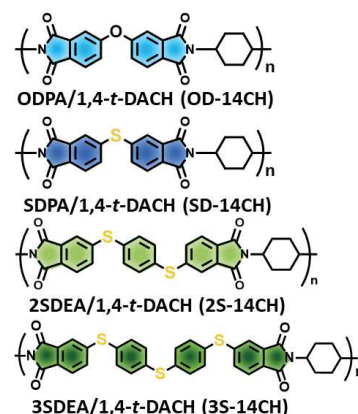


Fig. 1 Chemical structures of photo-luminescent polyimides.

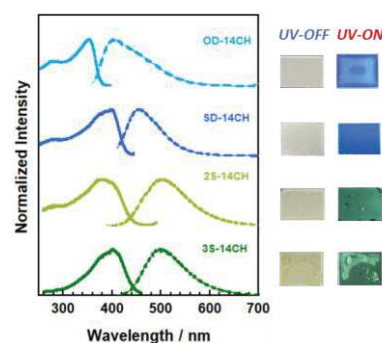


Fig. 2 Excitation / emission spectra and appearances of OD-14CH, SD-14CH, 2S-14CH and 3S-14CH PIs.

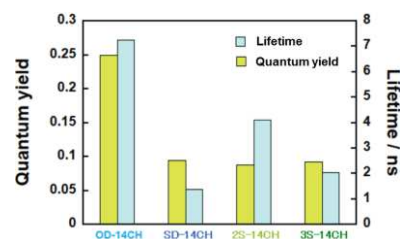


Fig. 3 Quantum yields and lifetime of fluorescence of OD-14CH, SD-14CH, 2S-14CH and 3S-14CH PIs.

Verification of the heavy atom effect on fluorescence and phosphorescence properties of sulfur-containing polyimides

Hiroka Yamamatsu, Atsuko Tabuchi, Naiqiang Liang, 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: yamamatsu.h.aa@m.titech.ac.jp