

チアンスレン基を有するイミド化合物およびポリイミドの蛍光・燐光特性

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

【緒言】蛍光・燐光発光性ポリイミド (PI) は、耐熱性、耐光性、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[1,2]。高効率の波長変換膜には、太陽光パネルの素子の分光感度の高い長波長発光が要求される。燐光は項間交差を伴うため、蛍光と比較してストークスシフト (SS) の大きな長波長発光を示し、かつ重原子の導入により項間交差が促進されることが知られている。我々は先行研究[3]において、酸二無水物部にチオエーテル結合を有する含硫黄 PI が低温下において明るい燐光を示し、エーテル基をもつ類似の PI と比較して高い項間交差量子収率を示すことを明らかにした。また、チアンスレンは $n-\pi^*$ 遷移によってスピン軌道結合が誘起されるため、固体状態で高い三重項生成率と強い燐光発光特性を示すことが知られている[4]。そこで本研究では、チアンスレン基を導入した酸二無水物 (TADA) を合成し、PI (TADA-DCHM) とその繰り返し単位に相当するモデル化合物 (TA-MC) の光学特性を調査した。

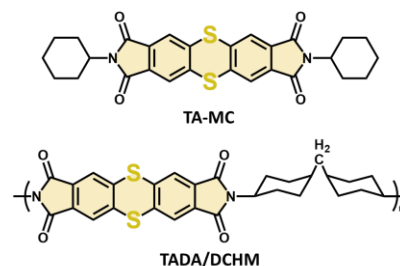


Fig. 1 Chemical structures of TA-MC and TADA/DCHM.

【実験】PMMA に対して TA-MC を 1.0 wt% の濃度で分散させたトルエン溶液を、石英基板上にスピコートし、60°C で乾燥後、110 °C で真空乾燥することでモデル化合物の PMMA 分散薄膜を得た。またジアミン (DCHM) と酸二無水物 (TADA) を窒素雰囲気下、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°C で 50 min, 220°C で 1.5 h 熱イミド化を行い PI 薄膜を得た。

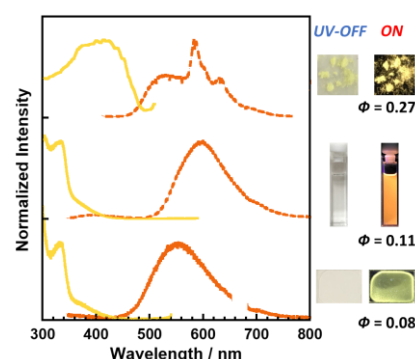


Fig. 2 Excitation / emission spectra of TA-MC (upper: polycrystalline state, middle: in CHCl_3 solution (5×10^{-5} M) state, bottom: dispersed in PMMA matrix).

【結果と考察】Fig. 2 に TA-MC の結晶状態、溶液状態、分散薄膜中における励起／発光スペクトルと外観写真、発光量子収率 (Φ) を示す。TA-MC の PMMA 分散薄膜は無色透明であり、紫外線照射下において黄色の蛍光を示した。一方、溶液中では 395, 600 nm に蛍光発光を示した。前者はフランクコンドン状態に近い状態からの蛍光、後者は大きな構造緩和を伴う蛍光と考えられる。結晶中では強い $\pi-\pi$ スタッキングによる凝集により黄色の着色を呈し、525, 585, 632 nm に発光を示した。525 nm の発光はナノ秒単位の寿命を有することから蛍光に、585, 632 nm の発光はミリ秒単位の寿命を有することから励起三重項の異なる振動構造に対応した燐光に帰属した。結晶中では溶液中に比べ高い Φ を示したが、これは結晶中において分子運動が強く抑制されたためと考えられる。Fig. 3 に TADA-DCHM の (a) 室温大気圧下における励起／発光スペクトル、(b) 真空条件下、(c) 温度可変条件下における発光スペクトルを示す。TADA-DCHM は凝集構造に由来する黄色を呈し、紫外線照射下で 570 nm に橙色蛍光を示した。また真空や低温 (223 K 以下) 条件下では無輻射失活が抑制された結果、650 nm に燐光を示した。今後は高効率の波長変換膜実現に向けて凝集状態を制御し、無色透明の薄膜を合成する予定である。

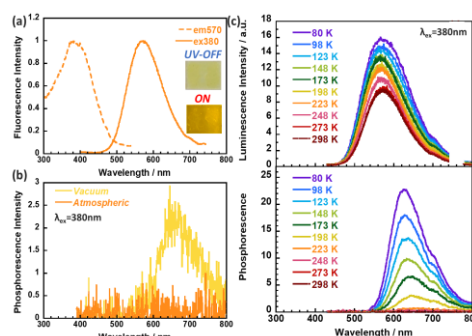


Fig. 3 (a) Excitation / emission spectra, (b) phosphorescence spectra under vacuum, and (c) variable temperature luminescence spectra of TADA-DCHM.

【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] H. Yamamatsu, A. Tabuchi, L. Naiqiang, R. Ishige, S. Ando, *高分子討論会*, **70**, 1G12 (2021). [4] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, *Nuovo Cim. D* **15** (1993) 1521–1532.

Fluorescence and Phosphorescence Properties of Imide Compound and Polyimide having Thianthrene in the Main Chain

Hiroka Yamamatsu, Atsuko Tabuchi, Naiqiang Liang, Ryohei Ishige and Shinji Ando

(Dep. 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