

長波長蛍光・燐光を示すチアンスレン含有イミド化合物およびポリイミドの発光特性

東工大・物質理工 ○山松 寛華・田淵 敦子・梁 乃強・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】高発光性ポリイミド (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ている[1]。高効率の太陽光波長変換膜には、受光素子が高い分光感度を有する可視長波長域の発光と可視域における高い光透過性が要求される。燐光は励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差を伴うため、蛍光に比して長波長の発光を示す。また、項間交差はスピン-軌道相互作用の大きな重原子の導入により促進されることが明らかとなっている[2]。我々は先行研究において、酸二無水物部にチオエーテル基を導入した PI がエーテル基を導入した類似の PI と比較して低温下で明るい燐光を示し、項間交差の速度定数が約 8 倍向上することを報告した[3]。また、チアンスレン基は V 字型構造を形成することで $n-\pi^*$ 遷移を有し、スピン軌道結合が誘起されるため、固体状態において高い三重項生成率と強い燐光発光特性を示すことが報告されている[4,5]。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、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 PI (TA-DC) 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)。さらに、かさ高い $-\text{CF}_3$ 基を有する酸二無水物 (6FDA) および青色蛍光を示す酸二無水物 (ODPA) との共重合体 (FCoPI-20, OCoPI-20) を合成し (Fig. 1)、それらの光学特性を調査した。

【実験】Fig. 1 に示すモデル化合物 TA-MC の PMMA 分散薄膜および PI 薄膜は、以下の手順で調製した。PMMA のトルエン溶液中に TA-MC を 1.0 wt% で分散した溶液をスピンコート法により石英基板上に塗布し、窒素気流下、60 °C で 20 min 乾燥後、100 °C で 30 min 乾燥した。その後、110 °C で 1 h 真空乾燥することで溶媒を除去した。一方、DCHM を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中でシリル化した後、等量の TADA を加えて 24 h 攪拌しポリアミド酸溶液を得た。また、6FDA (ODPA) に対し 20 mol% の TADA を用意し、シリル化した DCHM の DMAc 溶液に 6FDA (ODPA)、TADA の順に加えて攪拌し、ポリアミド酸共重合体を得た。これらの溶液を石英基板上にスピンコートし、窒素気流下、70 °C で 50 min 乾燥後、220 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い PI 薄膜を得た。

【結果と考察】TA-MC の結晶状態、 CHCl_3 溶液中、PMMA 分散薄膜中における励起/発光スペクトルおよび外観写真、発光量子収率 (Φ) を Fig. 2 に示す。結晶中では強い $\pi-\pi$ 相互作用による凝集により黄色着色を呈し、525 nm に蛍光、585, 605, 632 nm に異なる振動構造の励起三重項に対応した燐光を示した。また、結晶中における強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用により分子運動が抑制された結果、 CHCl_3 溶液中、PMMA 分散薄膜中と比較して高い Φ 値を示した。一方、 CHCl_3 溶液中では 395, 600 nm に蛍光を示した。395 nm のストークスシフト (SS) の小さな蛍光は Frank-Condon 状態付近の準安定構造からの蛍光と考えられ、一方 600 nm の SS の極めて大きな蛍光 ($\nu=13184\text{ cm}^{-1}$) は、励起状態において V 字型から平面型へと大きく構造緩和 (Fig. 3) したことに起因すると考えられる。TA-MC の PMMA 分散薄膜は無色透明であり、335 nm の紫外線照射により 550 nm に SS の大きな蛍光 ($\nu=11669\text{ cm}^{-1}$) を示した。これは溶液中

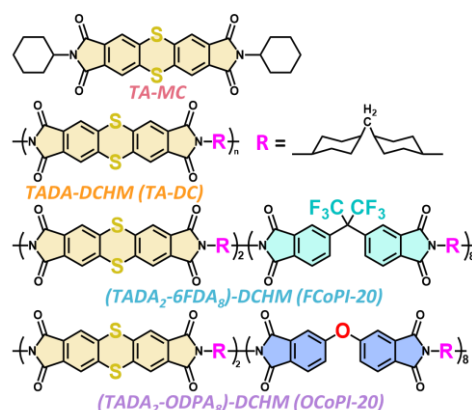


Fig. 1 Structures of TA-MC, homo-PI (TA-DC), and CoPIs (FCoPI-20, OCoPI-20).

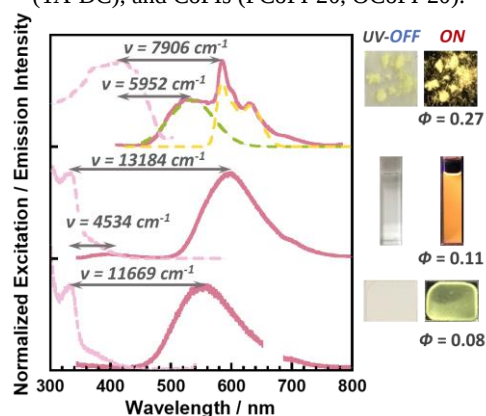


Fig. 2 Excitation / emission spectra and photographs of TA-MC in polycrystalline state, CHCl_3 solution state ($5 \times 10^{-5}\text{ M}$), and dispersed in PMMA film.

Optical Properties of Thianthrene-containing Imide Compound and Polyimides Exhibiting Extremely Long-wavelength Fluorescence and Phosphorescence

Hiroka YAMAMATSU, Atsuko TABUCHI, Naiqiang LIANG, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)
Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: yamamatsu.h.aa@m.titech.ac.jp

と同様、励起状態において大きな構造緩和が生じたためと考えられる。また、低温条件下 (< 240 K) で分子運動が抑制された結果、575 nm に明るい燐光を示し、77 K における Φ は $\Phi_{77K} = 0.36$ まで上昇した (Fig. 4 (a))。一方、Fig. 5 より TA-DC は凝集構造に由来する黄色着色を呈し、380 nm の紫外線照射により 570 nm に橙色蛍光を示した。また、低温下 (< 240 K) で分子運動が抑制され無輻射失活が低減した結果、650 nm に燐光を示した (Fig. 4 (b))。しかし、 Φ_{77K} は 0.15 となり、TA-MC の分散薄膜に比べ低下した。この原因を考察するため、Fig. 6 (a) に示す光物理過程を調査し、各温度において燐光速度定数 (k_p) および励起三重項状態から基底状態への無輻射失活速度定数 (k_{TS}) を算出した (Fig. 6 (b))。TA-MC と TA-DC の k_p は同程度であることから、

両者の燐光特性の違いは無輻射失活過程にあると考えられる。TA-DC の k_{TS} は、TA-MC に比して極めて大きな値となった。TA-DC が凝集構造に由来する着色を呈したことは、 k_{TS} の増大が三重項励起子のエネルギー移動に起因することを示唆する。そこで、TA-DC の凝集構造を抑制するため、かさ高い $-\text{CF}_3$ 基を有する 6FDA との共重合体を合成した。Fig. 5(a) より、FCoPI-20 の光吸収および蛍光のピーク波長は TA-DC に比べ短波長シフトし、いずれも TA-MC の分散薄膜と同様の値を示すことが明らかとなった。さらに $\Phi_{77K} = 0.41$ となり、燐光特性も大きく向上し

(Fig. 4(c))、Fig. 6(b) に示す k_{TS} も TA-DC に比べ小さな値を示した。これより 6FDA の導入により TADA の凝集が効果的に抑制された結果、三重項励起子のエネルギー移動が抑制され、燐光特性が向上したと考えられる。また、青色蛍光を示す ODPa との共重合体 OCoPI-20 は、FCoPI-20 と同様、光吸収および蛍光ピーク波長の短波長シフトが観測された (Fig. 5(b))。加えて、ODPa から TADA へ高効率の Förster 共鳴エネルギー移動が生じていることが明らかとなった (Fig. 7)。以上の結果から、TADA は励起状態で構造緩和することに起因し SS の極めて大きな蛍光を示すことが明らかとなった。また、かさ高い置換基の酸無水物と共重合することで TADA の凝集構造が効果的に抑制され、燐光特性の向上および無色透明の薄膜を得ることに成功した。

【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, 高分子学会予稿集, 70, 1G12 (2021). [4] A. Arena, S. Campagna, A.M. Mezzasalma, R. Saija, G. Saitta, Nuovo Cim. D 15 (1993) 1521–1532. [5] H. Liu, Y. Gao, J. Cao, T. Li, Y. Wen, Y. Ge, L. Zhang, G. Pan, T. Zhou, B. Yang, Mater. Chem. Front. 2 (2018) 1853–1858.

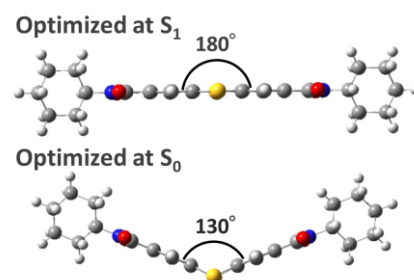


Fig. 3 Optimized structures of TA-MC optimized at ground state (S_0) and excited singlet state (S_1) by DFT calculations.

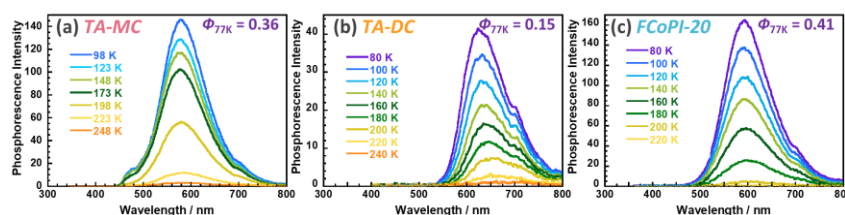


Fig. 4 Variable temperature phosphorescence spectra of (a) TA-MC dispersed film in PMMA, (b) TA-DC, and (c) FCoPI-20.

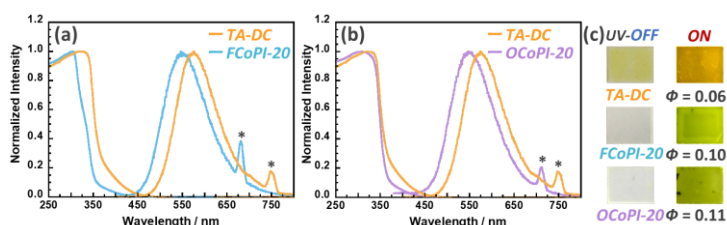


Fig. 5 UV-vis absorption / emission spectra of TA-DC and (a) FCoPI-20, (b) OCoPI-20, and (c) photographs of PIs.

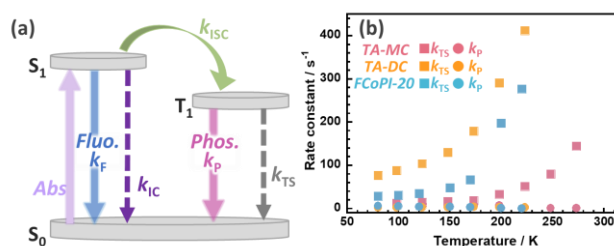


Fig. 6 (a) Photophysical process and (b) phosphorescence rate constants (k_p) and non-radiative deactivation rate constants from triplet state to ground state (k_{TS}) of TA-MC, TA-DC and FCoPI-20. ($k_p = \Phi_p / \Phi_{ISC} \tau_p$, $k_{TS} = \Phi_{TS} / \Phi_{ISC} \tau_p$)

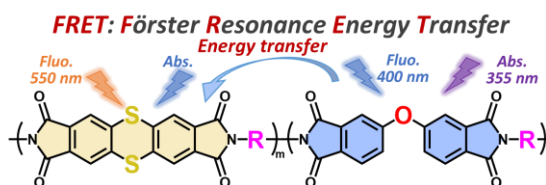


Fig. 7 Photoluminescence mechanism of OCoPI-20.