

# 高蛍光性含フッ素ポリイミド光学材料の創製

東京工業大学大学院 理工学研究科 ○浦野裕一・安藤慎治  
Tel & Fax : 03-5734-2889, E-mail : sando@polymer.titech.ac.jp

## 1. 緒言

ポリイミド(PI)の蛍光は電荷移動蛍光 (CT 蛍光) と酸無水物部分の局所的な励起による蛍光 (LE 蛍光) に大別される。一般にCT 蛍光はCT 性が增大すると蛍光波長が長波長シフトし、無輻射失活の増加により蛍光強度が減少することが知られている。また、LE 蛍光は脂環式アミンを用いたイミドで強い蛍光を示すことが報告されている<sup>1</sup>。高蛍光性ポリイミドに関して、PIの主鎖または側鎖に蛍光色素を導入した報告がある<sup>2,3</sup>。しかし、100%近い蛍光量子収率( $\phi_f$ )を示す色素の導入にもかかわらず、PIフィルム中では蛍光が大きく消光され $\phi_f$ が数%にまで低下することが報告されている。そこで、本研究では蛍光色素を用いずにPIに固有の蛍光を飛躍的に強めることを目的とし、量子化学計算に基づく分子設計およびその合成と蛍光挙動を検討した。

## 2. 実験

PIのモデル化合物の構造(Fig. 1)を密度汎関数法B3LYP/6-31G(d)で最適化した後、時間依存密度汎関数法(TD-DFT) B3LYP/6-311++G(d,p)により分子軌道のエネルギーと空間分布、一重項励起状態への遷移エネルギー( $\Delta E$ )と振動子強度( $f$ )を計算した<sup>4,5</sup>。ソフトウェアはGaussian-98、計算機は東京工業大学のCompaq alpha-server GS320 (1GHz : 4cpu)を利用した。

Fig. 2に示す6種のPIフィルムは、*in situ* シリル化法<sup>6,7</sup>により合成したポリアミド酸シリルエステル(PASE)溶液を石英基板上にスピコートし、70°C 1時間、300°C 1.5時間窒素雰囲気下で乾燥、加熱イミド化して作製した。合成原料であるP2FDAと10FEDA<sup>8</sup>はNTT(株)より、TFDCと6FDCはセントラル硝子(株)より提供して頂いた。

## 3. 結果・考察

### 分子設計

高蛍光性PIを得るためにはCT性の低下とLE性の増大が有効と考えられる。Fig. 3に計算から得られた分子軌道を示す。すべてのLUMOの分子軌道は酸無水物部分に局在化している。また、アミンに芳香族を用いた系ではHOMO(OMO<sub>CT</sub>)はアミン部分に局在化しているが、脂肪族を用いた系では全体に非局在化した電子分布を示す。このHOMO→LUMOの遷移はジアミン部分から酸無水物部

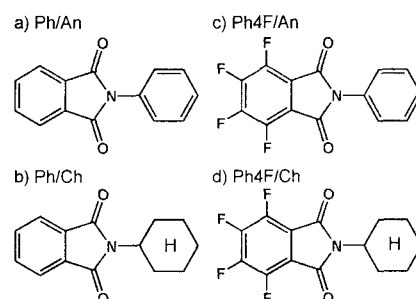


Figure 1 : Molecular structures of model compounds for quantum chemical calculation.

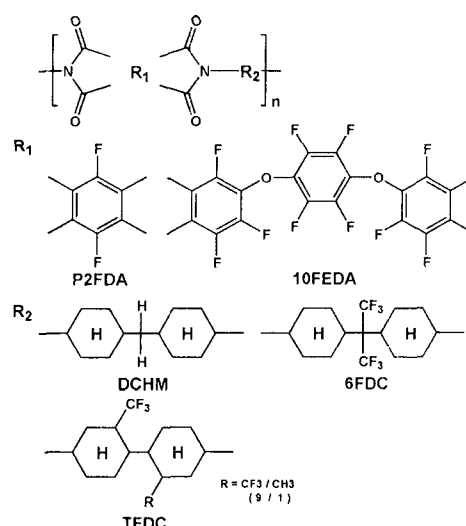
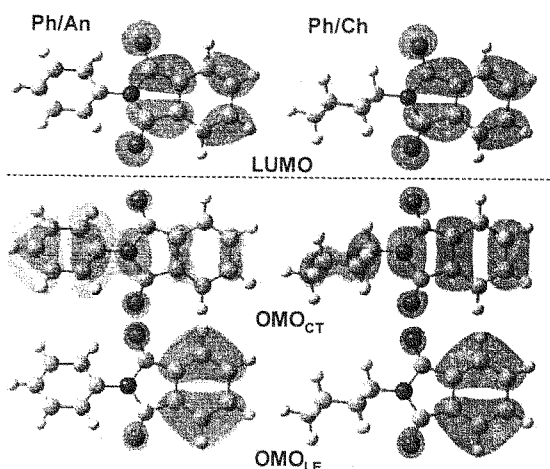


Figure 2 : Polyimide derived from fluorinated dianhydrides (P2FDA, 10FEDA) and alicyclic diamines (DCHM, 6FDC, TFDC).



**Figure 3.** Molecular orbitals (MO) for Ph/An and Ph/Ch. OMO<sub>CT</sub> and OMO<sub>LE</sub> exhibit occupied molecular orbitals related to CT and LE transitions, respectively. The MOs of Ph4F/An and Ph4F/Ch are similar to those of Ph/An and Ph/Ch, respectively.

**Table 1.** Calculated one-electron excitation energies ( $\Delta E$  / eV) and oscillation strengths ( $f$ ) for CT and LE excitations in PI-models.

	$\Delta E_{CT}$	$f_{CT}$	$\Delta E_{LE}$	$f_{LE}$
Ph / An	3.42	0.003	4.44	0.028
Ph / Ch	4.06	0.000	4.56	0.034
Ph4F / An	3.26	0.003	4.32	0.023
Ph4F / Ch	4.01	0.001	4.36	0.082

**Table 2.** Glass transition temperature ( $T_g$  / °C), 10% weight-loss temperature ( $T_d^{10}$  / °C) under N<sub>2</sub>, average refractive indices ( $n_{av}$ ), and birefringences ( $\Delta n$ ) at the wavelength of 1.32  $\mu$ m.

PI	$T_g$	$T_d^{10}$	$n_{av}$	$\Delta n$
P2FDA/DCHM	270	410	1.547	0.010
P2FDA/6FDC	295	415	1.449	0.004
P2FDA/TFDC	275	425	1.500	0.028
10FEDA/DCHM	205	440	1.541	0.002
10FEDA/6FDC	250	440	1.487	0.004
10FEDA/TFDC	265	440	1.492	0.008

分へのCT遷移である。また、HOMOより低エネルギーの軌道に酸無水物部分に局在化した軌道(O MO<sub>LE</sub>)が現れ、この軌道からLUMOへの遷移は酸無水物部分の局所的な遷移(LE遷移)である。これらの遷移エネルギー( $\Delta E$ )と振動子強度( $f$ )をTable 1にまとめた。酸無水物部分へのフッ素導入(Ph/An  $\rightarrow$  Ph4F/An)は、フッ素の強い電子吸引性のため $\Delta E_{CT}$ が減少しCT性の増大を示す。一方、アミンを芳香族から脂肪族に変える(Ph/An  $\rightarrow$  Ph/Ch)と、 $\Delta E_{CT}$ の増加と $f_{CT}$ の減少を示しCT性の低下が確認される。これに加えて $f_{LE}$ がわずかに増加し、LE性の増大が推測される。この $f_{LE}$ はPh4F/Chで顕著に増加し、LE性が大きく増大することを示している。以上のことから、全フッ素化酸無水物と脂環式ジアミンの組み合わせがCT性の低下とLE性の増大を示し、高蛍光性PIの開発に適していると推測された。この条件に適する酸無水物として全フッ素化酸無水物P2FDAと10FEDAを選定し、ジアミンには脂肪族のDCHMとより電子供与性の低い-CF<sub>3</sub>基を含んだ6FDCとTFDCを選定してPIを合成した。

### 基礎的物性

Table 2に合成した6種のPIの10%重量減少温度( $T_d^{10}$ )とガラス転移温度( $T_g$ )、平均屈折率( $n_{av}$ )と複屈折( $\Delta n$ )をまとめた。 $T_g$ はDCHMをジアミンに用いたときに他と比べて低く、10FEDA/DCHMでは顕著に低い(205 °C)。また、P2FDAを酸無水物に用いたPI(PI-P2FDA)の方が10FEDAを酸無水物に用いたPI(PI-10FEDA)よりも高い。一方、 $T_d^{10}$ はPI-10FEDAの方が20~30 °C高く440 °Cである。PI-P2FDAとPI-10FEDAの屈折率に違いはほとんど見られない。ジアミンに-CF<sub>3</sub>基を有する6FDC、TFDCを用いたPI(PI-6FDC、PI-TFDC)では屈折率が大きく減少し1.50以下であった。10FEDA/6FDCはもっとも低い屈折率を有し( $n_{av}$ =1.4874)、この値から算出される誘電率( $\epsilon$ =1.10 \*  $n^2$ )は2.4と低い値を示す。一方、複屈折はPI-P2FDAよりもPI-10FEDAの方が低く、柔軟な主鎖構造を反映していると考えられる。また、PI-DCHM、PI-6FDCはPI-TFDCよりもやや低い。これはDCHM、6FDCが2つのシクロヘキシル環を結ぶ-C-ブリッジにより比較的柔軟な構造を有しているためと考えられる。すべての試料は複屈折が0.002~0.028と低い値を示した。

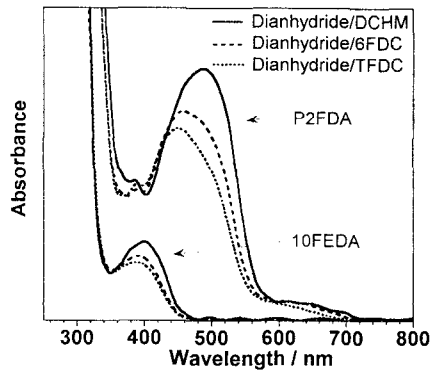


Figure 4 : Absorption spectra of polyimides derived from perfluorinated dianhydrides and aliphatic diamines.

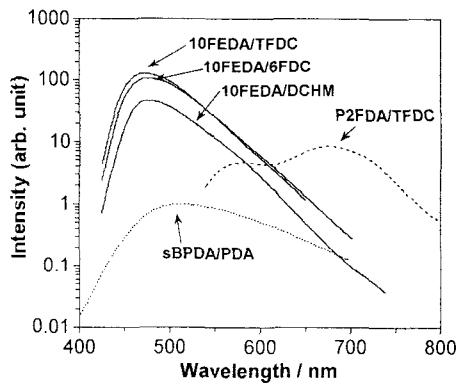


Figure 6 : Fluorescence emission spectra of polyimides derived from 10FEDA and a conventional polyimide (BPDA/PDA), and P2FDA/TFDC.

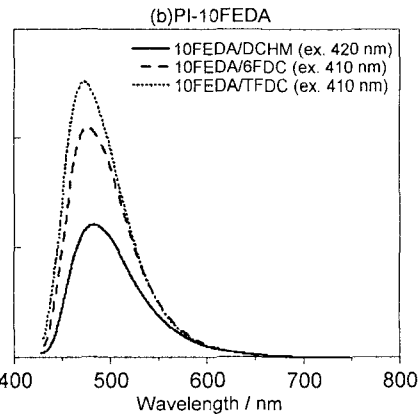
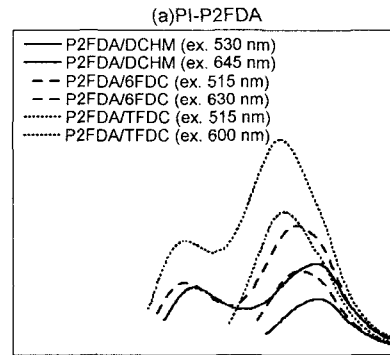


Figure 5 : Fluorescence spectra of Polyimides derive from P2FDA (a) and 10FEDA (b).

### 紫外・可視吸収スペクトル

PI-P2FDA と PI-10FEDA はそれぞれ 480 nm 付近と 400 nm 付近にピークをもつブロードな吸収を示す(Fig. 4)。これらの吸収は次の 2 点からイミド環とその隣のベンゼン環に直接フッ素が結合した構造(F-Ph)が関与したLE吸収と考えられる。1) これらの前駆体であるPASEフィルムでは観測されない。2) これらと同様の分子骨格を有し、フッ素を含まない酸無水物(PMDA, HQDEA)を用いたPIでは観測されない。

また、PI-P2FDA では 650 nm 付近の吸収端にCT吸収と考えられる吸収の肩が観測された。

### 励起・蛍光スペクトル

Fig. 5にPI-P2FDAとPI-10FEDAのそれぞれのLE吸収バンドで励起したときの蛍光を示す。PI-P2FDAは650 nm 付近の弱い吸収に対応した波長での励起による蛍光も併記する。

PI-P2FDAでは3種類の蛍光が観測され、それぞれ次のように考えた。1)  $F_1$ (ex.515-530nm, em.580-590nm): LE吸収に対応した励起による発光であることからLE蛍光と帰属した。2)  $F_2$ (ex.515-530nm, em.680-720): 励起波長は1)と同様だが、大きなストークスシフトを示すことから励起状態において錯体を形成していることが示唆される。この蛍光はDCHM < 6FDC < TFDCの順に強度が増加し短波長シフトを示す。これはイオン化ポテンシャルから推測されるジアミンの電子供与性の順序とも一致することからCT発光と考えられる。よって、励起状態においてCT錯体を形成すると考えた。この蛍光は3種類の蛍光の中で最も強い蛍光を示す。3)  $F_3$ (ex.600-645nm, em.680-720nm): 励起過程は2)と異なるが発光過程は2)と同じであるためCT蛍光と考えられる。ストークスシフトは大きくなく、励起状態での錯体形成は考えにくい。よって、基底状

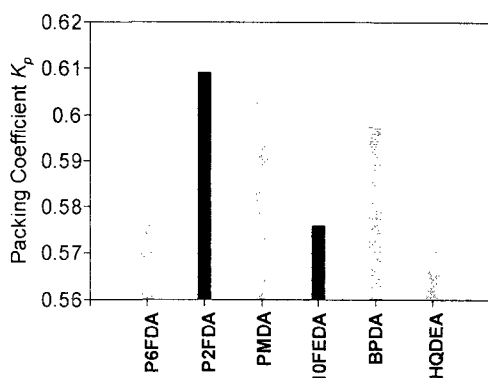


Figure 7 : Packing coefficient of polyimides derived from DMDB as a diamine.

Table 4. Fluorescence quantum yields estimated using anthracene ( $\phi_s$  (ANT)) and 9,10-diphenylanthracene ( $\phi_s$  (DPA)) doped in PMMA.

PI	$\phi_s$ (ANT)	$\phi_s$ (DPA)
P2FDA/DCHM	0.011	0.008
P2FDA/6FDC	0.014	0.010
P2FDA/TFDC	0.022	0.016
10FEDA/DCHM	0.16	0.11
10FEDA/6FDC	0.29	0.20
10FEDA/TFDC	0.35	0.25
BPDA/PDA	0.005	0.003

These  $\phi_s$  values are accompanied by an uncertainty of 10%.

態でCT錯体を形成していると考えた。この励起波長は650 nm付近の弱い吸収に対応しており、この吸収帯を基底状態CT吸収と帰属した。

PI-10FEDAでは1種類のみ非常に強い蛍光が観測された。これは、LE吸収に対応した励起による発光であることからLE蛍光である。

PI-P2FDA, PI-10FEDAともに従来のPIに比べて強い蛍光を示した(Fig. 6)。特にPI-10FEDAの蛍光強度は飛躍的な増加を示し、sBPDA/PDAと比較して約100倍の強度を誇る。また、PI-P2FDAでは励起状態CT蛍光が最も強くsBPDA/PDAの約10倍であった。このような強い蛍光はLE遷移に基づく発光であり、F-Ph構造に由来するLE吸収が高蛍光性に大きく寄与していることが明らかとなった。

PI-P2FDAにはCT相互作用が存在しており、CTによる消光が起きているため、PI-10FEDAほどの強い蛍光にはならない。CT相互作用の生じやすさは分子間の凝集の程度によると考えられ、パッキング定数を算出することでそれを評価した(Fig. 7)。P2FDAの剛直な構造を反映してPI-P2FDAのパッキング定数はもともと大きい。このため、分子間でのCT相互作用が生じやすくなっていると考えられる。一方、PI-10FEDAの値は他の酸無水物と比べても顕著に低く分子間相互作用を大きく抑制しているために、CT相互作用を生じず、かつ分子鎖凝集による濃度消光も起こりにくくなっていることと考えられる。かさ高い $-CF_3$ 基を有するTFDCや6FDCをジアミンに用いたPIで蛍光強度が大きいのも、これと同様に分子間相互作用の抑制によるものと考えられる。

PI-P2FDA, PI-10FEDAの発光効率を定量的に評価するため、PMMAにAnthracene(ANT)と9,10-Diphenylanthracene(DPA)をドーピングした基準フィルムを用いて蛍光量子収率( $\phi_f$ )を算出した(Table 3)。10FEDA/TFDCの $\phi_f$ はBPDA/PDA比べ2桁、P2FDA/TFDCと比べ1桁大きく0.25-0.35である。Pyoら<sup>2</sup>により報告されているフリル基をジアミンに導入したPI( $\phi_f=0.074$ )と比べて顕著に大きく、従来のPIに比べ飛躍的に発光効率が向上した”高蛍光性PI”を創製することに成功した。

## 参考文献

- 1). M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita, *J. Polym. Sci. B*, **31**, 1617 (1993).
- 2). S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, H. K. Park, M. Ree, K. H. Park, J. S. Kang, *Macromolecules*, **31**, 4777 (1998).
- 3). S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, M. Ree, K. H. Park, J. S. Kang, *Polymer*, **40**, 125 (1998).
- 4). S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L105 (2002).
- 5). S. Ando, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16(2)**, 537 (2003).
- 6). Y. Oishi, K. Ogawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14(1)**, 37, (2001).
- 7). Y. Oishi, N. Kikuchi, S. Ando, K. Maeda, *Photopolym. Sci. Technol.*, **15(2)**, 213 (2002).
- 8). S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992).
- 9). Y. Geng, A. Trajkovska, D. Katsis, J. J. Ou, S. W. Culligan, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8337 (2002)