

# 時間分解蛍光測定を用いた 高蛍光性含フッ素ポリイミドの励起状態の解明

東工大院理工 ○関野 裕幸・浦野 裕一・浅野 素子・海津 洋行・安藤 慎治

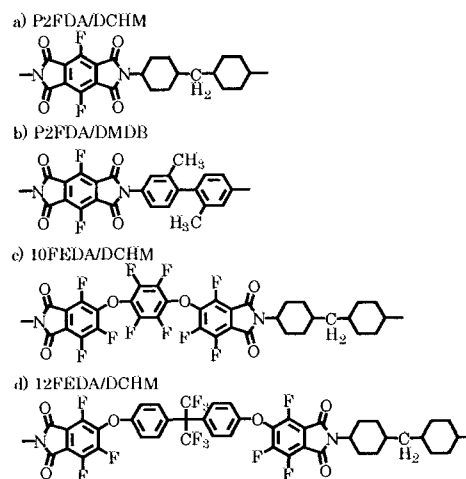
4種類のポリイミド(PI)について、電荷移動蛍光(CT 蛍光)と局所的な電子励起による蛍光(LE 蛍光)の蛍光寿命の測定を行い、ポリイミドの光物理過程の解明を行った。LE 蛍光と CT 蛍光が存在する PI では、LE 蛍光はピコ秒単位の寿命であり、CT 蛍光は LE 蛍光よりも長いピコ秒からナノ秒単位の寿命であった。また、励起 LE 状態から励起 CT 状態への電子移動が確認された。一方、LE 蛍光のみが存在する PI では、ナノ秒単位の蛍光寿命であった。これは 2 種類の蛍光が存在する PI では、励起状態において電子移動が起こっており、真の LE 蛍光の寿命よりも短く観測されている。LE 蛍光しか存在しない PI では電子移動が起こらないために、本来の LE 蛍光の寿命が得られている。

## 1. 緒言

ポリイミド(PI)は蛍光性の高分子物質であり、それらは電荷移動蛍光(CT 蛍光)と局所的な電子の励起による蛍光(LE 蛍光)の 2 種類の蛍光に大別することができる。これまでも高蛍光性の PI に関する研究が行われているが、それらは PI の主鎖または側鎖に蛍光性色素を導入したもの<sup>1,2</sup>であった。しかし、高い蛍光の量子収率を示す色素も PI 中では CT 相互作用が強いために消光されて収率が大幅に低下し、色素本来の効率的な発光を活かすことができていない。一方、われわれが提案しているように、高蛍光性 PI への新たなアプローチとして、PI 本来の蛍光を利用する方法がある<sup>3</sup>。ポリイミドの高蛍光化には、CT 蛍光を抑制しつつ LE 蛍光を向上させることが重要であり、含フッ素酸無水物と脂環式ジアミンの組み合わせが有効であることを報告した<sup>3</sup>。この高蛍光性 PI の励起発光機構や動的挙動には未だ不明な点が多い。そこで本研究では、励起発光過程を動的な観点から解明することを目的とし、時間分解(TR)蛍光測定を用いて、CT 蛍光および LE 蛍光の発光機構の検討を行った。

## 2. 実験

測定には Scheme 1 に示す構造を有する PI を用いた。前駆体として b) は対応するポリアミド酸(PAA)を合成し、a), c), d) は *in situ* シリル化法<sup>4</sup>により対応するポリアミド酸シリルエステル(PASE)を合成した。これを石英基板上にスピコートし、窒素雰囲気中で PAA は 350°C、PASE は 300°C で熱イミド化することで PI 薄膜を得た。合成原料である P2FDA は NTT(株)より提供されたものを無水酢酸/脱水トルエンにより再結晶して使用した。10FEDA は NTT-AT(株)より、12FEDA は(株)日本触媒より提供されたものをそのまま使用した。DMDB は和歌山精化(株)より提供されたもの酢酸エチル/ヘキサンで再結晶後、昇華して使用した。DCHM は東京化成工業から購入したものをヘキサンで再結晶後、昇華して使用した。



紫外・可視吸収スペクトル、励起・蛍光スペクトル、屈折率およびTR 蛍光測定は石英基板上のPI 薄膜(膜厚:1~4nm)を用いた。

### 3. 結果・考察

励起波長、中心波長、モニター波長、蛍光寿命( $\tau$ )を Table1 に示す。

Table1. Fluorescence lifetimes of polyimides. ( $\tau$ : lifetime, A: intensity)

Sample	Excitation wavelength / nm	Center wavelength / nm	Monitor wavelength / nm	Lifetime / ns $\tau$ (A)	
P2FDA/DCHM	532	665	680 ~ 725	2.68 (0.10)	
		620	560 ~ 610	0.34 (0.04)	2.68 (0.004)
P2FDA/DMDB	532	760	730 ~ 790	0.05 (0.056)	0.30 (0.005)
		630	600 ~ 660	0.05 (0.076)	0.33 (0.002)
10FEDA/DCHM	405	510	412 ~ 440	6.0 (0.006)	
			457 ~ 530	6.0 (0.069)	
12FEDA/DCHM	405	510	457 ~ 538	5.4 (0.23)	

#### a) P2FDA/DCHM ポリイミドの蛍光測定

定常光(CW)測定では Fig.1 に示す 3 つの励起・蛍光ピークが存在している。それぞれのピークを F1 (525/589)、F2 (527/718)、F3 (650/718)とする[表記は(励起波長(nm)/蛍光波長(nm))。F1 と F2 で励起波長は同じであるが、観測される蛍光波長が異なる。一方、F2 と F3 では励起波長が異なるが、観測される蛍光波長は同じである。このことから、この PI は Fig.2 に示す光物理過程を有していると推測される。しかし、CW 測定では励起状態における電子移動に関する直接的な情報は得られない。そこで TR 測定を用いて励起発光機構の動的な過程の解析を行った。532 nm で励起したとき、680~725 nm の範囲の蛍光を観測すると、 $\tau = 2.68$  ns の 1 成分のみが観測される。532 nm で励起した場合にこの観測波長域では F2 蛍光が得られることから、この成分は F2 の蛍光であると考えられる。一方、560~610 nm の範囲の蛍光を観測すると、 $\tau = 0.34$  ns と 2.68 ns の 2 成分が観測される。また、このとき短寿命成分の分率が高い。2.68 ns の長寿命成分は 560~610 nm ではわずかしか観測されず、680~725 nm で観測された寿命と等しいことからこれは F2 蛍光の成分である。よって、0.34 ns の短寿命成分は F1 の蛍光と考えられる。F1 と F2 の蛍光の減衰曲線を Fig.3 に示す。励起直後のスペクトルの立ち上がり部分において、F2 では明確な立ち上がりの“遅れ”が見られる。このこ

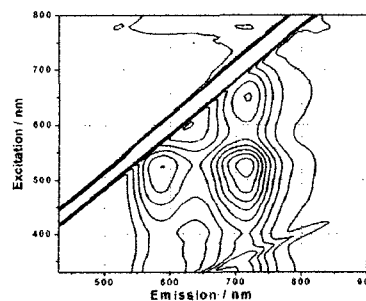


Fig.1 Excitation/Emission spectrum of P2FDA/DCHM.

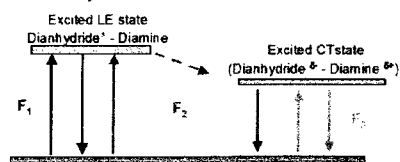


Fig.2 Photophysical processes of P2FDA/DCHM.

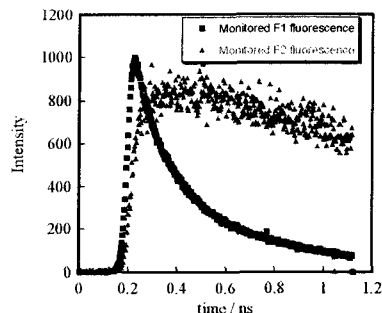


Fig.3 Fluorescence decay profiles of P2FDA/DCHM monitored in the short and long wavelength region.

とは励起状態において電子の移動が起こっていることを示している。以上のことから、F2 では Fig.2 に示すような励起状態での電子の移動が起こっていることが明らかになった。また、LE 蛍光と CT 蛍光の 2 種類の蛍光が存在する PI では LE 蛍光の寿命はピコ秒の単位であり、CT 蛍光の寿命はナノ秒の単位であった。

#### b) P2FDA/DMDB ポリイミドの蛍光測定

Fig.4 に示す CW 測定の結果から、635nm に非常に弱い LE 蛍光が、730nm に強い CT 蛍光が観測される。TR 測定では、どちらのモニター波長においても 2 つの緩和成分が存在するが、 $\tau = 300\text{ps}$  の長寿命成分は 630nm の蛍光ピークでは非常に少ないのに対して、760nm の蛍光ピークでは長寿命成分の分率が増加していることがわかる。また、時間分解スペクトル (Fig.5) を切り出すと、励起直後から 50ps の間では 630nm 付近にピークがあるのに対して、100ps~1ns の間では 730nm 付近にピークが存在することがわかる。以上のことから、 $\tau = 50\text{ps}$  の短寿命成分は LE 蛍光であり、 $\tau = 300\text{ps}$  の長寿命成分が CT 蛍光であることがわかる。これは P2FDA/DCHM と同様の結果であり、P2FDA/DMDB も Fig.2 に示すような光物理過程を有していると考えられる。

#### c) 10FEDA/DCHM ポリイミドの蛍光測定

10FEDA/DCHM は LE 蛍光が選択的に得られる分子設計指針に従って合成された PI である。実際に Fig.6 に示すように単一の蛍光(483nm)が観測され、LE 蛍光に帰属されている。TR 測定では、試料の不均一性によるために見かけ上、励起直後に 1 成分存在するように見える。蛍光寿命は  $\tau = 6.0\text{ns}$  であった (Fig.7)。蛍光寿命測定から 10FEDA/DCHM には 1 成分のみが存在することが明らかになり、励起状態での電子の移動や CT 蛍光の存在は確認されなかった。よって Fig.8 に示す光物理過程を有していると考えられる。また、P2FDA 系 PI と異なり、10FEDA/DCHM の LE 蛍光の寿命はナノ秒の単位である。

#### d) 12FEDA/DCHM ポリイミドの蛍光測定

12FEDA/DCHM は 10FEDA/DCHM と同様、LE 蛍光が選択的に得られる分子設計指針に従って合成された PI である。実際に単一の蛍光(489nm)が観測さ

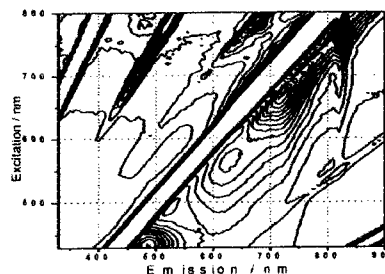


Fig.4 Excitation/Emission spectra of P2FDA/DMDB.

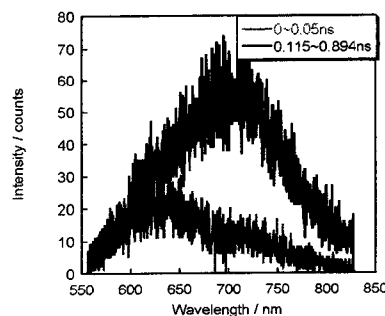


Fig.5 Time-resolved fluorescence spectra of P2FDA/DMDB.

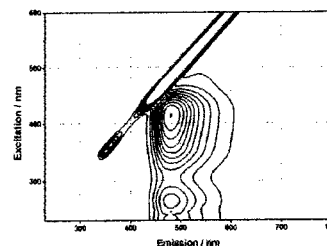


Fig.6 Excitation/Emission spectra of 10FEDA/DCHM.

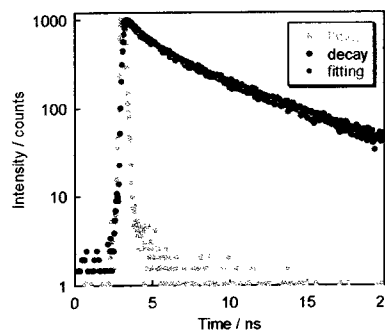


Fig.7 Fluorescence decay curve of 10FEDA/DCHM.

れ、LE 蛍光に帰属されている。TR 測定でも  $\tau = 5.4\text{ns}$  と 10FEDA/DCHM と非常に類似した結果が得られている。これは、10FEDA/DCHM と 12FEDA/DCHM の発光機構が同一であるためであると考えられる。

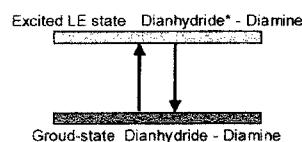


Fig.8 Photophysical processes of 10FEDA/DCHM.

蛍光寿命の結果から、以下のことが考えられる。CT 蛍光が抑制され LE 蛍光のみが存在する PI では、TR 測定において 1 つの緩和成分のみが得られ、その蛍光寿命はナノ秒単位である。一方、CT 蛍光と LE 蛍光が存在する PI では 2 つの緩和成分が得られ、LE 蛍光はピコ秒単位であり、CT 蛍光は LE 蛍光の寿命より長いピコ秒からナノ秒単位の寿命を有している。蛍光寿命は減衰する速度定数の逆数で表されることから、緩和過程の違いから寿命の違いを考察することができる。2 種類の蛍光発光過程が存在する PI では励起状態において、励起 LE 状態から励起 CT 状態への電子移動が起こり、Fig.9 に示すような光物理過程が存在している。そのため、励起 LE 状態の緩和挙動は式 1 のように表される。

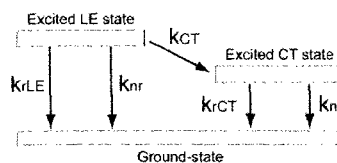


Fig.9 Schematic diagram for photophysical processes.

一方、LE 状態からの蛍光しか存在しない PI ではこのような励起状態での電子移動が存在しないため、緩和挙動は式 2 で表される。

$$-\frac{d[LE^*]}{dt} = (k_{rLE} + k_{nr} + k_{CT})[LE^*] \quad \text{式 1}$$

一方、LE 状態からの蛍光しか存在しない PI ではこのような励起状態での電子移動が存在しないため、緩和挙動は式 2 で表される。

$$-\frac{d[LE^*]}{dt} = (k_{rLE} + k_{nr})[LE^*] \quad \text{式 2}$$

LE 蛍光しか存在しない PI では、励起 LE 状態から基底状態への緩和しか存在しないために、LE 蛍光本来の寿命が観測されているが、一方、LE 蛍光と CT 蛍光の 2 種類の蛍光が存在する PI では、励起 LE 状態から基底状態と励起 CT 状態への緩和過程も存在するため、励起 LE 状態からの緩和の速度定数が見かけ上大きくなり、LE 蛍光の寿命も真の値よりも短く観測される。

#### 4. 結論

4 種のポリイミド薄膜の時間分解蛍光測定から、LE 蛍光と CT 蛍光の蛍光寿命を測定した。LE 蛍光のみが存在する PI では、ナノ秒単位の蛍光寿命であった。一方、LE 蛍光と CT 蛍光が存在する PI では、LE 蛍光はピコ秒単位の寿命であり、CT 蛍光は LE 蛍光よりも長いピコ秒からナノ秒単位の寿命であった。これは、2 種類の蛍光が存在する PI では、励起 LE 状態から励起 CT 状態への電子移動が起こっているために、真の LE 蛍光の寿命よりも短く観測されている。一方、LE 蛍光しか存在しない PI では電子移動が起こらないために、本来の LE 蛍光の寿命が得られている。

#### 参考文献

- 1) S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, H. K. Park, M. Ree, K. H. Park, J. S. Kang, *Macromolecules*, **31**, 4777 (1998).
- 2) S. M. Pyo, S. I. Kim, T. J. Shin, M. Ree, K. H. Park, J. S. Kang, *Polymer*, **125** (1998).
- 3) Y. Urano, Y. Oishi, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **52**, 3480 (2003).
- 4) Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).