

希土類イオンドーブポリイミドナノ粒子の特異な蛍光特性

—紫外光照射・熱処理により強度可変な蛍光材料—

(東北大多元研) 石坂孝之・笠井均・中西八郎

希土類イオン(Eu^{3+} , Tb^{3+})ドーブポリイミドナノ粒子を再沈法により作製した。作製直後、蛍光は認められなかったが、UV 光照射処理を施すことで、希土類イオンの蛍光強度が処理時間の増加に伴い増強した。増強した蛍光は熱処理を施すことで減少し、その処理温度が高いほどより減少し、200℃ではほぼ消失した。それぞれの処理により変化した蛍光強度は、室温でその増強を数ヶ月間保持していた。また、蛍光の増強、消去を繰り返し行うことが可能であった。

緒言

ポリイミド (PI) は高い耐熱性・耐溶剤性・優れた電気絶縁性などを有する高性能ポリマーであり広く使用されている。使用形態としては、フィルム、ワニス、接着剤、バルク状成形体などが主であるが、PI を形態制御した微粒子においても、多種多様な用途への展開が期待されている。例えば、分離膜、画像形成用の粉末トナー添加剤、電気絶縁部品のコーティング材、成形用充填材、液晶用スペーサーなどの電気・電子材料、複合材料などへの応用が挙げられる。

これまで、PI 微粒子の作製法としては、ポリアミック酸 (PAA) 溶液を加熱処理することで PI 微粒子を沈澱生成させる手法^{1,2)}や、PAA 不溶の溶媒にテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを溶解させ、この 2 液を混合、超音波攪拌することにより混合溶液から PAA 微粒子を析出させ、これをイミド化して作製する手法³⁾などが報告されている。しかしながら、nm オーダーにサイズ制御することや、微粒子内に添加物を分散させるなどの複合化は困難である。一方、筆者らは nm オーダーにサイズ制御された有機ナノ結晶・ナノ粒子の簡便な作製手法として再沈法を提案している⁴⁾。再沈法とは良溶媒に対象化合物を溶解した後、攪拌している貧溶媒中に注入することで、再沈澱作用により簡便に対象化合物のナノ結晶・ナノ粒子分散液を得る手法である^{4,6)}。この再沈法により、ポリアミック酸のナノ粒子分散液を作製し、イミド化処理を施すことで、PI ナノ粒子の作製にも成功している^{7,8)}。また、この手法はポリアミック酸を溶液状態からナノ粒子化できるため、あらかじめ、ポリアミック酸溶液に添加物を溶解させておくことで、添加物を分散した PI ナノ粒子の作製を容易に行うことができる。本研究では無機蛍光体の付活剤として利用されている希土類イオンを添加した PI ナノ粒子を作製し、その蛍光特性について検討した。これにより、これまでに例のない特異な希土類イオンの蛍光特性⁹⁾を見出したので報告する。

実験

PI は一般的に汎用溶媒に溶解しないため、前駆体ポリマーである PAA を用いて、希

土類イオンドーピング PAA ナノ粒子を再沈法により作製し、続いて化学イミド化を施すことにより希土類イオンドーピング PI ナノ粒子を作製した。具体的には以下に述べる通りである。まず、1-メチル 2-ピロリドン(NMP)、又はアセトンに溶解させた PAA 溶液 (0.7 wt%) を調製した。本研究では 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) と 4, 4'-oxydianiline (ODA) からなる PAA (平均分子量 120,000) を使用した。この溶液に希土類硝酸塩 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、或いは $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) を添加、溶解させた。調製した溶液 (通常 100 μl) をよく攪拌しているシクロヘキサン (10 ml) 中にマイクロシリンジを用いて素早く注入した。このような非常に簡便な操作により、希土類イオンドーピング PAA ナノ粒子を分散液状態で得ることができた。なお、生成したナノ粒子の分散安定性を向上させる目的で、貧溶媒には 0.1 wt% の高分子分散剤 (アクリディック A-1381 : 大日本インキ製) を添加している。続いて、得られた分散液にピリジン/無水酢酸混合溶媒 (モル比 1:1) を 500 μl 加え、室温で 3 時間の攪拌により化学イミド化処理を行った。得られた希土類イオンドーピング PI ナノ粒子分散液を用いて、電着法により ITO 板上にナノ粒子膜を作製し、更に 270 $^{\circ}\text{C}$ で熱イミド化を施した。得られた試料に対して、ハンディ型 UV ランプ (254 nm, 6W) を用いて UV 光照射処理を行い、蛍光スペクトルを測定した。

結果と考察

Fig. 1 に Eu^{3+} ドープ PI ナノ粒子の SEM 写真を示す。アセトンを PAA の良溶媒として用いた時は、30 nm、NMP を用いた時は 200 nm のサイズのナノ粒子を作製できた。また、何もドーピングしていない系と同様に、実験条件 (貧溶媒温度、注入溶液濃度等) を変えることで様々なサイズの希土類イオンドーピング PI ナノ粒子を作製できた⁸⁾。X 線

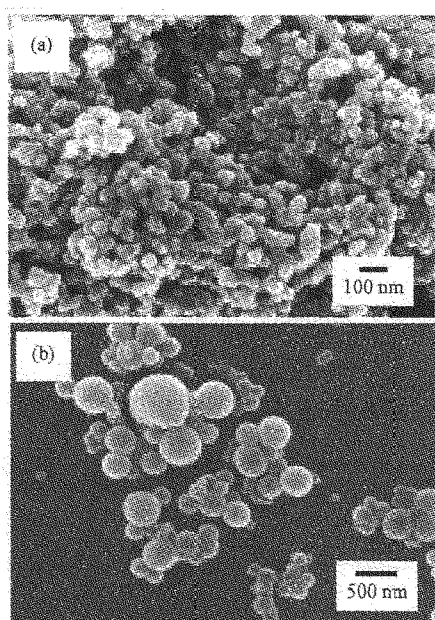


Fig. 1 SEM photographs of Eu^{3+} -doped PI nanoparticles prepared by using acetone (a) and NMP (b) as a good solvent.

回折測定では回折ピークは認められず、希土類イオンはイオン、塩又はクラスターの状態で均一に PI ナノ粒子中に分散していると考えられる。Fig. 2 に Eu^{3+} ドープ PI ナノ粒子膜の蛍光スペクトルを示す。PAA 及び PI ナノ粒子を作製直後は全く蛍光を示さなかったが、

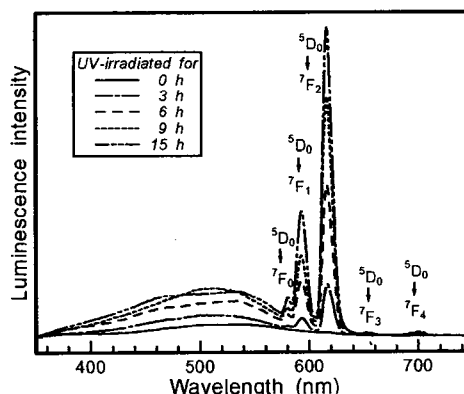


Fig. 2 Luminescence spectra of Eu^{3+} -doped PI nanoparticles film after UV-irradiation for various times.

UV ランプを用いて、UV 光 (254 nm) を照射し続けると、その照射時間の増加に伴い、Eu³⁺に帰属される蛍光の強度が増強するという非常に面白い現象が認められた。また、350 ~600 nm にマトリックス由来のブロードなバンドが認められ、変化は少ないながらも Eu³⁺の蛍光強度変化と同様な挙動を示した。更に、フォトマスクを通して UV 光を照射することにより画像記録も可能であった。Fig. 3 にその蛍光イメージを示した。各段階での蛍光強度は数ヶ月間も保持していたことから、本材料は UV 照射量を感じ、さらに記憶もできる材料であるといえる。

次に、15 時間 UV 光照射処理した試料を種々の温度で熱処理した後、室温で蛍光強度を測定した結果を Fig. 4 に示す。併せて 125°C での熱処理したときの時間依存性を示した。熱処理温度の上昇に伴い蛍光強度は減少し、200°C でほぼ消失した。また、蛍光強度の減少は短時間の熱処理により起こり、その後ほぼ一定強度を示すことがわかった。すなわち、同材料は温度を感じ、さらに記憶もでき得ると言える。蛍光強度の消去後、更に UV 光照射処理を施すと、再び蛍光強度の増強が起こり、ほぼ同じ強度まで回復し、蛍光強度の消去、増強を繰り返し行うことができた。また、マトリックス由来の蛍光も同様な挙動を示した。以上のように、UV 光と熱を用いることで記録、消去を可逆的に繰り返し行うことが可能である。

Fig. 5 に種々の時間 UV 照射処理後の励起スペクトルを示す。241, 296 nm の 2 つのピークと 350, 400 nm に 2 つの肩が認められた。これらのピークはマトリックス由来のピークに帰属される。これよりマトリックスから希土類イオンへのエネルギー移動が示唆された。これら一連の現象は、紫外光照射処理、その後の熱処理によるマトリックスの構造変化がベースとなっていると考えられる。この構造変化によるマ

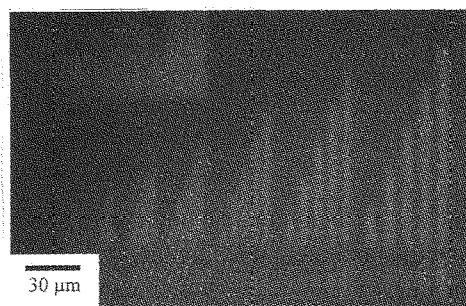


Fig. 3 Luminescence image of Eu³⁺-doped PI nanoparticles film UV-irradiated for 15 h through photomask.

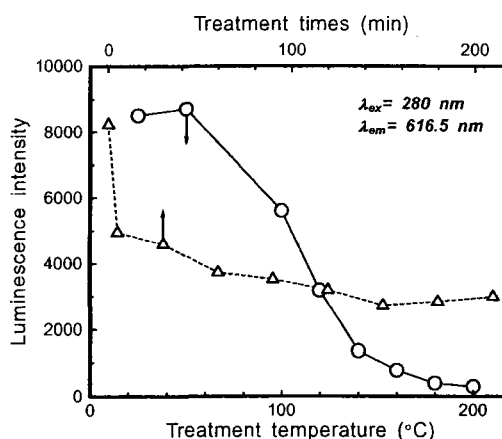


Fig. 4 Change of luminescence intensity of Eu³⁺-doped PI nanoparticles film after thermal treatment. The solid line displays the dependence on treatment temperature and the broken line displays the dependence on treatment time at 125°C.

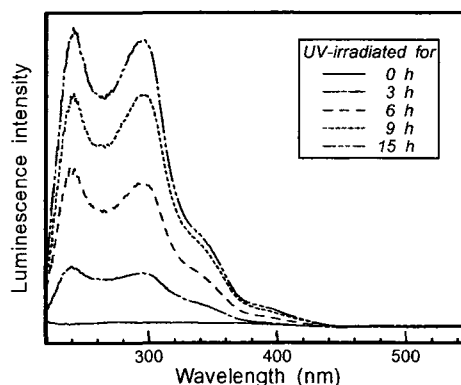


Fig. 5 Excitation spectra of Eu³⁺-doped PI nanoparticles film UV-irradiation for various times.

トリックスの蛍光強度変化が、エネルギー移動を通じて希土類イオンの蛍光変化として敏感に反映されたと考えられる。

結論

以上のような希土類イオンの蛍光特性は、これまで報告されておらず、希土類イオンとPIの複合化によって初めて発現した特性である。肉眼で十分確認できるほどの輝度も有しているため、様々な応用展開が可能であると考えられる。例えば、ナノ空間の紫外線照射量、温度を感知するセンサーやナノサイズの光記録素子、膜化することで書き換え可能な画像記録媒体等が挙げられる。現在、ハンディ UV ランプを励起源として用いているため、記録に長時間を要しているが、レーザーを用いることで記録時間の短縮化も行えると考えている。しかしながら、メカニズムに関してはまだ十分解明されておらず、更なる検討が必要である。

謝辞

ポリアミック酸を提供していただきました日産化学工業（株）、仁平貴康様、袋裕善様、アクリディックを提供していただきました大日本インキ化学工業（株）様に謝意を申し上げます。尚、本研究は科学技術振興機構 CREST 事業と新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援により行われました。

参考文献

- 1) Y. Nagata, Y. Ohnishi, T. Kajiyama, *Polym. J.*, **28**,980 (1996).
- 2) 浅尾勝哉, 大西均, 森田均, 高分子論文集, **57**, 271 (2000).
- 3) 住友ベークライト(株),特開 2000-248063(2000).
- 4) H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992).
- 5) H. Kasai, H. Kamatani, Y. Yoshikawa, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L221 (1996).
- 6) H. Katagi, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A34**, 2013 (1997).
- 7) 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊,仁平貴康, 袋裕善, 中西八郎, 高分子論文集, **59**, 637 (2002).
- 8)
- 9) T. Ishizaka, H. Kasai, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L516 (2003).