

白色発光ポリイミドの創製とその発光機構の解析

東工大院理工 ○関野 裕幸・安藤 慎治

われわれが創製した”高蛍光性ポリイミド”(PI)を用いて、青色発光 PI と赤色発光 PI の共重合を行い、発光スペクトルの制御を行った。その結果、青色発光 PI の酸二無水物を局部的に励起すると赤色発光 PI の酸二無水物へ効率的にエネルギー移動が起こり、発光が可視域全体に広がることが明らかとなった。また、柔軟な構造を有する青色発光 PI との共重合により、剛直な構造を有する赤色発光 PI の分子間の無輻射失活が抑制され、長波長領域の発光強度が増大した。結果として、2成分のモル比を最適化することにより高効率の白色発光を示す新規の PI が得られた。

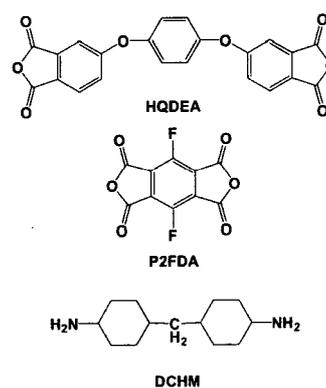
1. 緒言

ポリイミド(PI)は本来蛍光性物質であるが、強い分子間相互作用によりその蛍光強度が非常に弱いことが知られている。これまでわれわれの研究室では電荷移動(CT)蛍光を抑制し、酸二無水物部分の局部的な励起に基づく(LE)蛍光を強めることによって、PI 自身の蛍光を飛躍的に向上させ、高蛍光性 PI が得られるという分子設計指針を示した[1]。この分子設計指針に基づいて合成された PI は酸二無水物の構造により蛍光波長を制御することができ、光の三原色の発光が高効率で得られることを報告した[2][3]。

本研究では高蛍光性 PI の共重合化により蛍光波長の制御を行うとともに、時間分解蛍光測定を用いて発光機構の解析を行った。

2. 実験

PI の合成に用いたモノマーを Scheme1 に示す。1,4-(3,4-Dicarboxyphenoxy)benzene dianhydride (HQDEA) は中国科学院長春応用化学研究所 Ding Mengxian 先生から提供されたものをそのまま使用した。Difluoropyromellitic dianhydride (P2FDA) は NTT(株)から提供されたものを、無水酢酸/脱水トルエンで再結晶後、110°C で 1 時間真空乾燥を行って使用した。4,4'-Diaminodicyclohexylmethane (DCHM) は東京化成工業より購入したものを、ヘキサンで再結晶後、昇華精製を行って使用した。前駆体であるポリアミド酸シリルエステル(PASE)は、ドライボックス中、窒素雰囲気下で *in situ*



Scheme 1. Source materials.

シリル化法[4]を用い、2種類の酸二無水物の任意の割合の混合物をジアミン溶液に溶解させることで合成した。すべての PASE 溶液は石英基板上にスピコートし、窒素雰囲気下で 70°C 1 時間、300°C 1.5 時間加熱イミド化を行うことで膜厚 4 ~ 6 μm の PI フィルムを得た。

3. 結果と考察

a) 屈折率・複屈折

HQDEA-P2FDA/DCHM 共重合 PI の屈折率および複屈折の共重合比依存性を Fig. 1 に示す。HQDEA のモル比が 50%以上では共重合 PI の複屈折は HQDEA/DCHM とほぼ同じ値である。これは、剛直で配向しやすい構造の P2FDA が分子鎖中に存在しているが、ある一方向に配向せず、HQDEA/DCHM の柔軟な構造を反映してほぼ等方的な配向状態をとるためと考えられる。HQDEA のモル比が 50%以下になると、P2FDA/DCHM の剛直で配向しやすい構造を反映して、分子鎖は徐々に配向し、共重合 PI の複屈折が増加する。

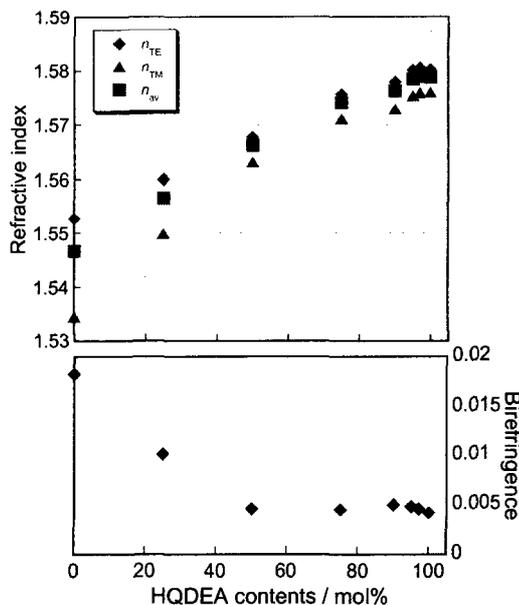


Fig. 1 Refractive indices and birefringence of HQDEA-co-P2FDA/DCHM PIs.

b) 吸収スペクトル

HQDEA-P2FDA/DCHM 共重合 PI の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。HQDEA/DCHM は可視域に吸収帯が存在しないため、HQDEA-P2FDA/DCHM で観測される可視域の吸収帯は、P2FDA/DCHM で観測される吸収帯と同一である。P2FDA/DCHM の検討から、共重合 PI における 500~600nm に存在する吸収ピークは、P2FDA のイミド環と隣接する芳香環の $\pi-\pi^*$ 遷移であり、600~700nm の吸収は P2FDA の分子間 CT に由来した吸収帯に帰属される。

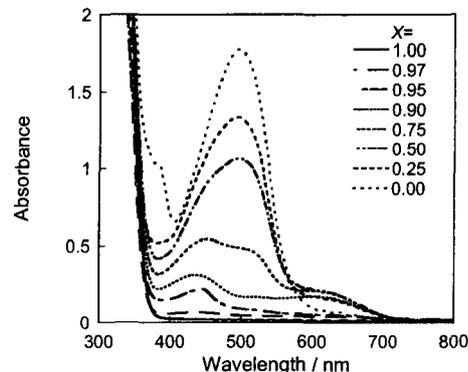


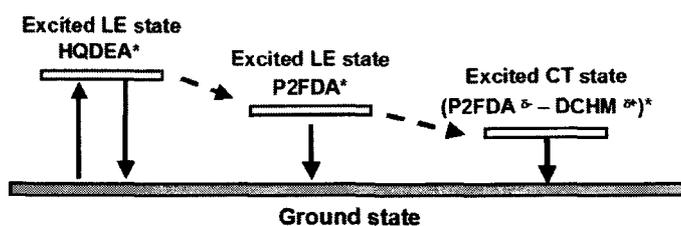
Fig. 2 Variations in absorption spectra of HQDEA_(X)-co-P2FDA_(1-X)/DCHM PIs.

500~600nm に存在する P2FDA のイミド環部分に由来する吸収ピークは P2FDA のモル比の減少とともに吸光度が減少している。これは P2FDA のモノマー吸収に由来するためである。一方、600~700 nm に存在する分子間 CT に由来した吸収帯の吸光度は、HQDEA のモル比が増えるに従って増加し、50%で最大となる。さらに HQDEA が増加すると吸光度は減少する。これは、全フッ素化酸二無水物 P2FDA と非フッ素化酸二無水物 HQDEA の相溶性が十分ではないために P2FDA 部分同士の相互作用が強まり、P2FDA/DCHM ホモポリマーに比べてさらに分子間 CT 状態を形成しやすくなったためと考えられる。HQDEA のモル比が 50%以上になっても、P2FDA 部分同士の相互作用は消滅せず、分子間 CT 状態が保持されるために分子間 CT 吸収が存在する。しかし、P2FDA 分子の減少により分子間 CT 状態を形成する分子数が減少し、600~700nm の分

子間 CT 吸収の吸光度の減少が観測されたと考えられる。

c) 励起・蛍光スペクトル

HQDEA 部分を励起波長 324nm で局所的に励起した場合の蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。HQDEA/DCHM では 415nm 付近に蛍光ピークが存在しているが、共重合 PI では HQDEA/DCHM の蛍光ピークより長波長側に蛍光ピークが存在している。この長波長側の蛍光ピークは P2FDA/DCHM 部分を励起した場合の蛍光ピークに一致している。また、HQDEA 部分の LE 蛍光の蛍光強度は HQDEA のモル比の減少に比べて大幅に減少している (Fig. 4)。このことから、励起状態において HQDEA 部分から P2FDA 部分へのエネルギー移動が起こっていることが明らかとなった。そのため、HQDEA 部分を局所的に励起すると、415nm 付近の HQDEA 部分の励起 LE 状態からの発光が得られるだけでなく、HQDEA 部分の励起 LE 状態から P2FDA 部分の励起 LE 状態へのエネルギー移動が起こる。また、P2FDA の励起 LE 状態では、この状態からの発光 (500~650nm) と P2FDA の励起 CT 状態へのエネルギー移動が起こり、P2FDA の励起 CT 状態からの発光 (650~800nm) も起こる。この共重合 PI では Scheme



Scheme 2. Photophysical processes in HQDEA-co-P2FDA/DCHM PIs to excite HQDEA moiety.

2 に示すような光物理過程を有していると考えられる。

このように HQDEA 部分から P2FDA 部分へのエネルギー移動のために、発光が可視域全体に広がり、特に HQDEA_{0.97}-P2FDA_{0.03}/DCHM では可視域全体で高効率で発光するために白色の発光を示す。

また、HQDEA との共重合により P2FDA のモル比が減少しているにも関わらず、P2FDA の LE 蛍光 (500~650nm) と CT 蛍光 (650~800nm) の蛍光強度は、P2FDA/DCHM の蛍光強度よりも向上している。この現象を解明するため、時間分解蛍光測定を用いて、蛍光の動的挙動の検討を行った。

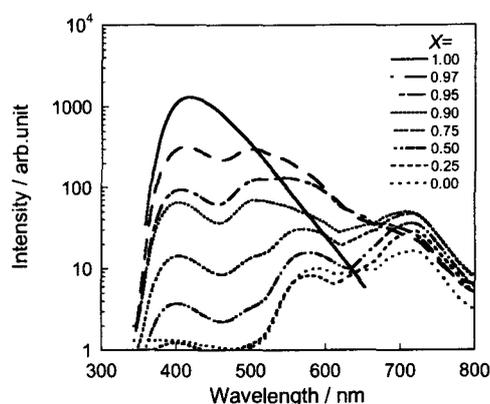


Fig. 3 Fluorescence spectra of HQDEA_(X)-co-P2FDA_(1-X)/DCHM PIs irradiated at 324nm to excite the HQDEA moiety.

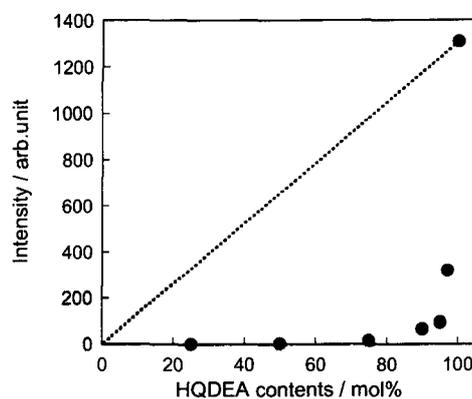
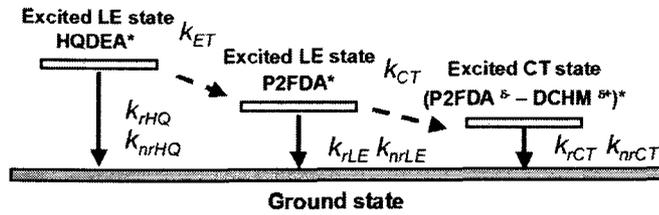


Fig. 4 Variations of Fluorescence intensities of HQDEA LE fluorescence.

d) 時間分解蛍光測定

蛍光寿命と蛍光量子収率を用いて、Scheme 3 に示す発光の速度定数(k_r)、無輻射失活の速度定数(k_{nr})、エネルギー移動の速度定数(k_{ET} , k_{CT})の算出を行った。得られた速度定数を Fig. 5 に示す。HQDEA の励起 LE 状態から P2FDA の励起 LE 状態へのエネルギー移動速度定数(k_{ET})は、各共重合 PI 中で最も大きな値を示している。このことから、HQDEA 部分から P2FDA 部分へのエネルギー移動が非常に効率的であることが確かめられた。P2FDA の励起 LE 状態および励起 CT 状態からの無輻射失活の速度定数(k_{nrLE} , k_{nrCT})は、HQDEA のモル比の増加とともに減少している。これは、柔軟な HQDEA の導入により分子鎖の凝集が疎になり、分子間での無輻射失活が抑制されたためと考えられる。この無輻射失活過程の減少により P2FDA 部分の発光効率が增加するため、HQDEA のモル比が増加するに従って蛍光強度が増加したと考えられる。



Scheme 3. Relaxation processes and their kinetic constants.

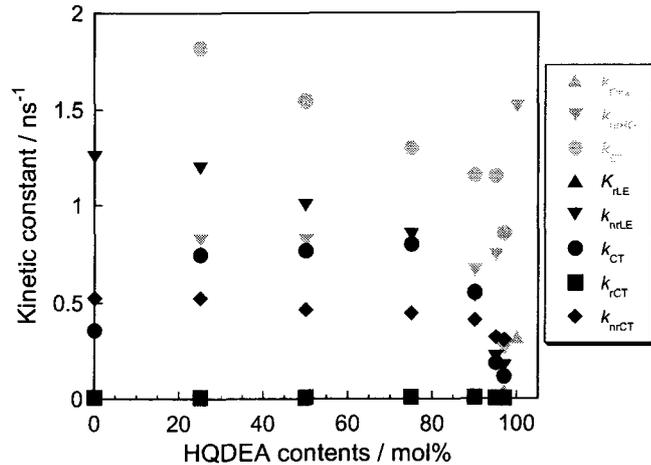


Fig. 5 Kinetic constants of relaxation processes.

4. 結論

高蛍光性 PI を共重合することで、酸二無水物間での効率的なエネルギー移動が起こり、蛍光発光が可視域全体に広がる。また、柔軟な構造の HQDEA を用いることで、P2FDA 部分の分子間の無輻射失活が抑制され、P2FDA に由来する蛍光強度が増加する。その結果として、HQDEA_{0.97}-P2FDA_{0.03}/DCHM では可視域全体で高効率で発光し、白色発光を示す PI が得られた。この白色発光 PI は発光材料への展開が可能である。

時間分解蛍光測定と解析にご協力いただきました東京理科大学山下俊助教授にお礼申し上げます。

5. 参考文献

[1] S. Ando, M. Yoshida, Y. Sato, Y. Urano, *Polym. Prep. Jpn.*, **52**, 735 (2003).
 [2] Y. Urano, Y. Oishi, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **52**, 3480 (2003).
 [3] H. Sekino, Y. Urano, K. Uetake, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **53**, 1543 (2004).
 [4] Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).