

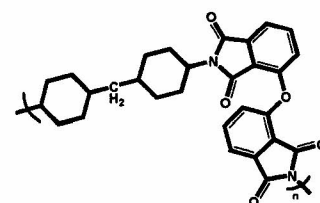
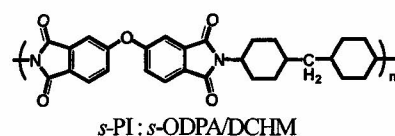
主鎖の構造異性により引き起こされるポリイミドの 光吸収・励起/蛍光挙動の変化

東工大院理工 ○脇田 潤史・安藤 慎治 東理大理工 山下 俊

ポリイミド(PI)の一次構造と光吸収・蛍光特性の関係についてはこれまでに多くの報告がなされているが、構造異性の効果に関する報告は限られている。そこでわれわれは、直線構造を有する *s*-ODPA/DCHM と屈曲構造を有する *i*-ODPA/DCHM(Scheme1)の光吸収・励起/蛍光スペクトル測定を行い、構造異性が光吸収・蛍光特性に与える効果について検討した。その結果、直線構造を有する *s*-ODPA/DCHM 薄膜では 400 nm 以下に *s*-ODPA 部のフタルイミドの局所的な電子遷移 (LE 遷移) 吸収と、その励起 LE 状態からの LE 蛍光が紫外域(400 nm)に観測された。一方、*i*-ODPA/DCHM 薄膜では 420 nm 付近に光吸収ピークが観測され、この吸収帯の励起により 490 nm に蛍光ピークが観測された。このことから、酸二無水物に *i*-ODPA を用いることで可視域に緑色蛍光が得られることが明らかとなった。

1. 緒言

われわれは、脂環式ジアミンを用いて合成した半芳香族ポリイミド(PI)において電荷移動性の抑制により高効率の蛍光が得られ、その蛍光特性は酸二無水物の化学構造に強く依存することを報告している[1][2]。例えば、フッ素を含まない酸二無水物を用いて合成した PI は青色蛍光を有するが、全フッ素化酸二無水物を用いて合成した PI は緑色・赤色蛍光を有する。このように、PI の一次構造と光吸収・蛍光特性の関係についてはこれまでに多くの報告がなされているが、構造異性の効果については報告されていない。そこで本報では、PI の光吸収・蛍光特性に及ぼす構造異性の影響を明らかにすることを目的として、直線構造を有する *s*-ODPA/DCHM と屈曲構造を有する *i*-ODPA/DCHM (Scheme1)の光吸収・励起/蛍光スペクトル測定を行い、電子状態に関する考察を行った。



Scheme1 Molecular structures

2. 実験

本研究で用いた PI の分子構造を Scheme1 に示す。3,3',4,4'-Diphenylethertetracarboxylic dianhydride (*s*-ODPA)は上海合成樹脂研究所 賀飛峰教授から提供されたものを、真空中 150℃で 16 時間乾燥後、昇華精製を行って使用した。2,2',3,3'-Diphenylethertetracarboxylic dianhydride (*i*-ODPA)は(株)マナックから提供されたものをそのまま使用した。4,4'-Diaminodicyclohexylmethane (DCHM) は(株)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* シリル化法[3]を用いて合成した。加熱イミド化は、*s*-ODPA/DCHM は 70℃/20 分の乾燥後に 300℃/90 分の条件で行い、*i*-ODPA/DCHM は 70℃/20 分の乾燥後に最終イミド化温度の異なる 240℃, 270℃, 300℃/90 分の条件で行った。時間分解蛍光測定は、(株)浜松ホトニクス製ピコ秒蛍光寿命測定装置(ストリークカメラ : C4334, 分光器 : C5908, ディレイジェネレータ : C4792)を用いた。励起光には窒素レーザー(励起波長 337 nm),

色素レーザー(LD423：励起波長 423 nm)を使用した。蛍光量子収率 Φ_f は、基準試料を用いる相対測定法から算出した。基準試料として、anthracene (ANT)をドーブしたポリメチレンメタクリレート(PMMA)フィルムを用いた。蛍光量子収率 Φ_f は次式によって算出した[4]。

$$\frac{\Phi_{f,s}}{\Phi_{f,r}} = \frac{1 - 10^{-A_s}}{1 - 10^{-A_r}} \frac{B_s}{B_r} \frac{n_r^2}{n_s^2}$$

ここで、 A は励起波長での吸光度、 B は蛍光スペクトルの積分強度、 n は平均の屈折率、 r は基準試料、 s は試料を示す。

3. 結果・考察

a) 光吸収スペクトル

Fig.1 に *s*-ODPA/DCHM 薄膜 (8.9 μm) と *i*-ODPA/DCHM 薄膜 (0.73 μm) の光吸収スペクトルを示す。*s*-ODPA/DCHM 薄膜には可視光領域の光吸収は観測されず、紫外域に強い吸収が観測される。一方、*i*-ODPA/DCHM 薄膜では、330 nm 付近にイミド環の LE 遷移に帰属される光吸収ピークと 400 nm 付近に光吸収ピークが観測された。次に、熱イミド化の効果について検証する。

Fig.2 に *s*-ODPA/DCHM と *i*-ODPA/DCHM の PASE 薄膜の光吸収スペクトルを示す。Fig.2 より、*i*-ODPA/DCHM の PASE 薄膜において 400 nm に光吸収ピークが観測されないことから、*i*-ODPA/DCHM 薄膜では熱イミド化過程において 400 nm 付近の光吸収が生じると考えられる。そこで、*i*-ODPA/DCHM 薄膜の光吸収スペクトルに対する最終イミド化温度の効果を検討した。Fig.3 に最終イミド化温度 240°C、270°C、300°C で処理した *i*-ODPA/DCHM 薄膜の光吸収スペクトルを示す。Fig.3 より、最終イミド化温度の上昇に伴って 400 nm 付近の光吸収ピークの吸光度が増加する。*i*-ODPA/DCHM 薄膜のイミド化温度は PASE の TGA 測定から 192°C と考えられるため、イミド化温度以上の熱処理温度が高温であるほど 400 nm 付近の光吸収ピークの吸光度が高くなると考えられる。

b) 励起/蛍光スペクトル

Fig.4,5 に *s*-ODPA/DCHM 薄膜と *i*-ODPA/DCHM 薄膜の励起/蛍光スペクトルを示す。*s*-ODPA/DCHM 薄膜はイミド環の LE 性励起/蛍光に対応する 340 nm / 402 nm (Φ (量子収率) = 0.10) に励起/蛍光ピークを有する。一方、*i*-ODPA/DCHM 薄膜では 258 nm / 489 nm (ϕ = 0.19), 321 nm / 489 nm (Φ = 0.16), 416 nm / 487 nm (Φ = 0.38) に励起/蛍光ピークが観測される。以後、それぞれの励起/蛍光ピークを F1, F2, F3 と表記する。F3 の励起ピーク波長は光吸収のピーク波長に対応し、また *i*-ODPA/DCHM の PASE 薄膜には同様の励起/蛍光ピークが観測されないことから (Fig.6), 490 nm 付近の緑色蛍光の発光種は熱イミド化過程で生

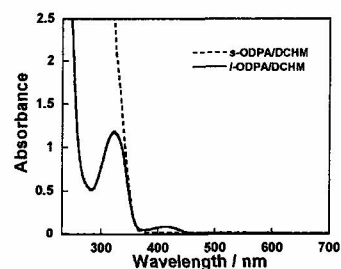


Fig.1 UV-vis spectra of *s*-PI and *i*-PI film

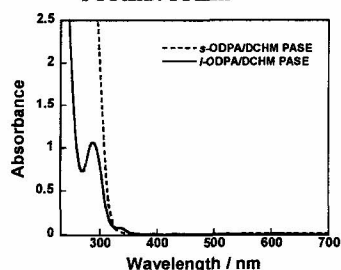


Fig.2 UV-vis spectra of *s*-PI and *i*-PI PASE film

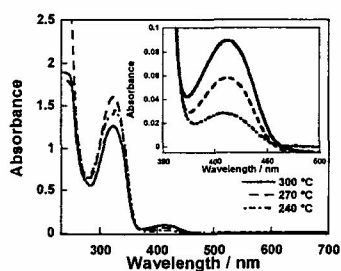


Fig.3 Dependence of UV-vis spectra of *i*-PI film on imidized temperatures

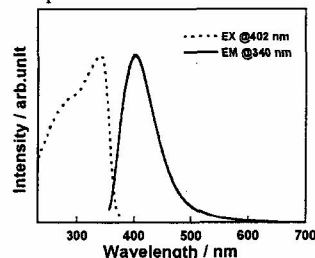


Fig.4 Excitation and emission spectra of *s*-PI film

じると考えられる。また、F1, F2 の励起波長はベンゼン環及びイミド環の LE 励起波長にそれぞれ対応することから、励起された電子は局所的な LE 励起状態から、熱処理過程で生じたエネルギーの低い励起準位に緩和し、その状態からの発光として 490 nm の蛍光を示すと考えられる。蛍光の量子収率に関しては、全ての蛍光ピークに関して *i* 体は *s* 体よりも高く、特に F3 は $\Phi = 0.38$ という高い値を示した。したがって、酸二無水物に *i*-ODPA を用いることで、紫外域(416 nm)励起により量子収率の高い緑色蛍光が得られることがわかった。近年の Blu-Ray 技術の進展により青紫色(405 nm)発光の半導体レーザや LED が安価に製造されるようになってきたことから、この *i*-ODPA/DCHM は新規の耐熱性色変換膜や波長変換フィルタとして発展が期待できる。加えて、蛍光スペクトルに対する最終イミド化温度の効果に関して以下 2 つの違いが観測された。

(i) F3 (励起波長 : 420 nm) の蛍光強度

Fig.7 に最終イミド化温度 240 °C, 270 °C, 300 °C の *i*-ODPA/DCHM 薄膜の F3 の蛍光スペクトルを示す。これらの試料では、最終イミド化温度の上昇により蛍光強度の増加が観測された。Fig.3 に示すように、最終イミド化温度の上昇により 400 nm の光吸収ピークの吸光度が増加することから、最終イミド化温度の上昇に伴って励起種の数が増加することで 490 nm の蛍光強度が増加したと考えられる。

(ii) F2 (励起波長 : 320 nm) のスペクトル形状及び蛍光強度

Fig.8 にイミド化温度 240 °C, 270 °C, 300 °C の *i*-ODPA/DCHM 薄膜の F2 の蛍光スペクトルを示す。最終イミド化温度 240 °C, 270 °C の試料では 530 nm にピークが観測された。また、300 °C の試料でも 530 nm に肩が観測された。490 nm の蛍光強度に対する 530 nm の相対的な蛍光強度は最終イミド化温度の上昇に伴って減少するが、全体としては F3 と同様、最終イミド化温度の上昇によって蛍光強度は増加した。以上のことから、*i*-ODPA/DCHM 薄膜には 490 nm と 530 nm の蛍光を発する 2 種の励起種が存在すると考えられる。また、530 nm の蛍光は PASE 薄膜では観測されず、イミド化温度の上昇により蛍光強度が増加したことから、530 nm の蛍光を発する励起種も熱イミド化過程において形成されたと考えられる。

以上のことから 530 nm にも蛍光ピークが存在することが明らかとなった。そこで、この励起/蛍光ピークを以後 F4 と表記する。ではこの 530 nm の蛍光を発する励起種は 490 nm の蛍光を発する励起種と異なるものであろうか。以下に記す 2 つの理由からこれら 2 つの励起種は異なるものと考えている。

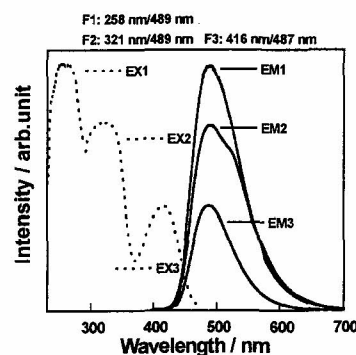


Fig.5 Excitation and emission spectra of *i*-PI film

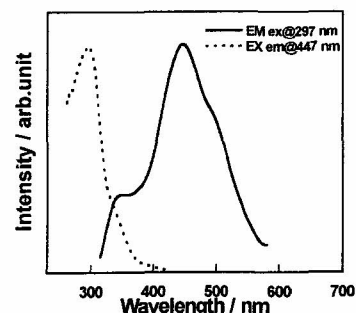


Fig.6 Excitation and emission spectra of *i*-PI PASE film

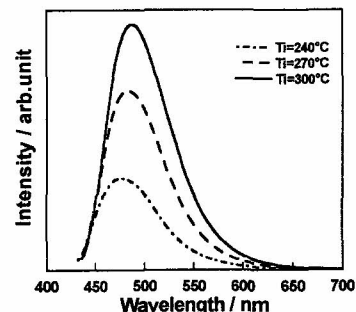


Fig.7 Dependence of fluorescence spectra of *i*-PI films on imidized temperatures (F3)

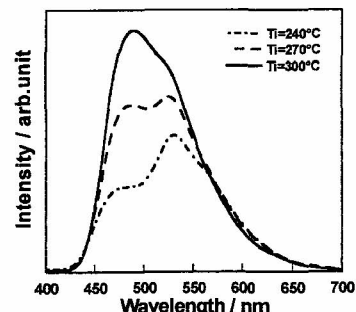


Fig.8 Dependence of fluorescence spectra of *i*-PI films on imidized temperatures (F2)

(i) 励起波長依存性

仮に、530 nm と 490 nm の蛍光を発する励起種が同じであれば、励起光が 420 nm の場合にも 530 nm の蛍光ピークが観測されるはずである。しかし、前述したように 530 nm の蛍光ピークは 320 nm で励起した場合のみに観測され、励起光が 420 nm の場合は観測されない。したがって、両者は異なる励起種によると考えられる。

(ii) 蛍光寿命

Table1 にイミド化温度 240°C, 270°C, 300°C の試料の蛍光寿命を示す。励起光が 423 nm の場合は F3 の励起波長に対応するため 490 nm の蛍光成分のみが観測される。したがって、490 nm の蛍光寿命は約 7 ns と考えられる。一方、励起光が 337 nm の場合は F2 と F4 の励起波長に対応する。したがって、観測波長範囲が 480 ~ 600 nm の場合には F2, F4 の蛍光成分が観測される。一方、観測波長範囲が 600 ~ 640 nm の場合は、観測範囲が長波長領域であるため、F4 の 530 nm の蛍光成分のみが観測されると考えられる。ゆえに、530 nm の蛍光寿命は約 1.3 ns ~ 2.0 ns であると見積もられる。このように、490 nm と 530 nm の蛍光寿命は明確に異なることから両者は異なる励起種によると考えられる。

Table1 Fluorescence lifetimes measured for *i*-ODPA/DCHM PI films

	Excited at 423 nm (500 nm ~ 600 nm)	Excited at 337 nm (600 nm ~ 640 nm)	Excited at 337 nm (500 nm ~ 600 nm)
240°C	7.606 ns	1.728 ns 7.852 ns	2.517 ns
270°C	7.189 ns	1.209 ns 6.232 ns	1.320 ns
300°C	6.980 ns	1.519 ns 7.833 ns	2.128 ns

4. 結論

s-ODPA を用いて合成したポリイミドは光吸収を紫外域に、蛍光発光を可視青色域に示す。一方、*i*-ODPA を酸二無水物に用いて合成したポリイミドでは、熱イミド化過程において 400 nm に光吸収ピークが生じ、そのピーク強度は最終イミド化温度の上昇により増加する。また、励起/蛍光スペクトルには F1 (258 nm / 489 nm), F2 (320 nm / 490 nm), F3 (420 nm / 490 nm), F4 (320 nm / 530 nm) の 4 対のピークが観測された。以上のことから、屈曲構造を有する *i*-ODPA を酸二無水物に用いることで（全フッ素化酸二無水物を用いなくても）量子収率の高い緑色の蛍光発光を有する PI が得られることが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] Y. Urano, Y. Oishi, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **52**, 3480 (2003).
- [2] H. Sekino, Y. Urano, K. Uetake, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **54**, 1335 (2004).
- [3] Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).
- [4] Y. Geng, A. Trajkovska, D. Katsis, J. J. Ou, S. W. Culligan and S. H. Chem, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8337 (2002).