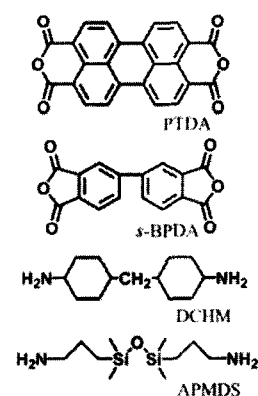


ペリレン構造を主鎖に有するポリイミドの 会合状態制御と白色蛍光発光

東工大院理工 ○坂井 航索・安藤 慎治

高い白色性を有する蛍光を、高効率で発光する新規のポリイミド(PI)開発を目的として、黄色～赤色領域に強い蛍光を示す“ペリレン色素構造”を有する PTDA (3,4,7,9-perylenetetracarboxylic acid dianhydride) と、紫外～青色領域の蛍光を示す *s*-BPDA (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride) の共重合 PI を作成した。イミド結合周辺の立体障害が大きな DCHM (bis(4-aminocyclohexyl)methane) をジアミンに用いた場合、PTDA 含量が高い場合には発光効率が極端に低い PTDA 会合体(*J*-会合体)が形成されるため、全体の蛍光強度は低下した。一方、立体障害の小さな APMDS (bis(3-aminopropyl)dimethylsilyl ether) をジアミンに用いた場合は、PTDA のエキシマー状態由来の赤色蛍光が高い効率で得られた。これは、PTDA が共平面的な会合状態を形成するため、PTDA のエキシマー状態が PTDA 会合体(*H*-会合体)に比べてエネルギー的に安定化し、PTDA のエキシマー状態からの蛍光発光が効率的に得られた結果と考えられる。また、DCHM、APMDS どちらの場合にも PTDA 含量が 0.1% の共重合 PI において最も高い効率で白色性蛍光が得られており、APMDS を用いた共重合 PI は DCHM を用いた共重合 PI よりもさらに白色性が向上した。

[緒言] 従来の芳香族 PI においては、非占有最低軌道(LUMO)が酸二無水物部分に局在化し、また占有最高軌道(HOMO)がジアミン部分に局在化するため、光照射にともなって励起された電子はジアミン部分から酸二無水物部分へ電荷移動(Charge Transfer : CT)を起こすが、励起された電子はその後、熱失活してしまい非常に弱い蛍光発光はしか観測されない。我々の研究室では、イミド化合物の詳細な密度汎関数(DFT)法計算に基づき、脂環式ジアミンの導入により CT 遷移を抑制することで、電子遷移波長が短波長化するとともに、蛍光強度が向上することを予測した。そして、この新たな分子設計に基づいて合成した PI において、蛍光強度の飛躍的な増大を観測した。われわれはこれを“高蛍光性ポリイミド”と命名し、現在、広範な研究開発に注力しており、すでに赤・緑・青・白色の蛍光を発するポリイミドを開発している¹。しかし、これまでに得られた白色性 PI は、主に青色発光成分とオレンジ色発光成分の混合であるので白色性が完全でない。そこで本研究では、PI の白色性を赤色成分の強化によって向上させるために、黄～赤色領域の発光種であるペリレン系酸二無水物 (PTDA) と、紫外～青色領域の発光種であるビフェニル系酸二無水物 (*s*-BPDA) の組み合わせについて検討した。よく知られるように、PTDA は会合体の形成により強い赤色蛍光を発する。ゆえに、PI 共重合体において高い白色蛍光を得るためには、PTDA の会合状態を PI 中において高度に制御することが必要不可欠である。そこで我々は、イミド結合周辺の立体障害の異なる 2 種類のジアミン (DCHM, APMDS) を用いて PTDA の会合状態を制御し、PTDA の会合状態とその蛍光特性の関連について検討するとともに、この実験から得られた知見に基づいて合成した新規の蛍光性 PI は、白色性の高い蛍光発光を高い量子収率で示した。

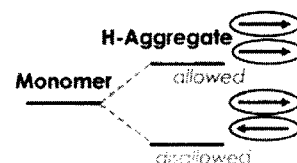


[Scheme1] Source Materials

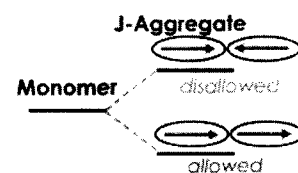
[実験] 合成に用いたモノマーを Scheme 1 に示す。本研究に用いた共重合 PI は、大きく 3 種に分類できる。これらの共重合 PI の前駆体である共重合ポリアミド酸溶液の調製について以下に示す。① 酸二無水物成分として *s*-BPDA と PTDA の混合物 (PTDA = 0.0 ~ 0.5 mol%), ジアミン成分として DCHM を用いて調製した共重合ポリアミド酸溶液, ② 酸二無水物成分として *s*-BPDA と PTDA の混合物 (PTDA = 0.0 ~ 3.0 mol%), ジアミン成分として APMSDs を用いて調製した共重合ポリアミド酸溶液, ③ 酸二無水物成分として *s*-BPDA と PTDA の混合物 (*s*-BPDA = 99.9 mol%, PTDA = 0.1 mol%), ジアミン成分として DCHM と APMSDs の混合物を用いて調製した共重合ポリアミド酸溶液, である。①・②においては, DMAc 溶媒にジアミンを加え攪拌し, 完全に溶解したところで, PTDA 成分を加えた。PTDA がジアミンと完全に反応した後に *s*-BPDA 成分を加え, 共重合ポリアミド酸溶液を得た。③においては, DMAc 溶媒に APMSDs 成分を加え攪拌し, 完全に溶解したところで PTDA 成分を加え, PTDA の両端を APMSDs によって封をした。そこに, DCHM 成分を加え攪拌し, 完全に溶解したところで, *s*-BPDA 成分を加え, 共重合ポリアミド酸溶液を得た。得られた共重合ポリアミド酸溶液は石英基板上に回転塗布して, 窒素雰囲気下で熱イミド化 (① 300°C, ② 220°C, ③ 300°C) することにより PI 薄膜 (膜厚: 5.3~12.4 μm) を得た。光吸収スペクトルは日立 U-3500, 励起/蛍光スペクトルは日立 F-4500 で測定した。

[結果・考察]

まず, Kasha の理論に基づいて分子会合体の光学特性について述べる。分子が有する双極子モーメントは, 会合体形成によってお互いに作用するようになる。そのため, 分子会合体のエネルギー準位は, 分子単体のエネルギー準位に対して高エネルギー側と低エネルギー側に分裂する。この分離したエネルギー準位の一つは遷移許容な状態 (双極子モーメントが足し合わされる状態) で, もう一方は遷移禁制な状態 (双極子モーメントが打ち消しあう状態) となる。このとき, 分子が共平面的に会合した *H*-会合体 (Fig.1) では高エネルギー側が許容となり, 一方, 分子が同一平面上に並んで (または, 面に対して平行方向にずれて) 会合した *J*-会合体 (Fig.2) では, 低エネルギー側が許容となる。



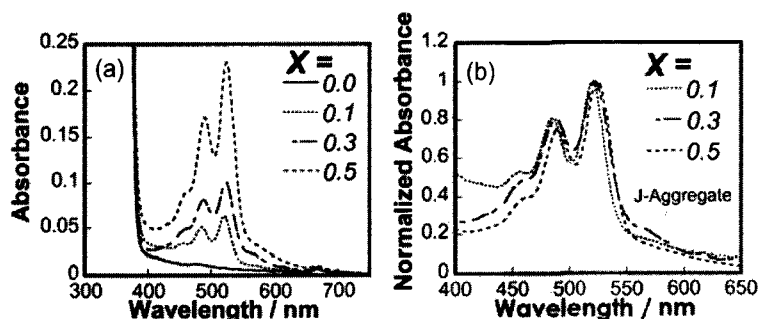
[Fig.1] Energy Separation owing to forming of *H*-Aggregate



[Fig.2] Energy Separation owing to forming of *J*-Aggregate

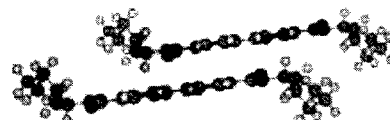
① *s*-BPDA-PTDA/DCHM 共重合体

この共重合 PI の光吸収スペクトルを Fig.3(a)に, またこのスペクトルを 520 nm 付近の PTDA の 0-0 吸収ピークで規格化したスペクトルを Fig.3(b)に示す。規格化スペクトルには, 550~600 nm に吸収端が観測されたが, 0-0 吸収ピークよりも低エネルギー側に吸収帯が現れたこと



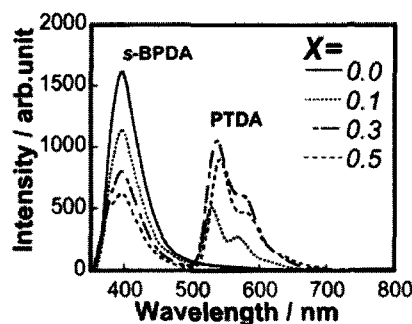
[Fig.3] Absorption spectra of *s*-BPDA(100-x)-PTDA(x)/APMSDs thin films with different PTDA contents (X, mol%); (a)Raw data, (b)Normalized data

ことから, PTDA が面に対して平行方向にずれて会合した *J*-会合体 (Fig.4) の形成が示唆される。これはイミド結合周辺の立体障害が大

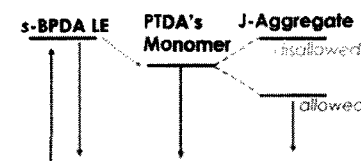


[Fig.4] Image of *J*-Aggregate Structure

きな DCHM を用いた場合に、PTDA の共平面的な会合が阻害されたためと考えられる。この共重合 PI の *s*-BPDA 部分を局所的に励起した場合 (波長 365 nm) の蛍光スペクトルを Fig.5 に示す。この共重合 PI では、*s*-BPDA 部分から PTDA 部分への励起エネルギー移動が効率的に起こり、PTDA に由来する蛍光ピークが長波長領域に現れる。この共重合 PI においては PTDA のモル比が 0.3 % 以下のとき、PTDA のモル比が増加するにしたがって、PTDA 由来の蛍光発光の強度が増加しているが、PTDA のモル比が 0.5 % の場合には、0.3% の場合よりも PTDA 由来の蛍光強度が減少している。これは、PTDA の高濃度状態では発光効率の低い会合体が形成され、その会合体への励起エネルギー移動が生じたためと考えられる (Fig.6)。結果として、この共重合 PI 系においては、PTDA 含量が 0.1 % の場合に、最も高い白色性を示した (Fig.11)。



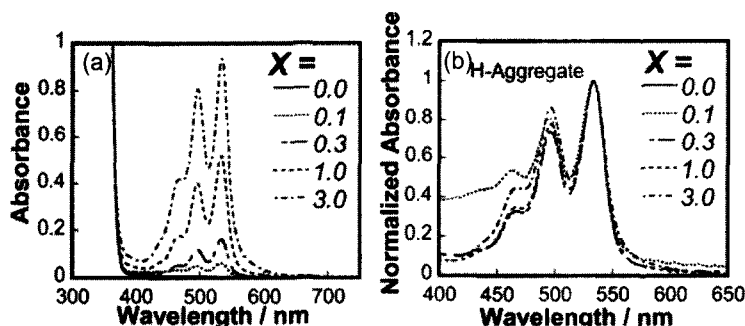
[Fig.5] Fluorescence spectra of *s*-BPDA(100-x)-PTDA(x)/DCHM thin films with different PTDA contents (X, mol%)



[Fig.6] Emission Mechanism of *s*-BPDA-PTDA/DCHM PI

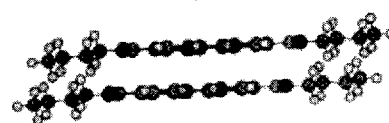
② *s*-BPDA-PTDA/APMDS 共重合体

この共重合 PI の光吸収スペクトルを Fig.7(a)に、この光吸収スペクトルを 530 nm 付近の PTDA の 0-0 吸収ピークで規格化したスペクトルを Fig(b) に示す。規格化スペクトルでは、PTDA の含有率増加にともない、490 nm 付近の吸収ピーク強度が増加している。530 nm 付近の 0-0 吸収ピーク

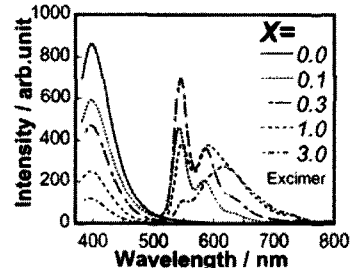


[Fig.7] Absorption spectra of *s*-BPDA(100-x)-PTDA(x)/APMDS thin films with different PTDA contents (X, mol%); (a)Raw data, (b)Normalized data

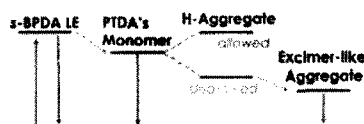
に対して高エネルギー側に現れたことから、PTDA が共平面的に会合した *H*-会合体の形成が示唆された (Fig.8)。イミド結合周辺の立体障害が小さな APMDS をジアミンに用いた場合には、ジアミン部間の分子間会合が阻害されず、PTDA が共平面的に会合したものと考えられる。この共重合 PI の *s*-BPDA 部分を局所的に励起した場合 (波長 365 nm) の蛍光スペクトルを Fig.9 に示す。PTDA 含量が高い場合には PTDA 単体由来の蛍光ピークの長波長側に新たな広幅のピーク (620 nm) が現れる。しかし、*H*-会合体の低エネルギー側は遷移禁制であるため (Fig.1), この状態からの蛍光発光であるとは考えにくい。これは PTDA のエキシマー状態が PTDA 会合体 (*H*-会合体)よりもエネルギー的に安定化し、PTDA のエキシマー状態からの蛍光が効率的に得られた結果と考察できる² (Fig.10)。この共重合 PI においても、PTDA 含量：



[Fig.8] Image of *H*-Aggregate Structure



[Fig.9] Fluorescence spectra of *s*-BPDA(100-x)-PTDA(x)/APMDS thin films with different PTDA contents (X, mol%)



[Fig.10] Emission Mechanism of *s*-BPDA-PTDA/DCHM PI

0.1%の場合に最も高い白色性を示しており、その白色性はDCHMを用いたPIに比べて向上している (Fig.11).

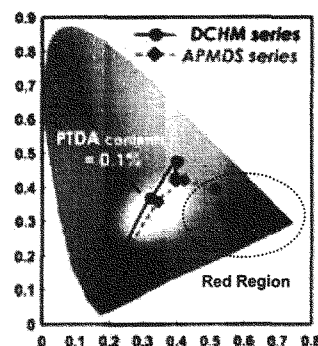
本研究で得られたPIの蛍光を色度座標プロットとしてFig.11に示す。DCHMを用いた共重合PIでは、PTDA会合体 (*J*-会合体)の発光効率が極端に低いため、PTDA含量が高い場合でも色度座標が橙～赤色領域に移動しない。一方、APMDSを用いた共重合PIでは、エキシマー由来の赤色蛍光が効率的に得られるため、PTDA含量が高い場合には赤色蛍光を示すPIが得られた。PTDA含量:0.1%において蛍光の白色性が向上したのは、共重合PIのPTDA由来の蛍光ピークが長波長シフトしたためである (Fig.12)。この長波長シフトは、PTDAが共平面的に会合し、PTDA周辺の局所的な誘電率が増加したことに由来する。

③ *s*-BPDA-PTDA/DCHM-APMDS 共重合体

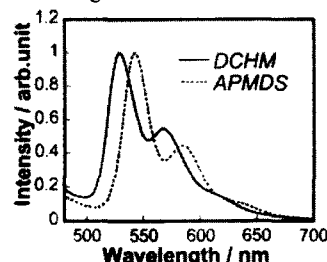
APMDSをジアミン成分に用いた共重合PIは、白色性が向上するにもかかわらず、ガラス転移点 (T_g)が80°Cにまで低下するという欠点がある³。そこで耐熱性向上を目的として、DCHMとAPMDSの共重合PIを合成した。光吸収スペクトルのピーク波長プロット (Fig.13)、蛍光スペクトルのピーク波長プロット (Fig.14)から、この共重合PIはジアミンにAPMDSを用いたPIに近い光吸収・蛍光特性を有しており、共平面的なPTDA会合体を形成していることが示唆される。結果として、DCHMとAPMDSを9:1で混合して調製したPIは高い白色性を保持しながら、高い耐熱性 (5%減少温度 420°C, ガラス転移点 180°C)を示した。 (Table 1).

[結論] PTDA含有PIにおけるイミド結合部の立体障害がPTDAの会合状態とその蛍光特性に強い影響を与えることが示唆された。得られた知見を基に分子設計を再構成したところ、高い白色蛍光性と耐熱性をともに有する新規の高蛍光性PIが得られた。この白色蛍光PIは、フレキシブルOLEDデバイスのバックライトや新規の面照明機器など (どちらもUV発光LED等を光源に用いる) に好適と考えられる。

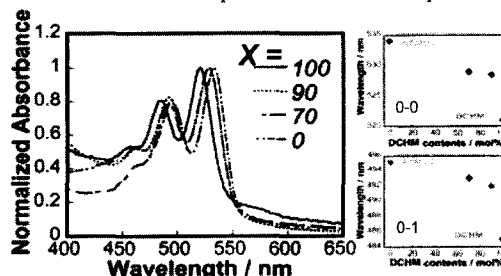
[1] H. Sekino, S. Ando, *Polym. Prep. Jpn.*, **54**, 1335(2005).[2] B. Rytchinski, L. E. Sinks, and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7497(2004). [3] Y.Terui, S.Ando, *High Perform. Polym.*, **18**, 825(2006)



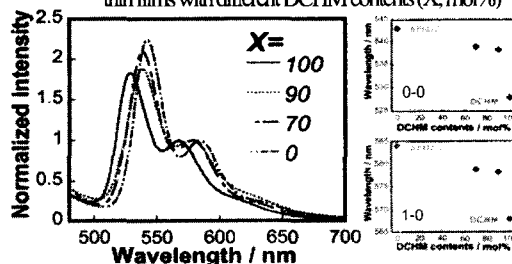
[Fig.11] Chromaticity diagram of Fluorescent PI



[Fig.12] Comparison of peak position of Fluorescence Spectra



[Fig.13] Peak position of Absorption spectra of *s*-BPDA_(99.9)-PTDA_(0.1)DCHM_(X)APMDS_(100-X) thin films with different DCHM contents (X, mol%)



[Fig.14] Peak position of Fluorescence spectra of *s*-BPDA_(99.9)-PTDA_(0.1)DCHM_(X)APMDS_(100-X) thin films with different DCHM contents (X, mol%)

[Table 1] Thermal Properties of *s*-BPDA_(99.9)-PTDA_(0.1)DCHM_(X)APMDS_(100-X) thin films with different DCHM contents (X, mol%)

X	0	70	90	100
5% weight decrease Temperature / C	368	408	420	408
Glass Transition Temperature / C	80	142	180	245