

発光性耐熱高分子 (10) 極めて強い青色蛍光を示す プリンタブルなポリイミド

東邦大理 新田 宏大・長谷川 匡俊

【緒言】現在、次世代ディスプレイとして有機 ELD(Organic Electroluminescence Display)が検討されている。ELD の発光層材料として、低分子型と高分子型が知られているが、プリンターに用いられているインクジェット技術を適用可能な可溶性高分子型発光材料の方が生産性の点で優れている。しかしながら、3 原色のうち特に青色発光性高分子材料の開発はハードルが高く、活発に研究されているポリフルオレン系でも検討の余地が残されている。もし発光材料の耐熱性を高めることができれば EL デバイスの駆動時に発生するジュール熱などによる、発光色素の凝集を防止することができ、EL 長寿命化につながるかと期待される。この観点から、本研究では耐熱性に優れたポリイミド(PI)に青色発光性を付与することを試みた。EL を示すには強いフォトルミネッセンス(PL)が必要条件であるため、本研究ではその第一ステップとして強い青色 PL を示す PI 系について検討した。さらに有機溶媒への溶解性の改善についても同時に検討した。

【実験】1. 青色発光性モノマー合成

青色発光性ジアミンモノマーである BAPA は溶液中で強い青色 PL を示す PI を与えることが知られている。[1] しかしながらこれを製膜すると PL 収率が大きく低下するという問題があった。そこで本研究では BAPA 単位を有するテトラカルボン酸二無水物を合成し、これより誘導される PI 系について検討した。まず原料となる BAPA はアントラキノンとアニリン塩酸塩をアニリン中で還流することにより合成した。また HTBAPA は無水水添トリメリット酸クロリド(HTMAC)と BAPA を脱酸剤としてプロピレンオキシドを用いてアミド化反応をすることにより合成した(図 1)。これらの分子構造は FT-IR、¹H-NMR および元素分析より確認した。またこれらは DSC 曲線のシャープな融解ピークより高純度であった。

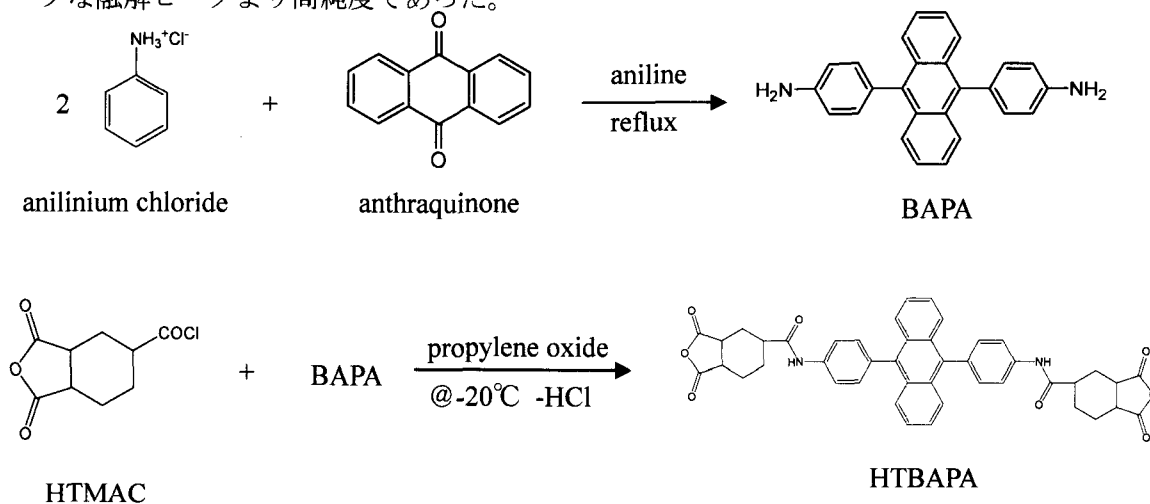


Fig.1 Synthetic route of a novel anthracene-containing tetracarboxylic dianhydride for highly blue-photoluminescent printable polyimides.

2. 青色発光性ポリマーの重合、イミド化、および膜物性評価

青色発光性 PI 及び用いたモノマーの構造を図 2 に示す。よく乾燥したジアミンを脱水した DMAc に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で長時間攪拌して、均一で粘調なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PI フィルムの作製方法としては PAA 溶液をガラス基板上にキャストして、60°C/2h 乾燥した後、所定の温度で熱イミド化をする方法と、PAA ワニスに脱水環化試薬である無水酢酸/ピリジン(v/v=7:3)混合溶液を滴下して化学イミド化し、これを大量の貧溶媒中に滴下・析出させて得られた PI 粉末を適当な溶媒に溶解し、そのワニスをキャストして PI フィルムを作製する二種類の方法を用いた。

得られた PI フィルムについて紫外・可視吸収スペクトルを測定し、これより決定した吸収ピーク波長で光励起して反射法により蛍光スペクトルを測定した。反射モードで測定した場合、観測される蛍光強度は吸光度 Abs によって変化するので、Abs に関して規格化された蛍光強度 I を次式 $I = (I_f / (1 - \exp(-2.303 \times A_{\text{励起波長}})))$ I_f : 相対蛍光強度 (蛍光スペクトルの面積強度) から求めた。別途、規準物質として *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert* butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PEDI-DBu) を分

子状に分散させた PMMA フィルムを用いて各フィルム試料の蛍光面積強度の比較から蛍光量子収率 Φ を求めた。その際、PEDI-DBu クロロホルム溶液の蛍光収率をあらかじめ硫酸キニーネの 1N-硫酸水溶液 ($\Phi=0.55$)を用いて決定しておき、その値がトルエンでキャスト製膜した PMMA 膜中でも変わらないものと仮定した。

またガラス転移温度(T_g)、線熱膨張係数(CTE)、熱重量減少温度(T_d^5)等の膜物性を評価し、PI 粉末についても溶解性試験を行った。

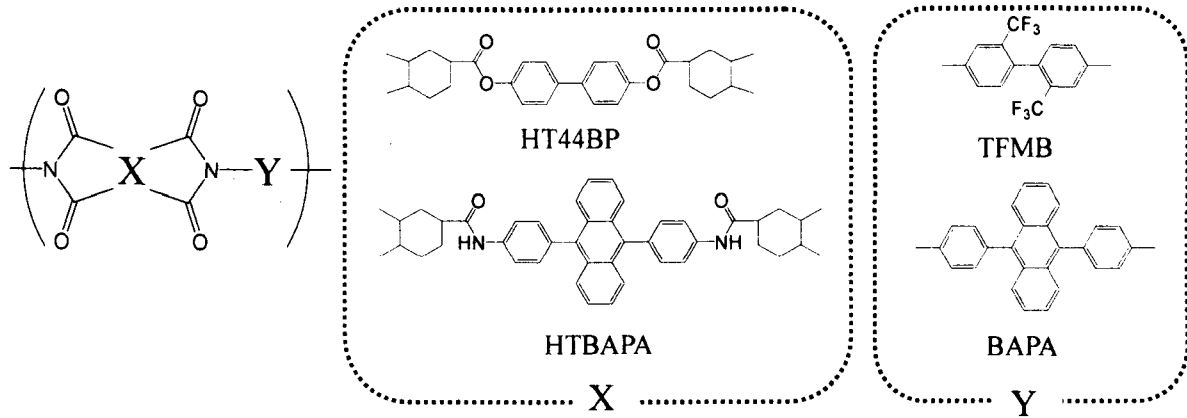


Fig.2 Structures of blue-photoluminescent PIs used.

【結果と考察】 1. HTBAPA および BAPA 系 PI フィルムの蛍光性の比較

表 1 に発光基を含む PI フィルムの蛍光データと膜物性を示す。これらの PI フィルムは全て化学イミド化・溶液キャストを経由して作製した。発光性モノマーとして BAPA(系①)及び HTBAPA(系③)を共に 2mol% 導入した系を比較すると、HTBAPA を用いた系の方が BAPA よりも若干高い蛍光量子収率を示した。この結果から、テトラカルボン酸二無水物側に発光基を導入した方がジアミン側に導入するよりも高発光収率を得るのに幾分有利であることがわかった。

次にキャスト溶媒の効果についても調べた。系①と②ではキャスト溶媒の種類の影響はほとんど見られなかったが、系③と④を比較すると、DMAc でキャストした場合(系③、 $\Phi=0.57$)と比べて、テトラヒドロフラン(THF)でキャストした方(系④、 $\Phi=0.74$)が PL がより強くなることがわかった。これは沸点の低い溶媒を用いたことでより低温で乾燥することが可能となったため、発光基の凝集が抑制された結果であると推察される。ベースポリマーである HT44BP/TFMB 系では 250°C 以上の高い T_g を示し、またクロロホルム、THF、1,4-ジオキサン、シクロペンタノン、DMAc、NMP などの有機溶媒に室温で 10wt% 以上の溶解度を示した。図 3 に一例として系④の PL スペクトルを示す。この PL は非常に強い($\Phi=0.74$)だけでなく、ピーク波長は 443nm であり、CIE 色座標($x=0.151$, $y=0.074$)からもわかるように、深い青色の PL であった。

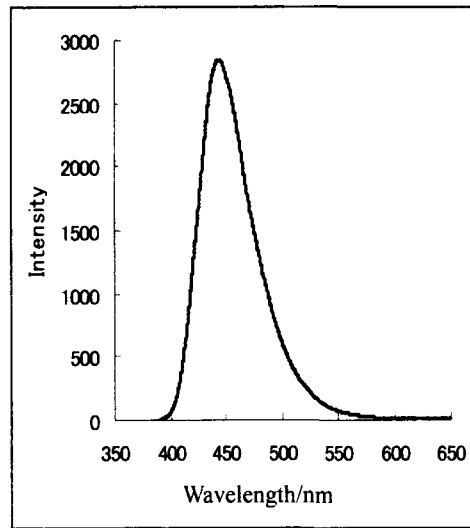


Fig.3 PL spectrum of PI film (system④).

Table 1 Properties of blue-photoluminescent PI films.

系	酸二無水物	ジアミン	発光モノマー	蛍光収率 Φ	Abs _{ex}	キャスト溶媒	ピーク波長 (nm)	T_g (°C)
①	HT44BP	TFMB98mol%	BAPA2mol%	0.5	0.66	DMAc	436	265
②	HT44BP	TFMB98mol%	BAPA2mol%	0.51	0.38	THF	436	—
③	HT44BP98mol%	TFMB	HTBAPA2mol%	0.57	0.62	DMAc	442	263
④	HT44BP98mol%	TFMB	HTBAPA2mol%	0.74	0.27	THF	443	—

2. PI フィルム作製条件による影響

次にイミド化条件による蛍光収率への影響について検討した。

HTBAPA(2):HT44BP(98)/TFMB 系について化学イミド化と熱イミド化したフィルムの蛍光収率を比較すると、化学イミド化したフィルムの方が蛍光収率が高くなった。もし、熱イミド化したサンプルの低 Φ の原因が発光基の凝集によるものならば、凝集を解いてやれば Φ が増加するはずである。そこで、熱イミド化したフィルムをDMAcに再溶解して製膜してみた(③'')。しかしながら、 Φ の増加は見られなかった。図4に示すように③、③'、③''のUV吸収スペクトルの形状は変化していないため、熱イミド化サンプルにおける発光基の熱分解の可能性は低いと考えられる。一つの可能性としては熱イミド化の際に何らかのクエンチャーが発生したために蛍光収率が低くなってしまったのかもしれない。

結論として、熱イミド化すると、発光基の凝集やクエンチャーが生成する可能性があるため、より高いPL収率を得るためには、化学イミド化法とつづくPIワニスにより低温での乾燥により製膜の方が好ましいことがわかった。

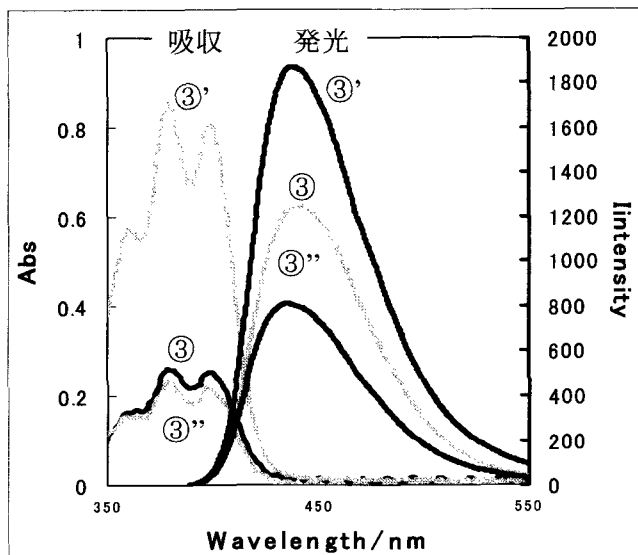


Fig 4. Absorption and PL spectra of PI films.

Table 2 Influence of film preparation procedure on spectroscopic properties of blue-photoluminescent PI films.

系	イミド化方法	熱処理温度 (イミド化温度)	Φ	ピーク波長 (nm)	Abs _{ex}
③	化学イミド化	175°C/1h	0.60	442	0.25
③'	熱イミド化	310°C/1h	0.46	437	0.86
③''	③'のフィルムを再溶解・キャスト	175°C/1h	0.42	436	0.23

【参考文献】

[1] K.Kudo, T.Imai, T.Hamada, S.Sakamoto, *High Perform. Polym.* **18**, 749 (2006).