

超高圧下における高蛍光性全フッ素化酸無水物由来の半芳香族ポリイミドの発光機構の解明

東工大院理工 滝沢 和宏・筋 昌平・脇田 潤史・安藤 慎治

[要旨] ポリイミド(PI)分子鎖の凝集状態が PI 薄膜の蛍光発光特性に与える影響の解明を目的として、赤色蛍光性 PI [1]の一つである 1,4-ジフルオロピロメリト酸二無水物 (P2FDA)と脂環式ジアミン(DCHM)から合成された半芳香族 PI (P2FDA/DCHM) (Fig.1)の薄膜(厚さ: 2.2 μm)に 8

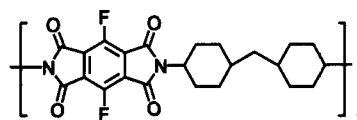


Fig.1 Molecular structure of P2FDA/DCHM polyimide.

GPa (8 万気圧)までの超高圧を印加し、光吸収・蛍光スペクトルを測定した。2 GPa までの低圧領域において蛍光強度が著しく減少したことから、低圧領域では圧力印加により自由体積の減少をともなった分子鎖間距離(自由体積)の大幅な減少が起こり、濃度消光が増大したと考えられる。また、蛍光強度と励起波長での光吸収の圧力変化から、電荷移動(CT)蛍光は酸二無水物部分の局所的な励起(LE)に基づく蛍光に比べて圧力印加による量子収率の減少が大きいことが示された。

[緒言] われわれは PI の電荷移動(CT)相互作用を抑制することで蛍光強度が向上し[1]、酸二無水物の構造を変化させることによる蛍光波長制御を行い[2][3]、PI の一次構造と光吸収・蛍光の関係について報告している。ここで、PI の光吸収、蛍光挙動には一次構造のみならず、分子鎖の凝集状態が強く影響すると考えられる。例えば Hasegawa ら[4][5]は、s-BPDA/PDA において高温での熱処理により密度が増加し、CT 蛍光強度が増大すると報告している。熱処理では分子鎖間距離や分子のパッキング形態など、多くのパラメータが変化すると考えられることから、本研究では分子鎖間距離を直接的に短縮する摂動として外部印加の圧力を用い、PI の凝集状態を変化させる手法を用いた。

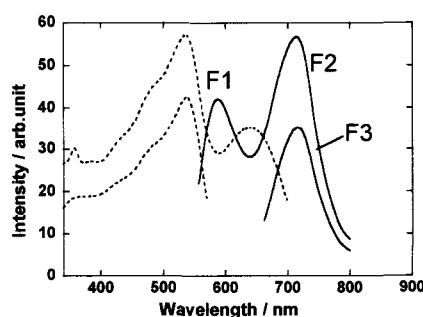


Fig.2 Excitation and emission spectra of P2FDA/DCHM film.

赤色蛍光性 PI の一つである P2FDA と脂環式ジアミンから合成された半芳香族 PI (P2FDA /DCHM)は、酸二無水物部の局所的な励起に基づく(LE)励起蛍光ピークが 530 nm / 600 nm (以下、F1 蛍光と呼ぶ)、酸二無水物部からジアミン部へ広がる CT 蛍光が 600 nm / 700 nm (F3 蛍光)、また、励起 LE 状態から励起 CT 状態へのエネルギー移動によって生じる CT 蛍光が 530 nm/ 700 nm (F2 蛍光)に観測される(Fig.2)。本研究では P2FDA/DCHM 薄膜に 8 GPa までの超高圧を印加して光吸収・蛍光スペクトルの変化を観察し、PI 分子鎖の凝集状態が蛍光特性に与える影響を考察した。

[実験] P2FDA/DCHM PI の前駆体であるポリアミド酸シリルエステルの DMAc 溶液をシリコン基板上にスピコートした後、窒素気流下、300 $^{\circ}\text{C}$ /90 分の熱イミド化を行い厚さ約 2.2 μm の薄膜を得た。PI 薄膜は直径約 200 μm のダイヤモンドアンビルセル(DAC) 試料室に入れるため、基板から剥離しカッターナイフを用いて一辺約 140 μm の正方形

に切断した。加圧装置として Fig.3 に示す(株)シンテック製の DAC を用い、圧力媒体にはシリコンオイル(粘度 $500 \text{ mm}^2/\text{s}$)を用いた。試料室中の圧力算出にはルビー蛍光法[6]を用い、Chromex 社製顕微ラマン装置を用いて測定した。光吸収スペクトル・蛍光スペクトルは浜松ホトニクス製マルチチャンネル分光器 PMA-11(C7473-36)を用いて測定した。蛍光スペクトルの励起光源は波長 532 nm の半導体励起固体レーザ及び波長 632.8 nm の半導体レーザを用いた。

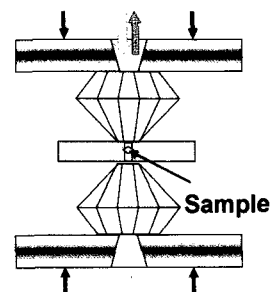


Fig.3 Schematic illustration for diamond anvil cell(DAC).

【結果と考察】 300°C で熱イミド化した P2FDA/DCHM 薄膜の超高压($\sim 6.3 \text{ GPa}$)印加による光吸収スペクトル変化を Fig.4 に示す。P2FDA/DCHM 薄膜に圧力を印加すると、 $1 \text{ atm} \sim 1.12 \text{ GPa}$ の範囲では波長(λ)= 500 nm 付近のピークの吸光度が減少し、さらに加圧するとピーク位置での吸光度が増加した。また、 650 nm 付近の CT 吸収帯の吸光度は、圧力印加にともなって単調に増加した。CT 吸収帯の吸光度増加は、圧力印加によって分子間距離の減少し、分子間で形成される CT 錯体の数が増大したためと考えられる。

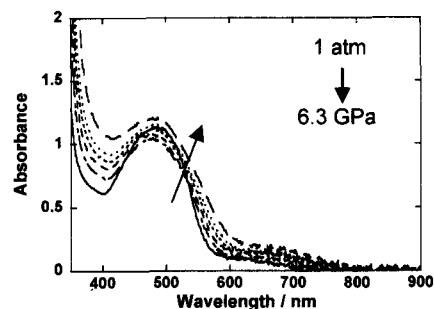


Fig.4 Variations in the absorption spectra for P2FDA/DCHM

P2FDA/DCHM 薄膜の超高压印加による蛍光スペクトル変化を Fig.5 に示す。F1, F2, F3 蛍光ともに、圧力印加によって蛍光強度が減少するとともに、ピーク波長が長波長シフトした。これは、圧力印加によって分子鎖間距離が減少(すなわち自由体積が減少)することで分子間相互作用が増加し、遷移エネルギーの減少と、振動緩和や濃度消光による無輻射失活の増加が生ずるためと考えられる。また、 2 GPa までの低圧領域では蛍光強度の減少が大きく、いずれの蛍光も 2 GPa までに蛍光強度が大気圧下の 40% 以下となったが、 2 GPa 以上の高圧領域では蛍光強度の減少が相対的に小さい。これは、低圧領域では圧力印加により自由体積の減少を伴った分子鎖間距離の大幅な減少が起こるのに対し、高圧領域ではすでに緻密な凝集状態が形成され、さらなる分子鎖間距離の減少が困難となるためと考えられる。

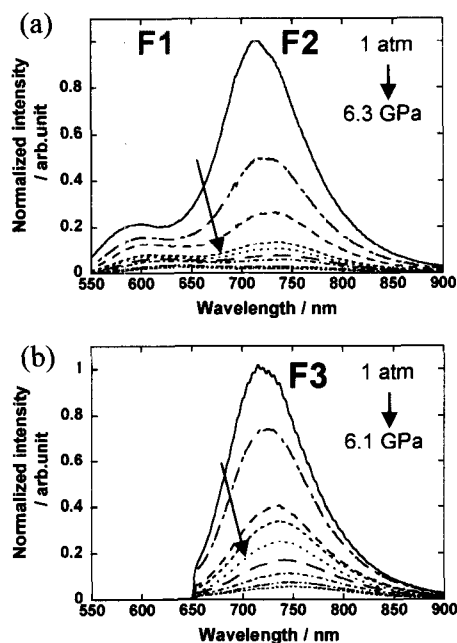


Fig.5 Variations in the fluorescence spectra for P2FDA/DCHM excited at (a) 532 nm (b) 633 nm by applying pressure

次に、励起状態への遷移過程の違いが蛍光挙動の圧力変化に与える影響を調べるため、F2, F3 蛍光の圧力依存性を比較した(Fig.6)。特に蛍光の強度変化が大きな低圧領域でのピーク強度の圧力変化を比較すると、F2 蛍光の強度は 1 GPa までの圧力印加により大気圧下の 15% まで減少したが、F3 蛍光の強度は大気圧下の 40% 程度であった。

PI の蛍光強度は、一般に次の式で表されることが知られている[7]。

$$I_{F1} = 2.3I_0A_{LE}\Phi_{LE}, I_{F2} = 2.3I_0A_{LE}\Phi_{ET}\Phi_{CT}, I_{F3} = 2.3I_0A_{CT}\Phi_{CT}$$

ここで、 I_f : 蛍光強度, I_0 : 励起光強度, $A_{LE(CT)}$: 励起波長(532, 633 nm)での吸光度, ϕ_{LE} : LE 発光の量子収率, ϕ_{CT} : CT 発光の量子収率, ϕ_{ET} : 励起 LE 状態から励起 CT 状態へのエネルギー移動効率である。

蛍光強度の式から、F2 蛍光の強度は LE 吸収帯の吸光度、F3 蛍光の強度は CT 吸収帯の吸光度と相関があると考えられる。F2, F3 蛍光の励起波長での吸光度の圧力変化の割合を比較すると、532 nm での吸光度は 2 GPa までほとんど増大しないのに対し、633 nm での吸光度は約 1.5 倍に増大した(Fig.7)。圧力印加により CT 吸収帯の吸光度が大きく増大したのは、加圧による分子間距離の減少により分子間 CT 相互作用が強化されたためと考えられる。このことから、低圧領域において F3 蛍光の強度減少が緩やかであったのは、加圧に伴う吸光度増加の割合が LE 部に比べて CT 部において大きく、励起される分子の割合が後者で増加するために、F3 蛍光の正味の蛍光強度の減少が抑制されたためと考えられる。一方、2 GPa 以上の高圧領域では F2 蛍光の強度減少が緩やかになった。この原因としては、F2 蛍光強度が大きく減少したために F1 蛍光のすそ領域の寄与が相対的に大きくなり、F2 蛍光を過大評価していることが考えられる。5 GPa 以上では F2 蛍光が F1 蛍光のすそに飲み込まれてしまい、ピーク位置や強度を読みとることができない。

次に、発光種の違いが蛍光挙動の圧力変化に与える影響を考察するため、F1, F3 蛍光ピーク強度の圧力変化を比較した(Fig.8)。特に蛍光強度変化が大きい低圧領域で F1 蛍光と F3 蛍光のピーク強度の圧力依存性を比較すると、両蛍光ともに 2 GPa までに強度が大気圧下の 30%まで減少しており、かつ同程度の強度変化を示した。LE 吸収帯に比べて CT 吸収帯の吸光度が 2 GPa までに大きく増大している(Fig.6)にも関わらず、F1, F3 蛍光強度の変化が同様であることから、LE 蛍光に比べて CT 蛍光の方が加圧による量子収率の減少の程度が大きいことが示唆される。一方、2 GPa 以上の高圧領域では F1 蛍光の強度減少が緩やかになった。この変化は、2 GPa 以上で LE 部の吸光度が増大したと関連していると考えられる。以上のことから、F1, F3 蛍光強度の圧力変化は、LE, CT 部の吸光度と蛍光の発光

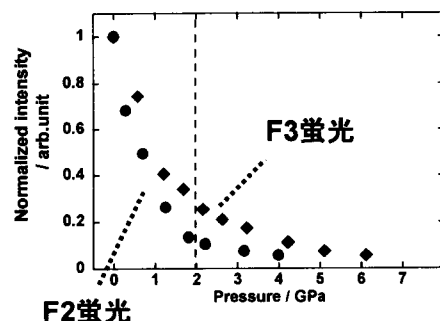


Fig.6 Change of the fluorescence intensity with increasing pressure, normalized to the intensity at 1 atm: (●) F2 and (◆) F3.

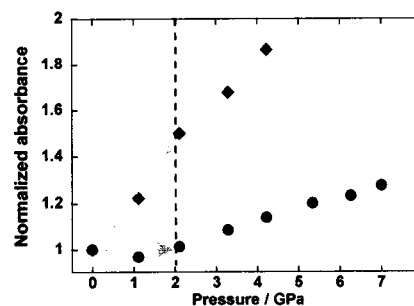


Fig.7 Effects of pressure on the absorbance at 532 (●) and 633 (◆) nm, normalized to the absorbance at 1 atm.

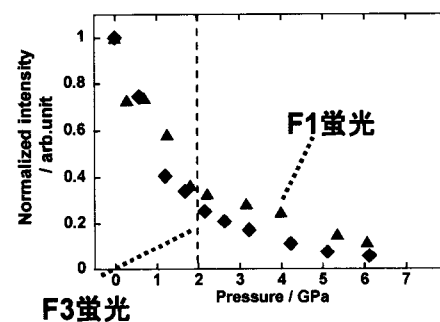


Fig.8 Change of the fluorescence intensity with increasing pressure, normalized to the intensity at 1 atm: (▲) F1 and (◆) F3.

量子収率変化と相関があり、LE 蛍光に比べ CT 蛍光の方が加圧による発光の量子収率減少が顕著であることが示された。

加圧実験前後の大気圧下での光吸収・蛍光スペクトル変化を Fig.9 に示す。加圧実験前後でスペクトル形状が大きく変化しており、圧力印加により PI の凝集構造の不可逆的な変化が起こったと考えられる。加圧実験後には CT 部の吸光度が顕著に増大するにもかかわらず、F3 蛍光強度はほとんど変化しなかったことは、加圧実験後に CT 蛍光の量子収率(ϕ_{CT})が減少したことを意味している。また、加圧実験後には LE 部の吸光度が顕著に減少したにもかかわらず、F1 蛍光の強度はほとんど変化しなかったことから、加圧実験後には LE 蛍光の量子収率(ϕ_{LE})が上昇したと考えられる。F2 蛍光の強度は加圧実験後に減少し、LE 部の吸光度、CT 蛍光の量子収率も加圧実験後に減少しているため、今回の実験では LE 部から CT 部へのエネルギー移動の量子収率(ϕ_{ET})の変化の様子は分からない。

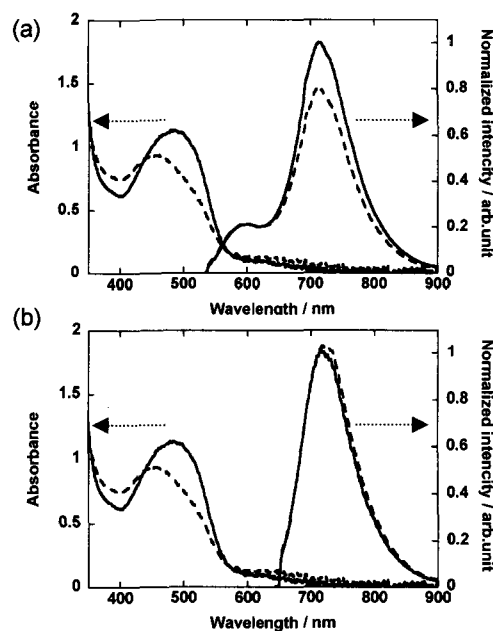


Fig.9 Change of absorbance and fluorescence spectra after pressure experiment: (a) excited at 532 nm and (b) excited at 633 nm: Dot-line: After decreasing pressure

[結論] P2FDA/DCHM PI 薄膜では、1 atm~2 GPa の低圧領域において蛍光強度が著しく減少したが、それ以上での高圧領域では低圧領域に比べて蛍光強度の減少の程度が小さい。このことから、加圧前は PI の凝集状態が比較的疎であり、低圧領域では圧力印加により自由体積の大幅な減少を伴った分子鎖間距離の短縮が起こるのに対し、高圧領域ではすでに緻密な凝集状態が形成されているため、加圧による分子鎖間距離の減少が相対的に小さいと考えられる。また、蛍光スペクトルと光吸収スペクトルの圧力依存性の比較から、LE 蛍光と CT 蛍光強度の圧力変化は LE 吸収帯、CT 吸収帯の吸光度の圧力変化と相関があり、加圧による量子収率の減少は LE 蛍光に比べて CT 蛍光が大きいことが示された。加圧実験前のスペクトルと圧力解放後のスペクトルを比較すると、加圧実験の前後で光吸収・蛍光スペクトル形状が大きく変化しており、高圧印加による PI 凝集状態に不可逆な変化が生じていることが示された。

[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] G. Yang, Z. A. Dreger, Y. Li, and H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 7948(1997). [5] A. Zhu, B. Wang, J. O. White, and H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 9973(2003). [6] F. D. Barnett, et. al., *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 1 (1973). [7] Nicholas J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", p.105, University Science Books (1991).