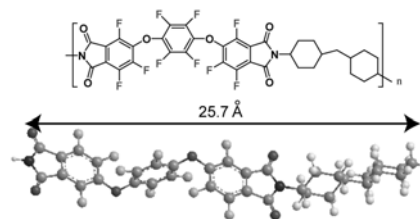


全フッ素化酸二無水物由来の高蛍光性半芳香族ポリイミドの 超高压下での光学特性と凝集状態の相関

(東工大院理工) 滝沢 和宏・脇田 潤史・関口 健治・安藤 慎治

【要旨】全フッ素化酸無水物と脂環式ジアミンから合成される高蛍光性の半芳香族 PI (10FEDA/DCHM, Fig.1) に超高压を印加して透過広角 X 線回折(WAXD)パターンおよび蛍光スペクトルの変化を観察し、PI の凝集構造と蛍光挙動の関心の解明を試みた。WAXD 測定から超高压印加による PI 分子鎖の分子鎖間距離の変化を定量的に評価することに成功し、これを超高压下で測定した蛍光スペクトルと比較・対照することにより、PI の凝集状態と光学特性に直接的な相関があることを明らかにした。



Scheme.1 Structure of a highly fluorescent polyimide, 10FEDA/DCHM.

【緒言】次世代の機能性光学材料に対する要求性能として高耐熱性(>350°C)が重視されていることから、近年ではスーパー・エンブラとして知られるポリイミド(PI)のような耐熱性ポリマーに、高透明性、高屈折率、低屈折率分散、蛍光発光などの特性を付与し、新しい光機能材料に応用する研究が活発に行われている。特に“高蛍光性 PI”は我々のグループがその分子設計から開発した新材料であり[1]、PI の化学構造を変化させることで青・緑・赤や白色の高効率蛍光発光を得ることに成功している。こうした高蛍光性 PI は、UV-LED を光源とした光波長変換膜への応用が期待されている。ここでPIの蛍光特性は、化学構造のみならず、PI 分子鎖の凝集状態に強く影響されることが示されている[2]。従って、PI 分子鎖の凝集状態と分子間相互作用の関係を詳しく解析することが、機能性 PI の光・電子物性の理解と制御の鍵となる。

高分子の凝集状態を意図的に変化させるための外部摂動として“静水压印加”が有効である。Erskine らは代表的な PI である PMDA/ODA に超高压(<12 万気圧)を印加した場合の吸収端の変化から分子間 CT の存在について議論している[3]。一方、PI の秩序/凝集状態や蛍光特性が超高压印加によりどのように変化するかについては定量的な測定や議論がなされておらず、圧力印加による光学特性変化との対応も検討されていない。そこで本研究では、高蛍光性 PI [4]の一つである全フッ素化酸無水物と脂環式ジアミンから合成された半芳香族 PI (10FEDA/DCHM, Fig.1)に超高压を印加して透過広角 X 線回折(WAXD)パターンおよび蛍光スペクトルの変化を観察し、PI の凝集構造と蛍光挙動の関心の解明を試みた。

【実験】ジアミン(DCHM)の DMAc 溶液にシリル化剤(BSTFA)を添加し、当量の酸無水物(10FEDA)を加えて攪拌することで、10FEDA/DCHM PI の前駆体であるポリアミド酸シリルエステルの DMAc 溶液を得、それをシリコン基板上にスピコートした後、窒素雰囲気下、220°C / 90 分または 300°C / 90 分の熱イミド化を行い、厚さ 20 μm (WAXD 用)と 4 μm (蛍光測定用)の PI 薄膜を得た。薄膜は直径約 200 μm のダイヤモンドアンビルセル(DAC, Fig.2) 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(株)シンテック製の DAC を使い、圧力媒体にはシリコンオイル(粘度 500 mm²/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・蛍光発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として波長 405 nm の半導体レーザーを用いた。広角 X 線散乱測定には放射光実験施設 (JASRI-SPring-8, BL-40B2)の放射光 X 線(λ=0.8Å)を用いた[5-6]。

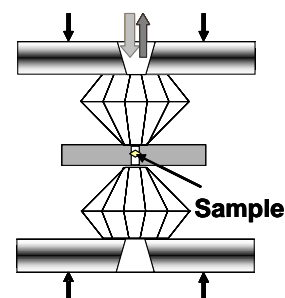


Fig.2 Schematic illustration of a diamond anvil cell.

【結果と考察】

< 超高压印加による蛍光特性変化の解析 >

A. 大気圧下での凝集状態

220°C, 300°C でそれぞれイミド化した 10FEDA/DCHM 薄膜 (PI-220, PI-300)の大気圧下での X 線回折パターンを Fig.3 に示す。PI-300 は $q = 2.5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 25.2 \text{ \AA}$) および 4.9 nm^{-1} (12.9 \AA)に鋭い回折ピークを示した。同 PI の繰り返し単位長の計算値 ($L = 25.7 \text{ \AA}$, see Chart 1)と前者の回折ピークから算出した d 値が非常に近いことから、これらは(001), (002)ピークに帰属され、同 PI の分子鎖は直線に近い構造を有することが示唆される。一方、 $q = 11.7 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 5.4 \text{ \AA}$, ch-pack-I), 13.3 nm^{-1} ($d = 4.7 \text{ \AA}$, ch-pack-II), 16.7 nm^{-1} ($d = 3.8 \text{ \AA}$), 18.5 nm^{-1} ($d = 3.4 \text{ \AA}$)に観測される回折ピークは、 a -、 b -軸方向の PI 分子鎖間距離を反映している。ここで、PI-300 が a -、 b -、 c -軸方向の結晶性ピークを有することから、同 PI はその柔軟な構造に比して秩序性の高い構造を包含している。しかし、これらの回折ピークが $10 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ の非晶ハローと重なっていることから、秩序領域の分率は高くないと考えられる。ガラス転移温度 ($T_g = 269^\circ\text{C}$)に比べて低い温度(220°C)で調製した PI-220 においても鋭い(001), (002)ピークが観察されたが、分子鎖間方向の秩序性を反映する回折ピークの強度は PI-300 に比べてかなり弱い。このことは、PI-220 の秩序構造が PI-300 に比べ構造の秩序性が低いことを示している。

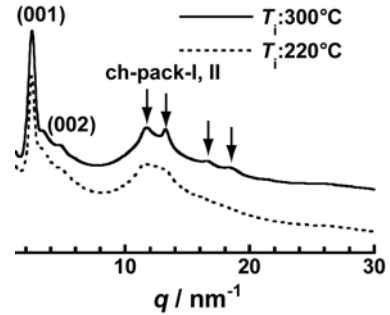


Fig.3 Wide-angle transmission X-ray diffraction patterns of 10FEDA/DCHM thick films imidized at 220°C and 300°C at atmospheric pressure.

B. 超高压印加による凝集状態変化

次に、超高压印加による凝集状態の変化を検討した。超高压 (~ 6 GPa)印加による PI-300 の WAXD パターンの変化を Fig.4 に示す。ここで、PI における圧力印加による d 値の変化の割合を、ひずみ: $\epsilon_{(hkl)} = \Delta d / d_{0,(hkl)}$ ($d_{0,(hkl)}$: 大気圧下での (hkl) 面の d 値, Δd : 圧力印加による d 値の変化量)を用いて比較した(Fig.5)。Fig.5 に示すように、PI 分子鎖間の距離を反映したピーク(ch-pack-I, -II)の d 値が 5.8 GPa までの圧力印加にともなって 11%減少したのに対し、分子鎖軸方向の秩序性を表す(001)ピークの d 値は 2%減と変化が小さい。このことから分子鎖間距離の圧力印加による変化幅は、分子軸方向の繰り返し単位長に比べて非常に大きいと言える。また、同 PI の分子鎖間距離は 1 GPa までの低圧領域で大幅に減少し、それ以上の圧力域では減少傾向が小さい。我々は、大気圧下で疎な凝集状態を形成している半芳香族 PMDA/DCHM PI の分子鎖間距離が 1 GPa 以下までの圧力域で顕著に短縮するのに対し、加圧前にすでに緻密な凝集状態を有する全芳香族 *s*-BPDA/PDA PI においては同圧力域での分子鎖間距離変化が小さいことを報告している[5,6]。このことから 10FEDA/DCHM PI は、大気圧下で“圧縮可能な自由体積”を包含する比較的疎な凝集状態を形成しており、そのため低圧領域で分子鎖間距離が顕著に減少するのに対し、1 GPa 以上の高圧領域では稠密なパッキング構造が形成され、さらなる圧力印加による分子鎖間距離の短縮が強く抑制されると考えられる。

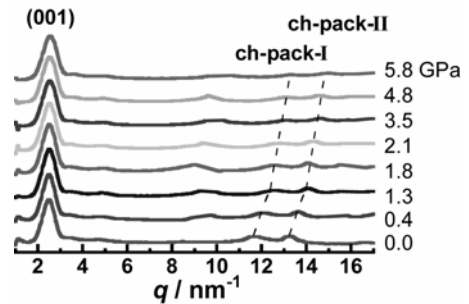


Fig.4 Variations in transmission WAXD pattern for 10FEDA/DCHM PI film with increasing pressure.

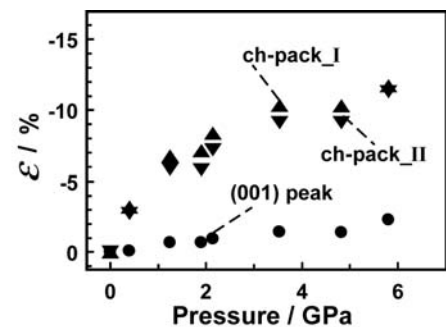


Fig.5 Variations in the strains (ϵ) of the diffraction peaks of 10FEDA/DCHM thick film (20 μm) imidized at 300°C by applying pressure.

Fig.6 に 10FEDA/DCHM, *s*-BPDA/PDA, PMDA/DCHM [5-6]の分子鎖間方向への縮みやすさを反映した ch-pack, (110)ピークの線形圧縮率(κ_{110} , $\kappa_{\text{ch-pack}}$)の圧力変化を示す。 κ の値はひずみ (ϵ)の値を圧力で一次微分することで算出した ($\kappa = \partial\epsilon / \partial P$)。PMDA/DCHM の熱イミド化温度 (300°C)は T_g (269°C)よりも低いために、分子鎖間方向への秩序性が低い凝集構造を、*s*-BPDA/PDA(Upilex-S, (株)宇部興産)は結晶類似の秩序性の高い凝集構造をそれぞれ有する。Fig.6 のように、PMDA/DCHM は大気圧下において最も高い $\kappa_{\text{ch-pack}}$ の値(10.5 GPa⁻¹)を示した。一方、比較的高い秩序構造を有する 10FEDA/DCHM は、PMDA/DCHM と *s*-BPDA/PDA の κ_{110} (3.8 GPa⁻¹)の中間の $\kappa_{\text{ch-pack}}$ (6.5 GPa⁻¹)を示した。これらのことから、10FEDA/DCHM の分子鎖のパッキングは非晶領域を多く含有する PMDA/DCHM に比べて密であるが、高い結晶類似の秩序相を有する *s*-BPDA/PDA に比較して疎な凝集状態を有すると考えられる。 κ の値は圧力印加により顕著に減少し、3種のPIの κ は1 GPa以上の圧力域で同程度の値を示した。このことは、それぞれのPIの“圧縮可能な自由体積”の大部分が1 GPaまでの圧力印加により消滅し、さらなる高圧力域では全芳香族 PI・半芳香族 PI いずれもが緻密な分子鎖のパッキングを有することを明確に示している。

< 超高压印加による蛍光特性変化の解析 >

A. 大気圧下での蛍光特性

緑色蛍光を示す半芳香族 PI である 10FEDA/DCHM の蛍光強度は、イミド化温度に依存して顕著に変化する。PI-220, PI-300 薄膜(厚さ 4 μm)の光吸収スペクトルを Fig.7a に、励起/蛍光スペクトルを Fig.7b にそれぞれ示す。Fig.7b のように、PI-220, PI-300 は 490 nm, 493 nm に幅広い発光ピークを、407 nm, 408 nm に励起ピークをそれぞれ有しており、PI-300 の蛍光強度は PI-220 に比べて 47%減と低い値を示した。これは次のように説明される。第一に、PI-300 では励起波長である 400 nm 付近の光吸収帯の強度が PI-220 に比べ 20%減となっていることから、励起される発光種の数が高温(300°C)熱処理により減少したと考えられる(Fig.7a)。第二に、PI-300 では T_g 以上での熱イミド化を通じて秩序性の高い構造が形成された(Fig.3)ために PI 分子鎖間でのエネルギー移動が促進され、励起状態からの無輻射失活が生じやすくなったと考えられる。一方、PI-220 は分子鎖の凝集が比較的に疎であるために、分子鎖間相互作用を通じた無輻射失活が抑制され、結果として大きな蛍光強度を示したと考えられる。

B. 超高压印加による蛍光特性変化

続いて、超高压下での蛍光スペクトル測定を通じて、超高压印加により生ずる分子間相互作用の強化と PI の光物理過程の相関を検討した。PI-220, PI-300 薄膜への超高压(~ 8 GPa)印加による蛍光スペクトル変化を Figs.8a, 8b に示す。蛍光ピークは圧力印加により徐々に長波長側へとシフトするとともにその強度が減少した。これは分子鎖間距離が短縮されることで van der Waals 相互作用のような分子鎖間相互作用が強まり、バンドギャップが減少するとともにエネルギー移動による無輻射失活が生じやすくなったためと考えられる。ここで、PI-220,

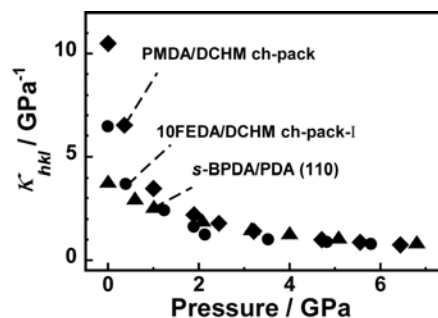


Fig. 6 Variations in the linear compressibilities (κ) along the interchain direction for 10FEDA/DCHM (this work), PMDA/DCHM and *s*-BPDA/PDA PIs [6].

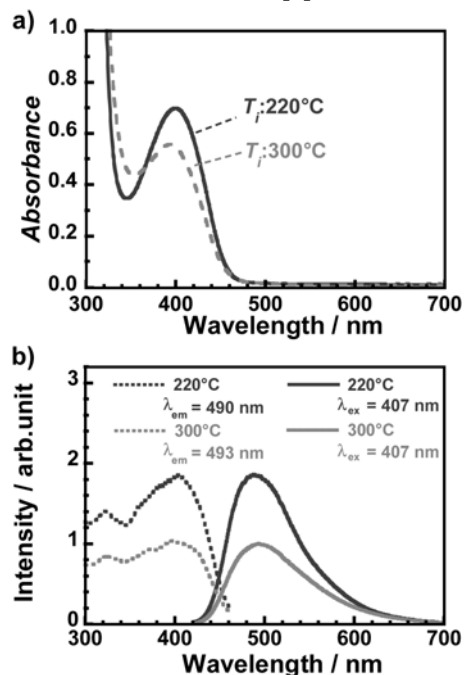


Fig. 7 (a) UV/vis absorption and (b) fluorescence excitation and emission spectra for 10FEDA/DCHM thin films (ca. 4 μm thick) imidized at 220°C and 300°C at atmospheric pressure.

PI-300 の蛍光強度(I_{220} , I_{300})は、1 GPa までの圧力印加によりそれぞれ 70%, 45% 減と大きく変化した。これは WAXD 測定で示されたように、同圧力域で分子鎖間距離が顕著に減少したためと考えられる。また、 I_{300} の減少傾向が I_{220} に比べて小さいのは、高温でのイミド化を通じて、高い秩序性を有する凝集構造が加圧実験前に形成されていたためと考えられる。さらに、 I_{220} , I_{300} の顕著な減少傾向は 1 GPa でほぼ終了し、さらなる高圧領域ではそれぞれの蛍光強度は同程度の割合で緩やかに変化した。この結果は WAXD の結果と符合しており、10FEDA/DCHM PI の“圧縮可能な自由体積”は 1 GPa までの圧力印加によりほぼ消失し、1 GPa 以上の圧力域では PI-220 と PI-300 のいずれも分子鎖間距離が短縮した緻密な凝集状態を形成すると考えられる。

Figs. 9a, 9b に超高压から大気圧まで圧力を解放した後の PI 膜の蛍光スペクトルのヒステリシスを示す。図のように、 I_{220} , I_{300} は圧力印加前に比べて 8%, 6% 減のわずかな蛍光強度変化を示した。このことから、圧力印加による分子鎖間の自由体積の変化は可逆的であり、圧力解放後の試料には加圧前と同程度の自由体積が存在すると考えられる。また、10FEDA/DCHM 厚膜の WAXD パターンにおいても、分子鎖間距離を反映する ch-pack ピークの d 値が加圧実験前後で同一の値が得られており、上記の考察と一致する。

【結論】 300°C で熱イミド化した緑色蛍光性半芳香族 10FEDA/DCHM ポリイミド (PI-300) はガラス転移温度 ($T_g = 269^\circ\text{C}$) より高い温度での熱イミド化を通じて秩序性の高い凝集状態が形成され、その蛍光強度は、220°C でイミド化した試料 (PI-220) に比べて 47% 減であった。これは、秩序性の高い凝集構造が形成されたことで分子鎖間の相互作用が増大し、励起状態からの無輻射失活が増大したためと考えられる。10FEDA/DCHM 薄膜に圧力を印加したところ、蛍光強度が 1 GPa までの圧力域で顕著に減少した。これは、超高压下での WAXD 測定で示されたように、加圧の初期過程で分子鎖間の自由体積が顕著に減少するためと考えられる。一方、大気圧まで圧力を解放した後の蛍光強度にヒステリシスがほぼ見られなかったことから、圧力印加による自由体積の圧縮は可逆的な変化であることが示された。

【参考文献】

- [1] Wakita, J.; Sekino, H.; Sakai, K.; Urano, Y.; Ando, S. *J. Phys. Chem. B* **113**, 15212 (2009). [2] Hasegawa, M.; Horie, K. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 259 (2001). [3] Erskine, D.; Yu, P. Y.; Freilich, J. *Polym. Sci., Polym. Lett.*, **26**, 465, (1988). [4] Sekino, H.; Urano, Y.; Ando, S. *Polym. Prep. Jpn.*, **53**, 1543 (2004). [5] Takizawa, K.; Wakita, J.; Kakiage, M.; Masunaga, H.; Ando, S. *Macromolecules*, **43**, 211 (2010). [6] Takizawa, K.; Wakita, J.; Azami, S.; Ando, S. *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).

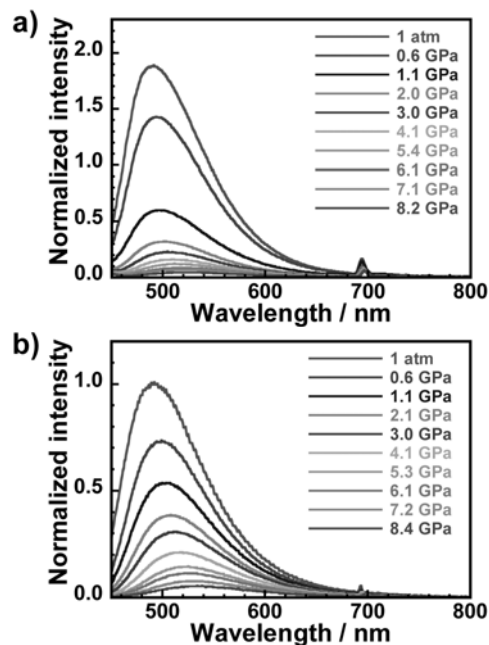


Fig. 8 Pressure dependence of fluorescence spectra for 10FEDA/DCHM thin films imidized at (a) 220°C and (b) 300°C. The fluorescence intensity of each film is normalized using the values measured at atmospheric pressure (Fig. 6).

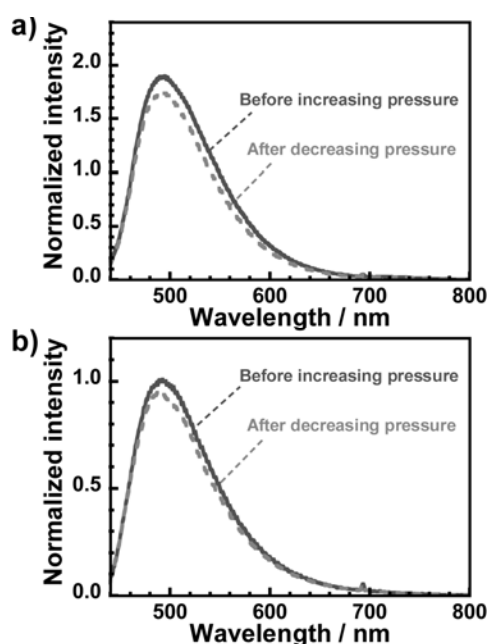


Fig. 9 The pressure-induced hysteresis in the fluorescence spectra for 10FEDA/DCHM thin films imidized at (a) 220°C and (b) 300°C after releasing the pressure to 0 GPa.