

燐光性ポリイミド薄膜の超高圧下における発光挙動の解析

(東工大・物質応化) ○安東 優太郎・藤原 瑛右・折田 良司・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

室温燐光性ポリイミド (PI) 薄膜の発光特性と凝集状態との相関を明らかにすることを目的として、室温燐光性 PI 薄膜に対して超高圧下 (~8 GPa) における発光スペクトル測定および光吸収スペクトル測定を行った。室温燐光性 PI 薄膜は室温・大気圧下において蛍光および燐光発光を示すが、超高圧下では分子間距離の減少により、エネルギー移動に伴う無輻射失活の寄与が増大し、いずれの発光強度も減少した。ここで、PI 薄膜の蛍光および燐光は、圧力印加に対して異なる減衰挙動を示すことを見出し、これが両者のエネルギー移動機構の差異に起因することを明らかにした。

【緒言】

我々はこれまで、耐熱性や機械的特性に優れる PI のさらなる高機能・高性能化の一環として、PI の電子状態を積極的に制御することで高蛍光性の PI を開発してきた [1]。最近、酸二無水物部に臭素やヨウ素などの重原子を含む半芳香族 PI が、重原子効果により室温燐光を示し、大きな Storks Shift が得られることを明らかにした [2]。PI の光学特性は、繰り返し単位の電子状態のみならず、分子鎖の凝集状態と密接な関係にあり、蛍光性 PI 薄膜の圧力印加に伴う発光強度の減少挙動については、すでに凝集状態の稠密化の観点から詳しく議論されている [3]。そこで本研究では、蛍光および燐光の二重発光を示す室温燐光性 PI 薄膜に対して超高圧下における発光現象を定量的に評価し、圧力印加に伴う凝集状態の変化が一重項および三重項励起子に及ぼす影響を考察した。

【実験】

測定試料として、酸二無水物部に臭素を有する二種の室温燐光性 PI (DB-PI と 3B-PI, Fig. 1) 薄膜をスピコート法により調製し、それぞれ超高圧下における FT-IR 測定、発光スペクトル測定および光吸収スペクトル測定を行った。超高圧実験には、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (Fig. 2)。試料には一辺約 150 μm に切断した PI 薄膜、静水圧媒体には KBr または Daphne 7474 を用いた。試料室内の圧力は内封した Ruby 片の蛍光波長シフトから評価した [4]。試料に対し大気圧から約 8 GPa までの圧力を印加した状態で、FT-IR 測定は日本分光製 顕微 IR 装置 IRT-3000 を、発光および光吸収スペクトル測定はそれぞれ Hamamatsu 製 LED 光源 ($\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$) および Hamamatsu 製 Xenon Lamp ($\lambda_{\text{ex}}=240\text{-}2000 \text{ nm}$) を光源とし、自作の微弱光学系により計測した。

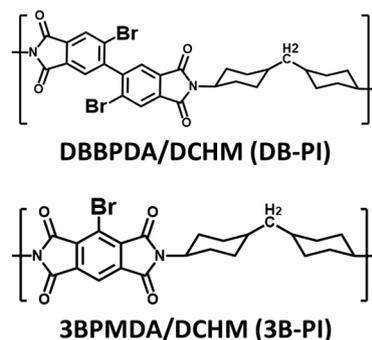


Fig.1 Chemical structures of phosphorescent PIs.

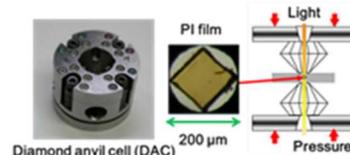


Fig.2 Schematic illustrations of diamond anvil cell (DAC).

【結果と考察】

DB-PI および 3B-PI の超高压印加に伴う IR スペクトルの変化を **Fig. 3** に示す。ここで、 $1,710\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,770\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるピークはそれぞれイミド環の C=O 逆対称伸縮振動と C=O 対称伸縮振動に帰属され、いずれの PI においても二つの吸収ピークは圧力印加に伴い高波数側へシフトした。これは、圧力印加による PI の凝集状態の稠密化に伴い化学結合長が短縮して、結合定数 (k) が増大したためと考えられる。また、いずれのピークの波数シフトの圧力依存性にも約 2 GPa 付近に屈曲点が観測された。われわれは類似の挙動を既に報告しており、低圧域においては PI 膜中の自由体積が優先的に圧縮されるのに対し、高压域では分子鎖が歪みを受けるため、結合角や結合距離の変化が大きく、波数シフトの圧力依存性が増大したと解釈できる[3]。以上から、DB-PI と 3B-PI においても圧力印加に伴う凝集状態の稠密化が確認された。

DB-PI および 3B-PI の大気圧下における光吸収および発光スペクトルを **Fig. 4** に示す。いずれも蛍光および燐光の二重発光を示した。低分子モデル化合物の希薄溶液に対する発光スペクトル測定に基づく考察から、DB-PI の蛍光は孤立分子からの、また 3B-PI の蛍光は凝集体からの発光に帰属されている[5]。これは、3B-PI が剛直な構造を有するため凝集体をより形成しやすいことに起因しており、実際に 3B-PI は可視域の 450 nm 付近に凝集体由来の吸収帯を示し、薄膜は黄色に着色している。

次に、DB-PI および 3B-PI の超高压下における発光スペクトルを **Fig. 5** に示す。いずれの PI においても、蛍光および燐光の強度は圧力印加に伴い顕著に減少した。これは圧力印加により PI の凝集状態が密になり、PI 分子鎖間の距離が減少したため、励起状態での分子間のエネルギー移動効率が增大し、一重項および三重項励起子が無輻射励起子を経由する燐光発光においても、蛍光発光と同様に分子間エネルギー移動の影響を強く受け

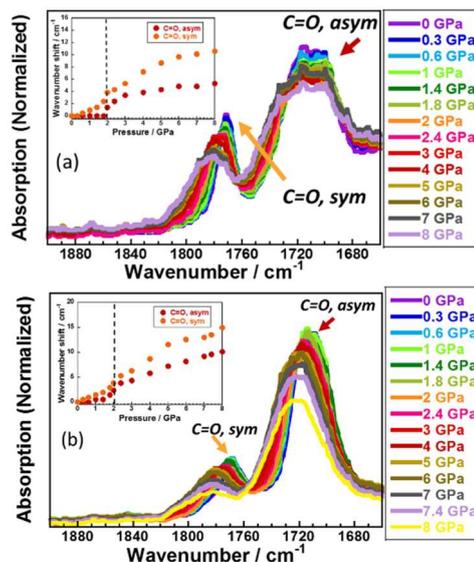


Fig.3 FT-IR absorption spectra and peak shift (insert) of DB-PI (a) and 3B-PI (b) at variable pressures.

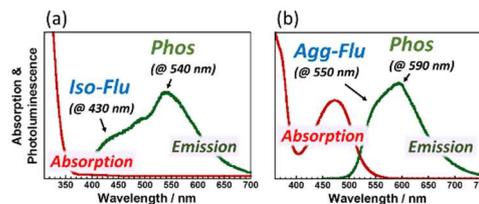


Fig.4 UV-vis absorption (red) and luminescence (green) spectra of DB-PI (a) and 3B-PI (b) at ambient pressure.

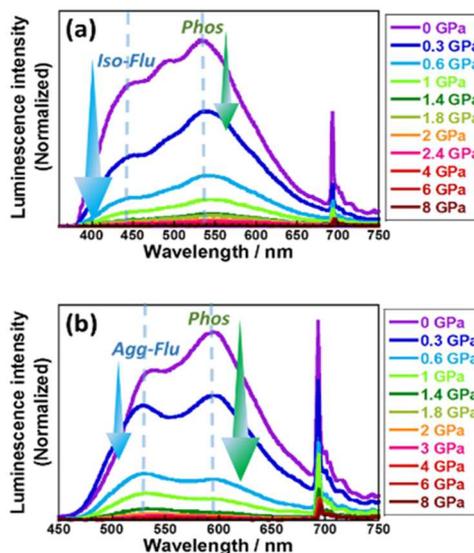


Fig.5 Luminescence spectra of DB-PI (a) and 3B-PI (b) at variable pressures.

ることが明らかとなった。しかし、自由体積の圧縮が強く影響する低圧域 (<2 GPa) では、二つの PI 間で圧力印加に対する蛍光および燐光強度の異なる減衰挙動が観測された。蛍光および燐光の圧力印加に対する強度変化 (Fig. 6) から明らかなように、DB-PI の加圧による“蛍光強度の減衰率”は“燐光強度の減衰率”に比べ大きいことを見出した。この減衰挙動の差異は、一重項および三重項励起子の失活機構の差異 (Fig. 7) に起因すると考えられる。一般に、蛍光発光能を有する一重項励起子は Förster 機構に基づく双極子電場の相互作用により、数十 nm 離れた分子間においてもエネルギー移動が可能であるのに対し、燐光発光能を有する三重項励起子は Dexter 機構に基づく分子軌道の重なりによってエネルギー移動が生ずるため、数 nm に隣接した分子間でのみエネルギー移動が可能となる[6]。従って、一重項励起子は空間的に離れた PI 分子鎖間でエネルギー移動が生ずるため、圧力印加による凝集状態の稠密化に伴ってエネルギー移動確率が相対的に増大し、無輻射失活が顕著となる挙動を示したと考えられる (Fig. 8)。一方、三重項励起子は元々隣接する PI 分子鎖間でのエネルギー移動機構のため、相対的に圧力印加の影響を受けにくいと解釈できる。

一方、3B-PI の圧力印加実験において、蛍光発光が燐光発光に比べ減衰しにくい挙動を示した (Fig. 6 (b))。DB-PI とは対照的なこの挙動は、3B-PI が薄膜中で形成する分子鎖の凝集体に起因していることが推定される。そこで、超高压下での吸収スペクトルの変化を観測し、圧力印加に伴う凝集体形成が PI の発光特性に与える影響を評価した。得られたスペクトルを Fig. 9 に示す。大気圧下において観測された 450 nm 付近の凝集体に由来する吸収帯が、超高压下においても観測された。この吸収帯は圧力印加に伴い長波長シフトを示したが、これは PI 分子鎖間距離が減少し、van der Waals 相互作用の増大に伴って遷移エネルギーが減少した

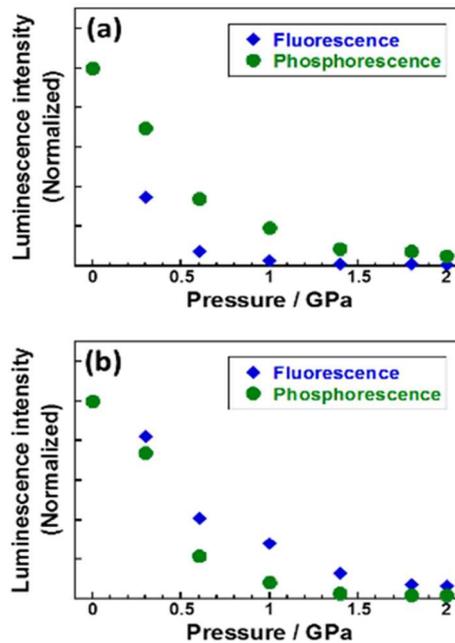


Fig.6 Pressure-induced reductions in fluorescence and phosphorescence intensity of DB-PI (a) and 3B-PI (b) at lower pressure range (<2 GPa).

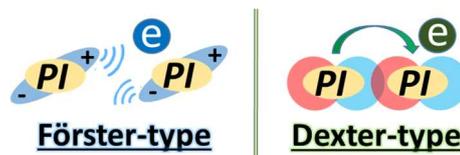


Fig.7 Förster and Dexter-type energy transfer mechanisms for singlet and triplet excitons, respectively.

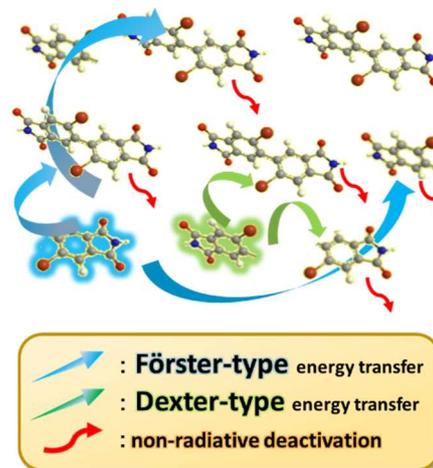


Fig.8 Energy deactivation mechanisms for singlet and triplet excitons in PI film.

ためと考えられる。さらに、圧力印加に伴って吸光度の増加も観測され、新たな凝集体形成(あるいは凝集体の成長)が示唆された。したがって、超高压下における 3B-PI の一重項および三重項励起子は、DB-PI と同様、分子鎖間のエネルギー移動により無輻射失活するものの、凝集体由来の蛍光強度が相対的に増加し (Fig. 10), その結果として蛍光が燐光に比べ圧力印加に対して減衰しにくい挙動を示したと考えられる。3B-PI に比べて凝集体形成がさらに顕著な PI である DBPMDA/DCHM についても、超高压下における発光および光吸収スペクトル測定を行ったところ、3B-PI と同様、圧力印加に対して蛍光が燐光に比べ減衰しにくい挙動を示し (Fig. 11, a), また 470 nm 付近に見られる凝集体由来の吸収帯の吸光度の増加を見出したことから (Fig. 11, b), 3B-PI の超高压下での発光挙動の考察を支持する結果を得た。

【まとめ】

酸二無水物部に臭素を有する二種の室温燐光性 PI 薄膜 (DB-PI, 3B-PI) の光学特性と凝集状態との相関を、超高压下における各種の光学スペクトル解析に基づいて調査し、燐光発光と蛍光発光がともに分子鎖間のエネルギー移動により減衰することを見出した。低圧域 (<2 GPa) において蛍光と燐光の減衰挙動は異なるが、これはエネルギー移動機構の差異や PI 薄膜中の凝集体形成の有無により説明できる。以上より、高量子収率および長寿命の新規燐光性 PI の開発にあたり、凝集構造の形成を抑制する分子設計 (回転部の導入, 剛直性の低下) が重要と考えられる。

【参考文献】

[1] J. Wakita, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212, (2009). [2] K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301, (2016). [3] K. Takizawa, *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 349, (2011). [4] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377, (1973). [5] Kanosue. K, Ando. S, *ACS Macro Lett.*, **2016**, 1301. [6] M. Shimizu, *et al.*, *Chem. Asian J.*, 1516, (2010).

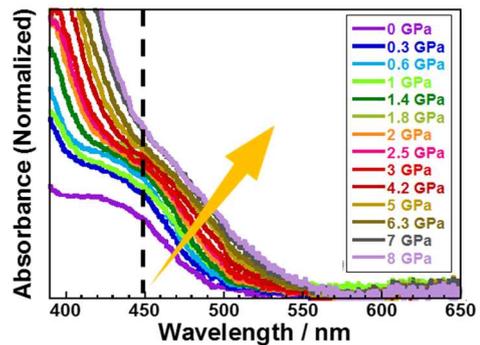


Fig.9 UV/vis absorption spectra of 3B-PI at variable pressures.

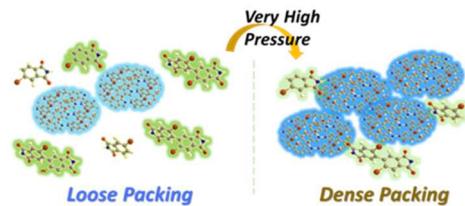


Fig.10 Pressure induced formation of aggregated structures.

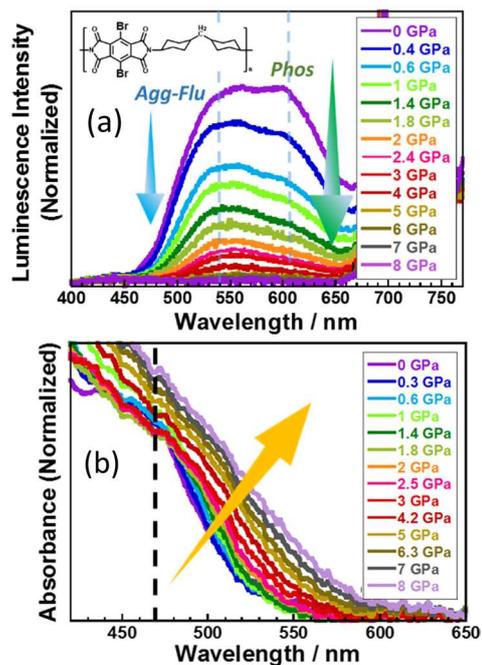


Fig.11 Luminescence (a) and UV/Vis absorption (b) spectra of DBPMDA/DCHM (insert) at variable pressures.