

液晶性前駆体を利用した高配向・高蛍光性ポリイミドの設計と 偏光蛍光特性に基づく分子配向解析

(東工大・物質応化) ○柳瀬 圭太・田中 和幸・鹿末 健太・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

高蛍光性ポリイミド (FL-PI) の配向制御による高耐熱・高耐久性を備えた偏光発光材料の創出を企図し, FL-PI の前駆体としてリオトロピック液晶性を示すポリアミド酸エステル (PAE) を新規に設計・合成した. 芳香族ジアミンにかさ高い置換基を導入した全芳香族 PI は, 光吸収と蛍光発光の両過程において電荷移動型 (CT) 遷移が抑制され, 局所励起型遷移 (LE 遷移) が優勢となり, 比較的高い発光特性を発現する. FL-PI の前駆体の一種である PAE について結合位置異性を制御し, 直線性の高い構造としたところ, N-メチルピロリドン (NMP) 溶液中 70 °C 以上でリオトロピック液晶性を示し, 液晶状態において剪断力を印加することで分子鎖の一軸配向制御が可能なこと, さらに誘起された分子鎖配向が熱イミド化過程において保持・増幅され, 高一軸配向性の膜が得られることを見出した. 得られた配向性 PI の蛍光には顕著な直線偏光性が認められ, 液晶相を活用した分子鎖配向制御が偏光蛍光発光の発現に有効であることを実証した.

【緒言】

ポリイミド (PI) に蛍光性を付与することで, 既存材料では実現が困難な高耐久性を備えた高付加価値の機能性発光材料への展開が期待できる[1]. 一般に全芳香族 PI の光吸収・失活過程では, 電子供与性のジアミン部から電子受容性の酸二無水物部への電子の移動を伴う電荷移動型遷移 (CT 遷移) が生じ, その振動子強度 f が小さいために微弱な蛍光しか示さない. 一方, BPDA を基盤とする全芳香族 PI においては, ジアミン部へのかさ高い置換基の導入により比較的高い蛍光が観測され, この現象は置換基の立体障害によってイミド結合部分にねじれが誘起されることで CT 遷移に代わって振動子強度 f の大きな局所励起型遷移 (LE 遷移) による励起・発光が優勢となるためと報告されている[2]. この蛍光性全芳香族 PI (FL-PI) の分子鎖の剛直性に着目し, 液晶相を経由して分子鎖配向を制御することで蛍光の偏光特性を制御する着想に至った. これまでに PI 前駆体の一種である, 結合位置異性を制御した半剛直棒状の全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) が, 極性溶媒中でリオトロピック液晶性を発現し, この液晶溶液を剪断流動印加後に熱イミド化することで高配向の PI 膜が調製可能であることが見出されている[3-4]. 本研究では, かさ高い置換基をジアミン部に導入するとともに結合位置異性を制御した直線性の高い全芳香族 PAE を合成し, 液晶溶液状態における配向処理により高配向 PAE ならびに FL-PI 膜の創出を試みた. さらに, 得られた FL-PI 配向膜をフーリエ変換偏光赤外吸収スペクトル法 (偏光 FT-IR) と顕微偏光蛍光測定法に基づいて赤外二色比と蛍光強度を計測し, 蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関を議論した.

【実験】

かさ高い-Cl 置換基を 4 つ導入したベンジジン (TCDB) と異なる鎖長のアルキル基を有する BPDA ハーフエステル体の酸塩化物の低温溶液重合により, 目的とする PAE を合成した (Fig. 1). ここで, 試料名 BP n の n は側鎖アルキル基の炭素数を表す. 得ら

れた PAE 粉末を NMP に溶解させ、30~60 wt% の NMP 溶液を調製した。この溶液を液晶相が発現する 70 °C まで加熱し、シリコン (Si) 基板上で剪断変形を印加して一軸配向膜を得た。さらに得られた配向膜を 350 °C で 90 分間加熱 (熱イミド化) することでポリイミド膜を得た。

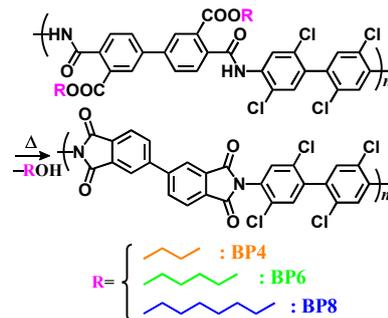


Fig. 1 Chemical structure of liquid crystalline PAE precursors and corresponding FL-PI.

【結果・考察】

偏光顕微鏡観察に基づき、前駆体 PAE の NMP 溶液について液晶相転移挙動の濃度依存性を調査した (**Fig. 2**)。低濃度域の像は暗視野であり複屈折が認められないが、濃度の上昇に伴って明視野部が現れ、透過光強度が増大して複屈折率の増大が認められた。すなわち、溶液濃度の上昇に伴って、等方相、液晶相と等方相の共存相、液晶相へと逐次転移することを確認した。液晶相が出現する濃度 (下部臨界濃度)、および液晶相分率が 100% に達する濃度 (上部臨界濃度) は、側鎖長の増加とともに増大したが、これはセグメントの軸比が低下したことに起因すると考えられる。これ以降、最も大きい軸比が期待される BP4 の配向膜をおもな対象として議論する。

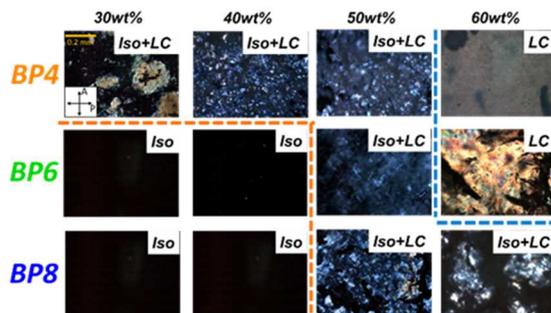


Fig. 2 Polarized optical micrograph of NMP solution under crossed Nicol at room temperature.

Fig. 3 に異なる温度で熱処理を行った BP4 のスピコート膜の励起および励起・発光スペクトルを示す (凡例は熱処理温度, 点線が励起スペクトル, 実線が発光スペクトル)。発光スペクトルにおいて、乾燥後の前駆体 PAE は 450 nm にピークを有する幅広の蛍光発光を示し、220 °C の熱処理後に 455 nm へとわずかに長波長シフトした。さらに 300 °C, 350 °C の熱処理後には蛍光発光ピークが 442 nm へとわずかに短波長シフトした。220 °C 熱処理後の蛍光ピークの長波長シフトは、溶媒の蒸発に伴う分子鎖凝集の稠密化に起因すると考えられる。一方、300 °C, 350 °C 熱処理後の短波長シフトは、イミド化反応の進行に伴う化学構造と電子状態の変化および局所分子運動性の低下等に起因した光物理過程における構造緩和の抑制が原因と考えられる。

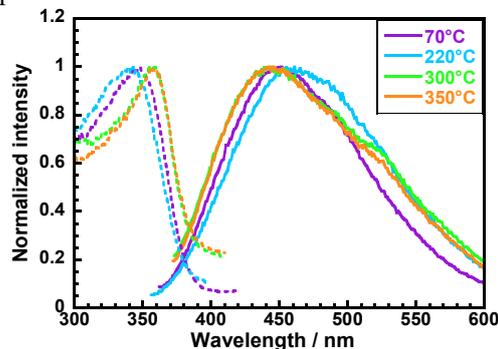


Fig. 3 Excitation and fluorescence spectrum of spin coated film on a silica substrate after each heat treatment for BP4.

次いで、液晶相で剪断流動を印加した膜について、分子鎖配向を評価した。Si 基板上に調製した配向膜に対する偏光 FT-IR スペクトルを測定したところ、入射赤外光の電場振動方向を流動方向に平行 (A_{\parallel}) および垂直 (A_{\perp}) として得られるスペクトルには顕著な差異が認められた (**Fig. 4**)。分子鎖長軸と平行な遷移双極子モーメントを有する芳

香環 C=C 伸縮振動 (1490 cm^{-1}) の吸収強度の二色比 D から、式 (1) に従って一軸性配向度秩序度 S を評価した。配向秩序度 S は無配向の場合に 0、完全一軸配向では 1 となる。

$$S = \frac{3(\cos^2\varphi)-1}{2} = \frac{D-1}{D+2}, \quad D=A_{\parallel}/A_{\perp} \quad (1)$$

ここで、 φ は剪断流動方向とある分子鎖の長軸がなす角であり、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す。BP4, BP6, BP8 の PAE および PI の配向度を Fig. 5 に示す。PAE の剪断流動膜は側鎖長によらず同程度の小さな配向度を示した。BP4, BP6 の液晶溶液については粘度が非常に高く、製膜の際の剪断応力が不十分であったために単一領域 (モノドメイン) 構造に至らず、低い配向度を示したと考えられる。一方、BP8 溶液は比較的低粘性であったが、剪断流動膜の偏光顕微鏡像には液晶相マトリクスに等方相が混在した網目状の組織が観察された。この場合は、等方相の混在により低い配向度を示したと考えられる。しかし、熱イミド化後には、すべての試料で配向度が顕著に向上した。剪断流動膜を Si 基板上で熱処理したため、溶媒蒸発と熱イミド化が誘起する体積収縮により剪断流動方向に強い収縮応力が作用した結果、配向度が増加したと考えられる。また、配向度は側鎖長の増大とともに減少したが、これは側鎖長増大に伴って側鎖だけでなく主鎖の分子運動性も活発化し、イミド化の際の配向緩和が促進されたためと考えられる。

前述の熱処理過程における配向機構は、両端を固定した状態で熱処理したポリアミド酸前駆体フィルムにおいて既に知られた現象である[5]。そこで、前駆体膜の液晶性が熱処理後の PI の配向へ及ぼす影響を検討するため、等方相の分率がより大きな 40 wt% の BP4 溶液に剪断を印加して調製した膜について、加熱前後での配向度変化を測定した (Fig. 6)。熱イミド化前は、40 wt%, 60 wt% のいずれの溶液から調製した膜も配向度は低い

が、熱イミド化後には 60 wt% 溶液から調製した膜の配向度が顕著に上昇したのに対し、40 wt% 溶液から調製した膜の配向度はほとんど上昇しなかった。すなわち、PI 膜の分子鎖配向は前駆体における液晶性に強く依存し、前駆体液晶相を経由する工程が PI の配向処理に極めて有効であることを実証した。前者においては前駆体の形成する液晶相の初期配向が収縮応力によって増幅される一方、後者においては液晶相領域が分断され、有

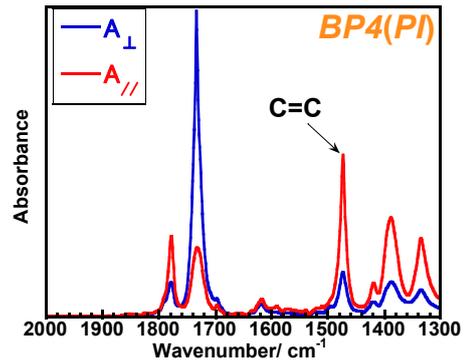


Fig. 4 Polarized FT-IR spectrum observed for shear oriented BP4 PI film with polarization direction of incident IR beam parallel (red) and perpendicular (blue) to the shear direction.

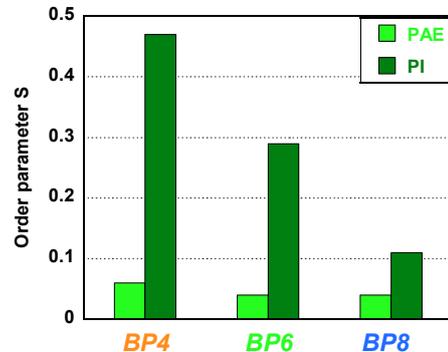


Fig. 5 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs evaluated by dichroic ratio of polarized FT-IR spectra.

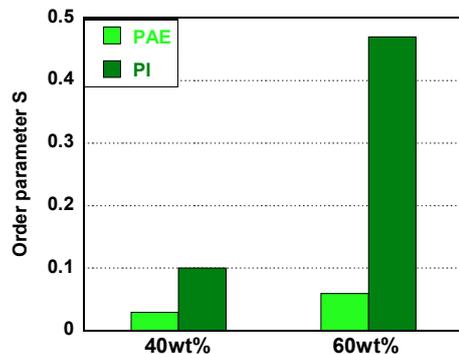


Fig. 6 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs for BP4 40 wt% and 60 wt% evaluated by polarized FT-IR spectra.

効な収縮応力が液晶相に作用しなかったためと推測される。

さらに BP4 の配向試料に対して、蛍光顕微鏡を活用した偏光顕微分光測定に基づき、分子鎖配向と蛍光の偏光特性の相関について調査した。落射配置にて無偏光の紫外光 (365 nm) を 50 倍 (NA=0.50) の対物レンズを通して配向試料に照射し、試料からの発光を同軸配置で検出した。その際、検出器の手前に設置した偏光子 (検光子) の透過軸が配向軸に対して角度 α となる配置で蛍光スペクトルを測定し、蛍光強度の極図形を作成した (Fig. 7)。検光子の透過軸と剪断方向が平行 ($\alpha=0^\circ$) と垂直 ($\alpha=90^\circ$) の場合で、蛍光強度に顕著な差が認められた。さらに $\alpha=0^\circ$ と $\alpha=90^\circ$ の蛍光強度の二色比から式 (1)、(2) に従って分子長軸の配向度を評価した (Fig. 8)。

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = D / (D + 2), \quad D = F_{\parallel} / F_{\perp} \quad (2)$$

偏光 FT-IR から測定した配向度と同様、イミド化後の配向度が向上し、その増加率は側鎖長の増大に従って減少した。この傾向は偏光 FT-IR 測定に基づく配向解析結果と符合するが、配向度 S の絶対値には、両者間で差異が認められた。目視において試料が白濁していたことから、配向状態においては多数の配向欠陥が試料中に存在し、特に可視波長域において光が強く散乱された結果、一部の蛍光が偏光解消され、両者に差異が生じたと考えられる。

【まとめ】

かさ高い置換基をジアミン部に導入した全芳香族 PAE 及び PI において、光励起・発光過程における電荷移動 (CT) 遷移が効果的に抑制され、明確な蛍光性が観測された。直線性の高い主鎖骨格を有する PAE の NMP 溶液は、70 °C 以上でリオトロピック液晶性を示し、液晶状態において剪断力を印加することで分子鎖の一軸配向が制御可能なこと、さらに誘起された分子鎖配向が熱イミド化過程において保持・増幅され、高度に一軸配向した FL-PI 膜が得られることを見出した。アルキルエステル側鎖の短い PAE では熱イミド化時の配向緩和が抑制され、PI においてより高い配向度を示した。得られた配向性 PI の蛍光には顕著な直線偏光性が認められ、液晶相を活用した分子鎖配向制御が、直線偏光性の蛍光発光能を有する FL-PI の調製に有効であることを実証した。

【参考文献】

- [1] K. Kanosue, S. Ando, et al., *Macromolecules* **49**, 1848-1857 (2016). [2] M. C. Choi, S. Ando, et al., *Macromolecules*, **42**, 5112-5120 (2009). [3] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003). [4] 田中和幸, 石毛亮平, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **65**, 3Pa039 (2016). [5] S. Ando, T. Sawada, S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 169-178 (1999).

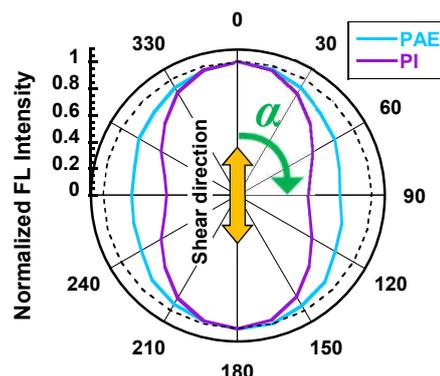


Fig.7 Polar diagram of polarized fluorescence intensity for shear oriented BP4.

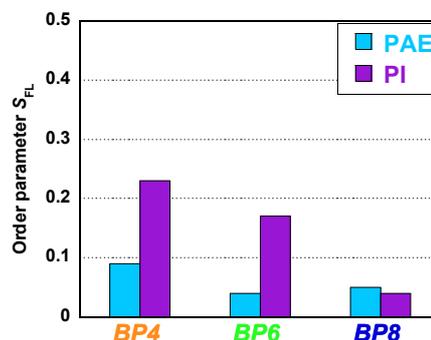


Fig.8 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs evaluated from polarized fluorescence.