

温度可変発光スペクトル測定に基づく 高蛍光性ポリイミドの発光特性制御

東工大・物質応化

○奈良 麻優子・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

発光性ポリイミド(PI)の無輻射失活過程の解明と高発光性PI薄膜の開発を目的として、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)と3種の異なる脂環式ジアミンを用いて青色蛍光性PIを調製し、温度可変の発光スペクトルおよび発光寿命測定を行った。分子内回転が抑制された剛直なジアミン部を有するPIは、分子鎖の局所運動による失活が抑制された結果、室温において高い発光量子収率($\Phi_{298\text{K}} = 0.28$)を示すことが明らかとなった。さらにこれらのPIは、低分子モデル化合物と比較しても高い $\Phi_{298\text{K}}$ を示し、高分子化が分子間での励起エネルギー移動にともなう失活と分子の局所運動による失活を効率的に抑制し、成形加工性の向上のみならず、発光量子収率の向上に有効であることを実証した。

【緒言】

我々はこれまで、一次構造の制御に基づき様々な発光色を示す蛍光・室温燐光性ポリイミド(PI)を開発してきた[1-4]。また、酸二無水物部に形態自由度が高いエーテル結合を導入することでPI分子鎖の凝集状態が疎になり、発光量子収率が增大することを報告している($\Phi = 0.11 \sim 0.20$) [1]。一方、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(DCHM)をジアミンとして用いた4種類の蛍光性PIの検討から、DCHM部の分子運動性によって無輻射失活が促進されることが示唆された[5]。本研究では、DCHMに比べ剛直な骨格を有する*trans*-シクロヘキサンジアミン(CHDA)の1,3-体と1,4-体を用いた二種類のPIを新規に合成し、各PI薄膜の温度可変発光スペクトルおよび発光寿命測定に基づき、励起状態からの失活機構を詳細に検討した。

【実験】

Fig. 1 に構造を示す低分子モデル化合物(PMMA分散薄膜)およびPI薄膜は、以下の手順で調製した。PMMAの CHCl_3 溶液中にODPA-MC(PMMAに対して2 wt%)を加え攪拌した。この溶液をスピコート法により石英基板上に製膜し、窒素気流下、70 °Cで1 h乾燥させ溶媒を除去することで、ODPA-MCを分散したPMMA薄膜を得た。一方、CHDAまたはDCHMを窒素雰囲気下のDMAc中でシリル化した後、等量の酸二無水物(ODPA)を加えて攪拌し、前駆体であるポリアミド酸溶液を得た。いずれのポリアミド酸溶液も固形分濃度は15 wt%とした。この溶液をスピコート法により石英基板上に製膜し、窒素気流下、70 °Cで50分乾燥後、220 °Cで1.5時間熱処理することでPI薄膜を得た。

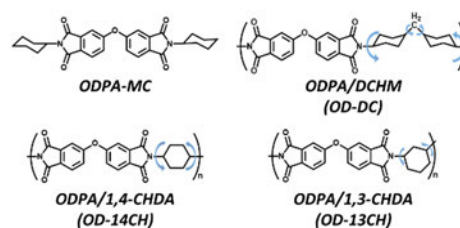


Fig. 1 Chemical structures of ODPA-MC and three PIs (OD-DC, OD-14CH, OD-13CH).

【結果と考察】

OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル/発光スペクトルを Fig. 2 に示す. いずれも紫外域にのみ吸収帯を示す無色透明の薄膜であった. また 340 nm ~ 360 nm の光励起により, すべての PI が約 400 nm に蛍光発光を示した.

われわれは, すでに OD-DC 薄膜が低温下で燐光を示すことを明らかにしている [5]. そこで, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の蛍光以外の失活過程を明らかにするため, 室温以下での温度可変測定を行った. Fig. 3 に OD-14CH 薄膜の温度可変発光スペクトルを示す. 室温から 98 K までの降温により, OD-14CH は蛍光 (410 nm) 強度の増大と, 123 K 以下で強度が増大する発光帯を 500 nm 付近に示した. 後者の発光帯を帰属するため, 温度可変の発光寿命測定を行ったところ, 80 K で 0.63 s の長寿命を示したことからこれを燐光に帰属した. OD-13CH においても, OD-14CH と同様, 低温下で燐光が観測されたことから, これらの PI では励起状態において効率的な一重項から三重項への項間交差が起きており, 室温における励起一重項からの無輻射過程には内部転換のみならず, 項間交差過程が関与していることが明らかとなった.

Fig. 4 に OD-14CH 薄膜の蛍光量子収率 (Φ_F), 燐光量子収率 (Φ_P), 全体の量子収率 (Φ_{Total}) の温度依存性を示す. 各温度における発光量子収率は, 80 K ~ 298 K の温度域において測定した発光スペクトルの各ピーク面積から相対法により算出した. また Table に, OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の実測および相対法により算出した発光量子収率をまとめた. いずれの PI においても相対法により算出した 80 K での発光量子収率 (Φ_{80K}) が, 77 K において実測した Φ_{77K} と同程度であったことから, 相対法の妥当性を確認した. Fig. 4 に示す通り, Φ_F は 298 K から 200 K までの降温に伴い顕著に増大し, 200 K 以下では緩やかに増大した. 一方, Φ_P は 150 K 以下で顕著に増大した. Φ_F および Φ_P の温度依存性に対応して, Φ_{Total} が 80 K ~ 150 K および 200 K ~ 298 K で顕著な温度依存性を示すことが明らかとなった.

以上のことから, OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の 80 K における光物理過程を Fig. 5 に示す. こ

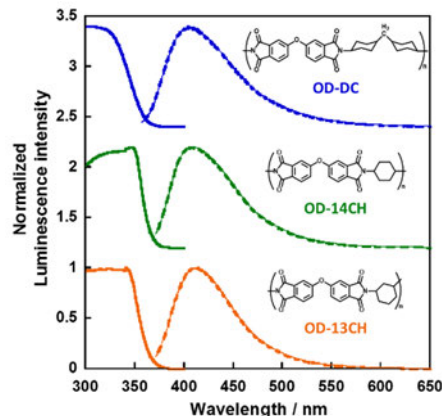


Fig. 2 Absorption / emission spectra of PI films. (OD-DC : λ_{ex} = 344 nm, OD-14CH and OD-13CH : λ_{ex} = 360 nm).

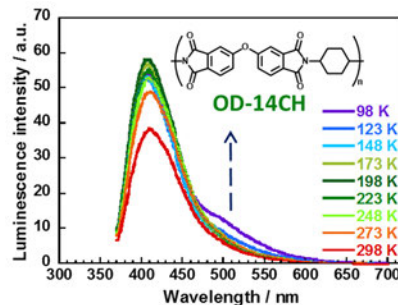


Fig. 3 Luminescence spectra of OD-14CH film at temperatures from 80 K to 298 K. (λ_{ex} = 360 nm).

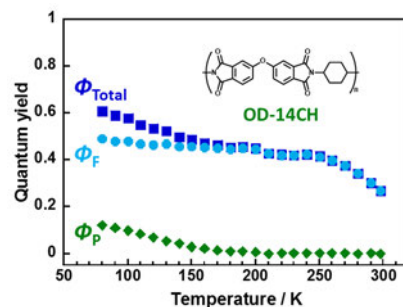


Fig. 4 Relative quantum yield of OD-14CH film at each temperature from 80 K to 298 K.

Table. Absolute and relative Φ values of the PI films.

	OD-DC	OD-14CH	OD-13CH
Φ_{298K}^a	0.11	0.27	0.28
Φ_{77K}^a	0.51	0.62	0.71
$\Phi_{80K}^{(Total)b}$	0.50	0.61	0.71
$\Phi_{80K}^{(Fluo.)b}$	0.34	0.49	0.56
$\Phi_{80K}^{(Phos.)b}$	0.16	0.12	0.14

a : Absolute Φ measured by integration sphere.
 b : Relative Φ calculated by area intensity of luminescence spectra at variable temperatures.

ここで、80 Kにおける Φ_p が3つのPIで同程度であることから ($\Phi_p = 0.12 \sim 0.16$), 77 K および 298 K での発光量子収率の3つのPI間での差異は、励起一重項からの項間交差過程ではなく内部転換の頻度の差に起因すると考えられる。

Fig. 6 に OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の 80 K ~ 298 K の温度域における蛍光寿命 (τ_F) の温度依存性を示す。室温付近における τ_F の順列は OD-DC < OD-14CH < OD-13CH であり、いずれのPIも降温に伴い τ_F が増大した。これらのPIについて、 τ_F と相対法により算出した各温度における Φ_F を用いて、蛍光速度定数 k_F ($=\Phi_F/\tau_F$) と無輻射速度定数 k_{nr} ($=(1-\Phi_F)/\tau_F$) を算出した。**Fig. 7** に OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の k_F および k_{nr} の温度依存性を示す。 k_F は明確な温度依存性を示さず、3つのPIで同程度であった。一方で、 k_{nr} は降温に伴い減少し、全温度域において k_{nr} の順列は OD-13CH \leq OD-14CH < OD-DC となった。これは OD-DC, OD-14CH, OD-13CH の順に無輻射失活の頻度が小さいことを示す。ここで、PIの無輻射失活は、I. 分子鎖間の励起エネルギー移動にともなう失活と、II. 分子鎖の局所運動に起因する失活が主であると考えられる。

そこで、PIの分子鎖間の励起エネルギー移動を介した失活の頻度を評価するため、OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の屈折率(実測値)と密度汎関数法(DFT)計算により求めた分子分極率を用いて、分子鎖の凝集状態の指標であるパッキング係数(K_p)を式(1)より算出し、比較した。ここで、 V_{vdw} は van der waals 体積、 V_{int} は分子の占有体積である。

$$K_p = \frac{V_{vdw}}{V_{int}} \quad (1)$$

Fig. 8 に OD-DC, OD-14CH, OD-13CH 薄膜の $\Phi_{298 K}$ (Table) と K_p の関係を示す。OD-14CH, OD-13CH, OD-DC の順で分子鎖の稠密度は減少し、 $\Phi_{298 K}$ と K_p の間に明確な相関は認められなかった。OD-14CH, OD-13CH は、OD-DC と比較して稠密度が高く、分子鎖間での励起エネルギーの移動頻度は増大することを考慮すると、OD-14CH および OD-13CH が OD-DC と比較して小さな k_{nr} を示した結果 (**Fig. 7 (b)**) は、ジアミン部の分子運動性に起因すると考えられる。

次に、OD-14CH, OD-13CH 薄膜のジアミン部の分子運動性を評価するため、DFT 計算に基づき、モデル化合物(1,4-CHDA/PhI, 1,3-CHDA/PhI, **Fig. 9**)の分子内回転自由度を比較したところ、1,3-CHDA/PhI がより高い回転障壁を示したことから、OD-13CH

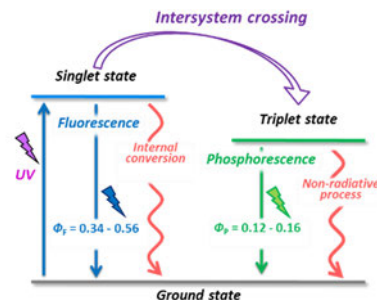


Fig. 5 Photophysical processes of ODPa-derived PIs at 80 K.

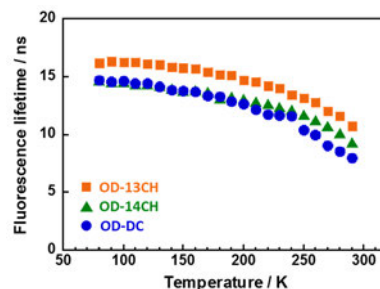


Fig. 6 Temperature dependence of fluorescence lifetime of PIs from 80 K to 298 K.

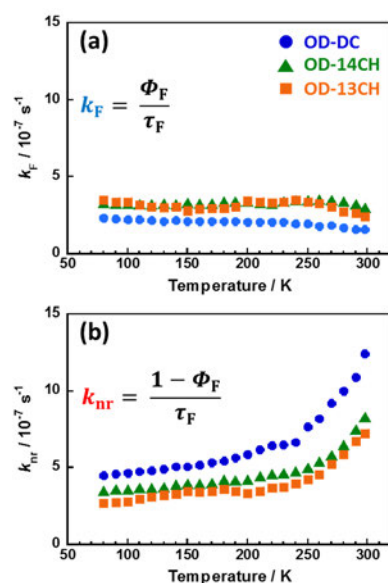


Fig. 7 Temperature dependence of (a) k_F and (b) k_{nr} of PIs from 80 K to 298 K.

は OD-14CH と比較してイミド (CN) 結合周りの回転自由度が低いことが示された。したがって、ジアミン部の運動性は OD-DC, OD-14CH, OD-13CH の順に低下し、この順に分子鎖の局所運動による失活が抑制されたと考えられる。

以上のことから、OD-DC 薄膜と比較して、OD-14CH, OD-13CH 薄膜では凝集状態が密になり、励起エネルギー移動を介した失活が促進されるものの、ジアミン部の局所運動性が顕著に抑制された結果、高い $\Phi_{298\text{K}}$ を示したと考えられる。

さらに、これらの PI と、 CHCl_3 溶液、固体粉末状、PMMA への分散薄膜における低分子モデル化合物 (ODPA-MC, Fig. 10) の $\Phi_{298\text{K}}$ を比較すると、OD-14CH, OD-13CH 薄膜は ODPA-MC と比較して大きな $\Phi_{298\text{K}}$ を示した。すべての PI と ODPA-MC で k_{F} が同程度であったことから、これは OD-14CH, OD-13CH で無輻射失活が抑制され、 k_{nr} が減少したためと結論づけた。

【まとめ】

異なるジアミン部を有する 3 種の PI (OD-DC, OD-14CH, OD-13CH) 薄膜について、温度可変発光スペクトルおよび発光寿命を測定し、その光学特性を比較した。OD-14CH, OD-13CH の $\Phi_{298\text{K}}$ は OD-DC と比較して 2 倍以上に増大した。 k_{nr} を算出したところ、80 K ~ 298 K において OD-DC > OD-14CH > OD-13CH の順に無輻射失活の頻度が小さいことが明らかとなった。これは、ジアミン部の回転自由度が OD-DC, OD-14CH, OD-13CH の順に小さく、分子鎖の局所運動による失活が抑制されたことに起因する。また、OD-14CH, OD-13CH 薄膜は ODPA-MC と比較して高い $\Phi_{298\text{K}}$ を示したことから、高分子化することで分子間での励起エネルギー移動と分子の局所運動の双方が抑制され、結果として高発光性材料が得られることを実証した。

【参考文献】

- [1] J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212-15224 (2009).
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *ACS. Macro. Lett*, **5**, 1301-1305, (2016).
- [3] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **3**, 39-49 (2019).
- [4] R. Orita, M. Franckevicius, A. Vysniauskas, V. Gulbinas, H. Sugiyama, H. Uekusa, K. Kanosue, R. Ishige, S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 16033-16044 (2018).
- [5] M. Nara, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, *The abstract of Annual Meeting on Photochemistry 2019*, 1A01.

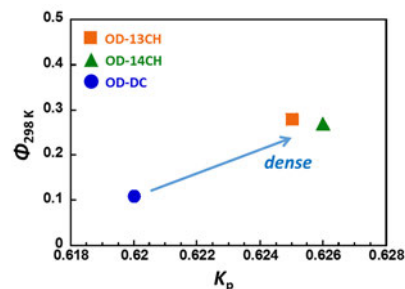


Fig. 8 Relationship between the packing coefficients and quantum yields at 298 K.

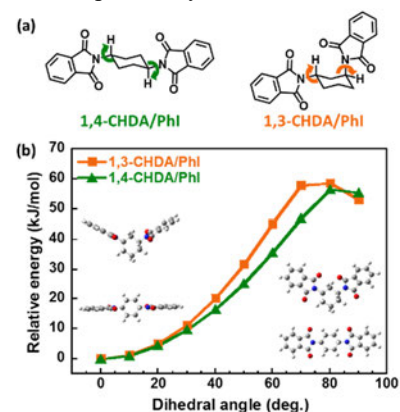


Fig. 9 (a) Chemical structures of model compounds, and (b) relative conformational energies with different angles by DFT calculation.

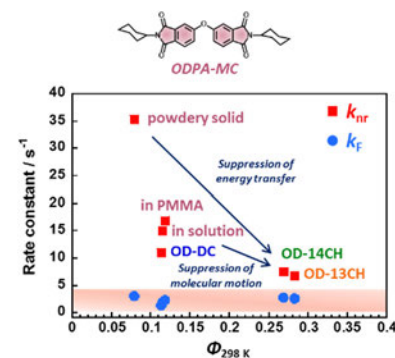


Fig. 10 Relationships between the rate constants (k_{F} , k_{nr}) and the quantum yield of PIs and ODPA-MC at 298 K.