

ナフタレン骨格を有する発光性共重合ポリイミドの光学特性

(東工大・物質理工) ○土井 真里奈, 武藤 江一郎, 奈良 麻優子, 梁 乃強, 藤原 瑛右,
石毛 亮平, 安藤 慎治
(JFE ケミカル) 佐野 浩介, 森 浩章

【要旨】

発光性ポリイミド (PI) の燐光発光特性の向上を目的として, 剛直なナフタレン骨格を有する酸二無水物 (NT) を用いて PI 薄膜を合成し, その発光特性を解析した. また, NT より短波長側に励起波長ピークをもつ酸二無水物 (ODPA) を用いて共重合 PI 薄膜を合成し, その光物理過程を解析した. NT を用いた PI 薄膜は, 剛直なナフタレン骨格による分子運動性の抑制に起因した長寿命の燐光を示した. また, 共重合 PI は, ODPA 部から NT 部への励起エネルギー移動を示し, NT 部由来の発光のみが観測された. これにより, 異なる励起波長ピークをもつ酸二無水物を用いた共重合 PI は広い波長域の紫外光を可視光に変換する波長変換材料になりうることを示された.

【緒言】

我々はこれまで半脂環式ポリイミド (PI) を基盤として, 高い耐久性を兼ね備えた新規の光機能材料を報告してきた[1-3]. 燐光発光過程は蛍光発光と比較して分子運動を原因とする無輻射失活の寄与が大きく, 低温下 (77 K) では分子鎖の局所運動が抑制されることで発光強度が顕著に増大する[3]. すでに蛍光発光性 PI と燐光発光性 PI の共重合により白色発光性 PI の開発に成功している[4]. さらに発光性 PI の骨格に π 共役系を伸張した酸二無水物を用いると, 強い π - π スタッキングによる分子運動の抑制により燐光特性のさらなる向上が期待できる. そこで本研究では, ナフタレン骨格を有する酸二無水物 (NT) を基盤として発光特性を有しない酸二無水物 (6FDA) との共重合 PI を合成し, それらの燐光特性を評価した. また, NT とは異なる励起波長ピークをもつ酸二無水物 (ODPA) と NT の共重合 PI を合成し, 異なる酸二無水物間のエネルギー移動過程について検討した.

【実験】

Fig. 1 に構造と名称を示す低分子イミド化合物 (MC) の分散薄膜を以下の手順で合成した. 母材であるポリメチルメタクリレート (PMMA) をクロロホルムに溶解し, NT-MC および Br-MC を PMMA に対して 1.0 wt% の重量分率で加えて 1 日攪拌後, スピンコート法により溶液を石英基板上に展開し, 真空条件下, 100 °C で 1 h 加熱乾燥することで溶媒を除去し, 分散薄膜を得た. また, **Fig. 1** に構造と名称を示すアミド酸共重合体の溶液は, 以下の手順で調製した. NT および DBrNT を DMAc に溶解させ,

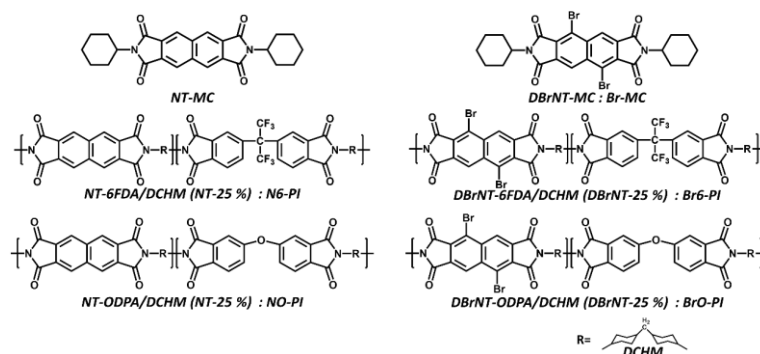


Fig. 1 Chemical structures of MCs and PIs.

そこに DMAc 中でシリル化した DCHM 溶液を NT および DBrNT に対して 4 モル等量加えて 10 min 攪拌後, 6FDA および ODPa を加えてさらに攪拌し, アミド酸共重合体溶液を得た. いずれのポリアミド酸溶液も固形分濃度を 25 wt% とし, 酸二無水物の総量に対して NT および DBrNT を 25 mol% とした. 得られた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 min 乾燥後, 220 °C で 1.5 h 熱処理することで 4 種の共重合 PI 薄膜 (N6-PI, NO-PI, Br6-PI, BrO-PI) を得た. NT および DBrNT を用いたホモポリマーは, 溶解性が乏しく製膜が困難であったため, NT および DBrNT の発光特性に関与せず, また溶解性に優れた 6FDA を用いた共重合 PI を調製した. また, NT および DBrNT より低波長側に励起波長ピークを示す ODPa を用いた共重合 PI を調製した.

【結果と考察】

NT-MC および Br-MC 分散薄膜の発光スペクトルを Fig. 2 に示す. NT-MC は大気中で 400 nm 付近に蛍光ピークを, 525 nm 付近に微弱な燐光ピークを示し, Br-MC は大気中で 415 nm 付近に蛍光ピークを, 525 nm 付近に燐光ピークを示した. また, 発光スペクトルの面積比と量子収率から NT-MC と Br-MC の蛍光および燐光量子収率を算出したところ, 燐光量子収率は Br-MC が明らかに大きい値を示した (Table 1). これらの結果から, Br-MC は臭素導入による重原子効果によって項間交差が促進され, 明確な室温燐光を示したと考えられる.

Fig. 3 に N6-PI および Br6-PI 薄膜の発光スペクトルを示す. 両試料は対応する MC と類似の発光スペクトルの形状を示したことから, 6FDA はポリアミド酸に溶解性と成膜性を付与するとともに, NT および DBrNT 部の発光過程を阻害しないことが示された.

Fig. 4 に NT-MC 分散薄膜および N6-PI 薄膜の, 極低温下 (77 K) での燐光強度減衰曲線を示す. NT-MC は極低温下において, 減衰の時定数: $\tau=3.63$ s の長寿命燐光を示した. 同様に N6-PI は極低温下において $\tau=1.77$ s の燐光寿命を示したことから, 6FDA との共重合 PI においても NT に由来する秒単位の長寿命燐光が維持された. これらの結果から, NT の剛直なナフタレン骨格による分子運

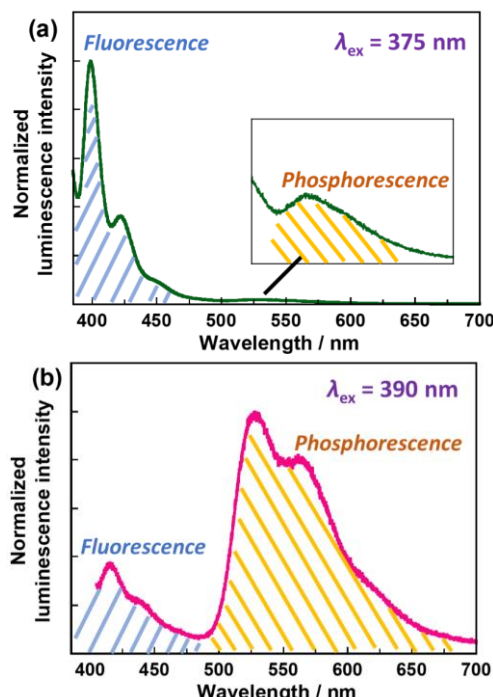


Fig. 2 Emission spectra of (a) NT-MC and (b) Br-MC.

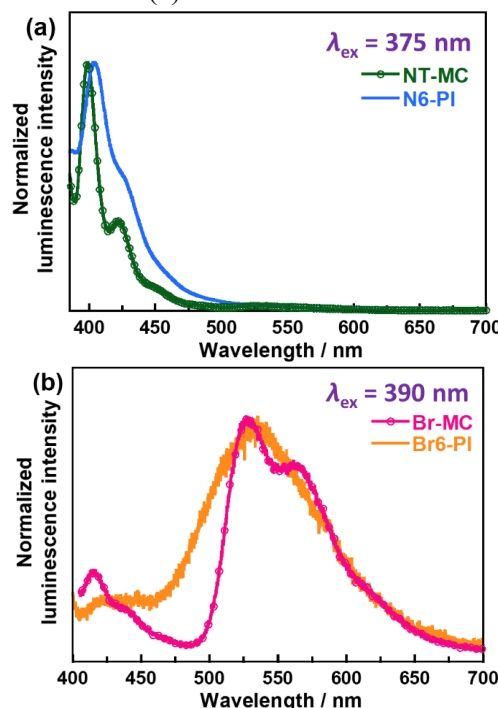


Fig. 3 Emission spectra of (a) NT-MC and N6-PI, and (b) Br-MC and Br6-PI.

動性の抑制が NT-MC および N6-PI の長寿命燐光発現の鍵と考えられる。

Fig. 5 に ODPA-PI 薄膜と NT-MC, Br-MC 分散薄膜の励起/発光スペクトルを示す。ODPA-PI は励起波長 340 nm で 409 nm に蛍光ピークを示す一方, NT-MC および Br-MC の励起波長ピークはそれぞれ 375, 390 nm であり, ODPA-PI と明確に異なっている。このため, ODPA と NT および DBrNT を酸二無水物部に用いた共重合 PI は, 励起波長を調節することで各酸二無水物部を選択的に励起することが可能である。以下では, 各酸二無水物部を選択的に励起した場合の発光特性から, 酸二無水物間の励起エネルギー移動について考察した。

NO-PI では, ODPA 部と NT 部の蛍光寿命および燐光寿命は **Table 2** に示されるように明確に異なる。このことから, NO-PI における 400 nm 付近の発光ピークが NT 部および ODPA 部由来の両発光を含む場合, 発光強度減衰曲線は二成分となり, いずれか片方のみの発光を含む場合は一成分となると考えられる (**Fig. 6**)。 **Fig. 7(a), (b)** に NO-PI 薄膜において励起波長を 340, 365 nm とした場合の 405 nm の蛍光および 570 nm の燐光の各強度減衰曲線を示す。両減衰曲線は, NT 部および ODPA 部いずれを選択的に励起した際にも一成分の減衰を示し, その発光寿命は N6-PI と同程度の値を示した (**Table 2**)。これらの結果から, NO-PI においては NT 部, ODPA 部のいずれを選択的に励起しても NT 部由来の発光のみが観測され, ODPA 部はほとんど発光を示さないといえる。これは ODPA 部を選択的に励起した際に, ODPA 部から NT 部への効率的な励起エネルギー移動が生じたことを示している。

Fig. 8 に BrO-PI 薄膜において励起波長を 340, 390 nm とした場合の発光スペクトルを示す。いずれの酸二無水物部を選択的に励起した際にも, BrO-PI は 400 nm 付近に出現する ODPA 部由来の発光は示さなかった。このことから, BrO-PI においても NO-PI 同様, ODPA 部を選択的に励起した際に ODPA 部から DBrNT 部への効率的

Table 1 Quantum yields of MCs.

	NT-MC	Br-MC
Φ	0.33	0.10
Φ_f	0.32	0.01
Φ_p	0.01	0.09

Φ : Quantum yield ($\lambda_{ex} = 380$ nm)
 Φ_f : Quantum yield of fluorescence ($\lambda_{ex} = 380$ nm)
 Φ_p : Quantum yield of phosphorescence ($\lambda_{ex} = 380$ nm)

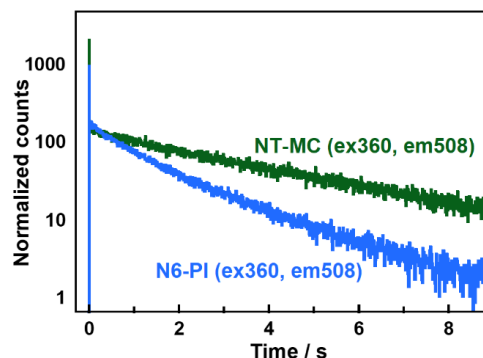


Fig. 4 Emission lifetime of NT-MC and N6-PI at 77 K.

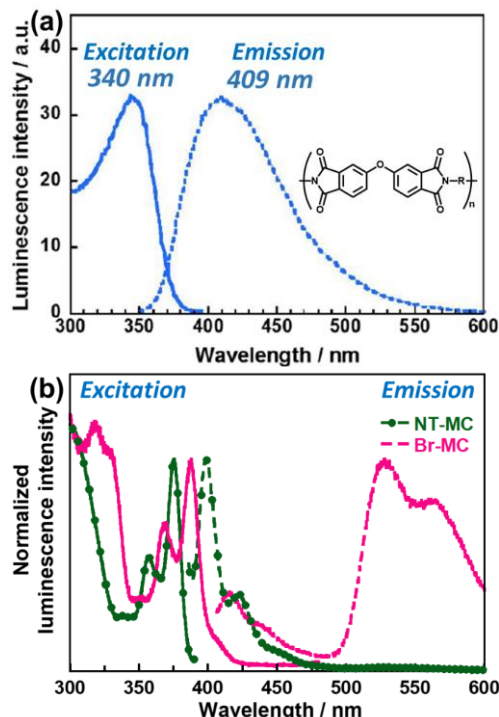


Fig. 5 Excitation and emission spectra of (a) ODPA-PI and (b) MCs.

Table 2 Emission lifetime.

	N6-PI	ODPA-PI	NO-PI (ex340)	NO-PI (ex360, 365)
τ_f [ns]	3.76	7.00	3.42	2.81
τ_p [s]	1.77	0.62	1.68	1.33

な励起エネルギー移動が生じていると考えられる。

以上の結果から、励起波長の異なる ODPA とナフタレン骨格を有する酸二無水物を用いた共重合 PI は、より広い波長域の紫外線を吸収し、励起エネルギー移動を介して NT (あるいは DBrNT) 部由来の長寿命 (あるいは室温) 燐光へ変換できることが明らかとなった。

【結論】

剛直なナフタレン骨格を有する酸二無水物 (NT) と、それに臭素を導入した酸二無水物 (DBrNT) を用いたモデル化合物 MC の分散薄膜および共重合ポリイミド薄膜の励起・発光特性を評価した。MC 分散薄膜の量子収率を比較すると、Br-MC 分散薄膜がより大きい燐光量子収率を示し、臭素導入による項間交差の促進により室温燐光を示すことを見出した。また、NT および DBrNT 部の発光過程を阻害しない 6FDA との共重合により、NT および DBrNT 部に固有の発光特性を維持したポリイミド薄膜の調製が可能であることを明らかにした。NT および DBrNT と励起波長ピークが異なる ODPA との共重合ポリイミド薄膜では、ODPA 部から NT または DBrNT 部への効率的な励起エネルギー移動を活用することで、より広い波長域の紫外光を NT または DBrNT 部由来の発光へ変換できることを示した。特に、BrO-PI は室温燐光発光を示すことから、広範囲の紫外光を長波長の可視光へと変換する波長変換膜への応用が期待される。

【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] M. Nara, R. Orita, R. Ishige, S. Ando, *ACS Omega*, **5**, 14831-14841 (2020).

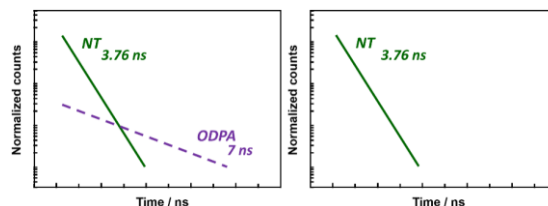


Fig. 6 Scheme of emission lifetime of NO-PI when both parts of NT and ODPA emit (left) or only part of NT emits (right).

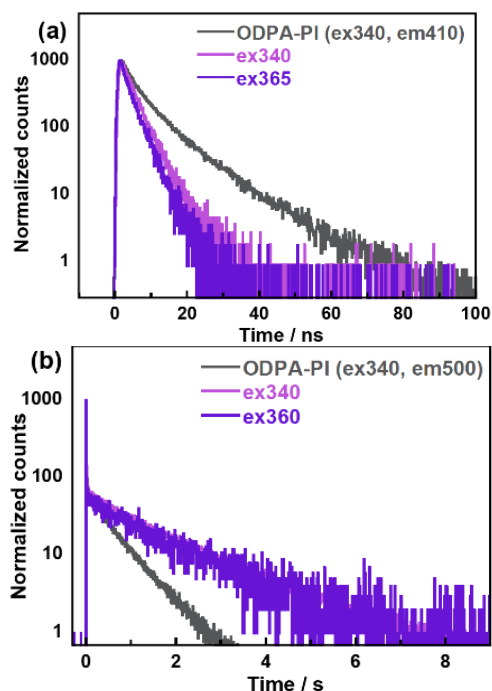


Fig. 7 Emission lifetime of NO-PI ((a) fluorescence and (b) phosphorescence at 77 K).

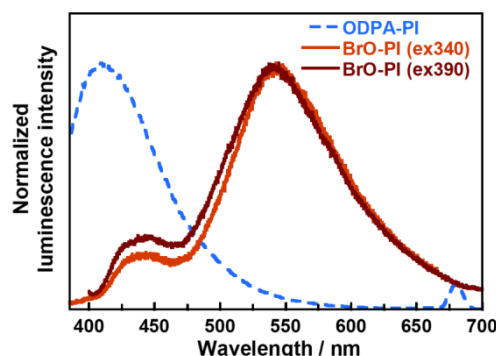


Fig. 8 Emission spectra of BrO-PI.