

発光性耐熱高分子 (I)

東邦大理 長谷川 匡俊、堀井 俊一

緒言 全芳香族ポリイミドにおける光物理過程および光化学過程は電子供与体 (D) - 電子受容体 (A) 連鎖に由来する分子内・分子間電荷移動 (CT) 相互作用と密接な関係にあり、この電荷移動相互作用は更にポリイミド (PI) の膜物性例えば熱的、機械的、および電気的特性等にもしばしば影響を及ぼす[1]。全芳香族ポリイミドでは骨格中にフォトレミネッセンス (PL) を示す芳香族基を導入しても電荷移動消光が優先的に起こり、500nm より長波長領域にブロードで微弱な CT 発光帯を観測するのみで、無蛍光性となるケースが殆どである。しかしながらテトラカルボン酸二無水物かジアミンモノマーのいずれかに脂肪族基を用いて合成したポリイミドでは、CT 消光の原因である D-A 連鎖がなくなるため、芳香族基から十分な強度の PL がしばしば観測される。我々はこれまで低誘電率・低熱膨張係数・高透明性ポリイミドの開発を行ってきた。その過程で半芳香族ポリイミドについて検討してきたが、いくつかの半芳香族ポリイミドは紫外から可視域に比較的強い蛍光や燐光を示すことを以前報告した[2,3]。最近、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 等の表示材料の候補としてある種のフッ素化ポリイミドが報告されている[4]。強い PL を示すことが強い EL を示すための必要条件であるが、PL 強度のみならず発

光帯のピーク波長やバンド幅も重要である。本研究では強い PL を示す耐熱性高分子材料を得るため、先ず骨格中に様々な芳香族基を導入した脂環式ポリイミドについて PL スペクトルや膜特性を測定した。

実験 本研究で検討した発光基含

有脂環式ポリイミドの構造を図 1 に示す。芳香族基は 2 官能性モノマーを用いて主鎖中に導入するか、あるいは 1 官能性モノマーを用いてポリマー末端に導入した。熱イミド化は TGA および FT-IR により追跡した。ポリイミドフィルムについて紫外-可視吸収スペクトル、PL スペクトル、Tg、CTE、熱重量減少温度等を評価した。誘電率を $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率から計算により見積った。PI 膜の蛍光収率は N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)perylene diimide を

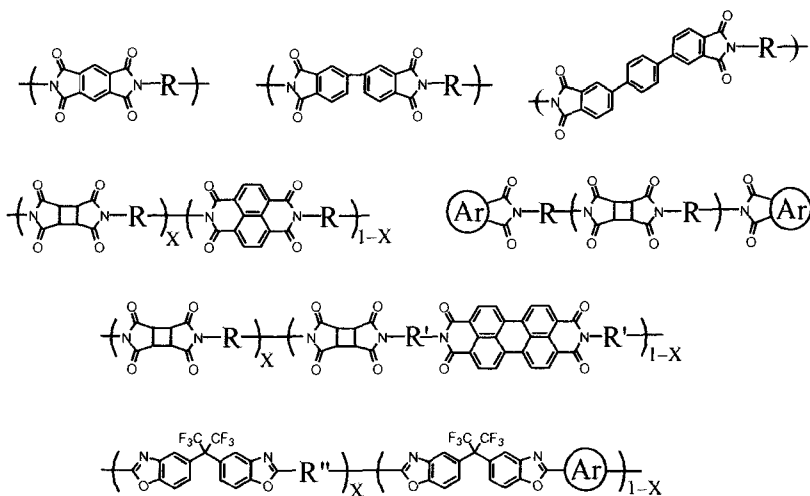


Fig.1 Structures of photoluminescent PIs and PBOs used.

Photoluminescent High Temperature Polymers (I). Masatoshi Hasegawa* and Shunichi Horii

Fac. Sci., Toho Univ., Miyama 2-2-1, Funabashi, Chiba 274-8510) TEL & FAX +81-47-472-4960

E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

分散したPMMA膜の蛍光収率 ($\Phi = 0.95$) を基準にして蛍光帯の積分強度から求めた[5]。

結果と考察 第一段階として脂環式又はフッ素化芳香族ジアミン (RおよびR') と各種テトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミド系について検討した。図2に見られるように、ビスイミド環がベンゼン環が1環の場合 (PMDA) では弱い蛍光が観測されたが、ビフェニル (s-BPDA)、p-ターフェニル (TPDA) と π 電子共役系の増大に伴い、蛍光収率の急激な増加が見られた。PL データおよび膜特性を表1に示す。

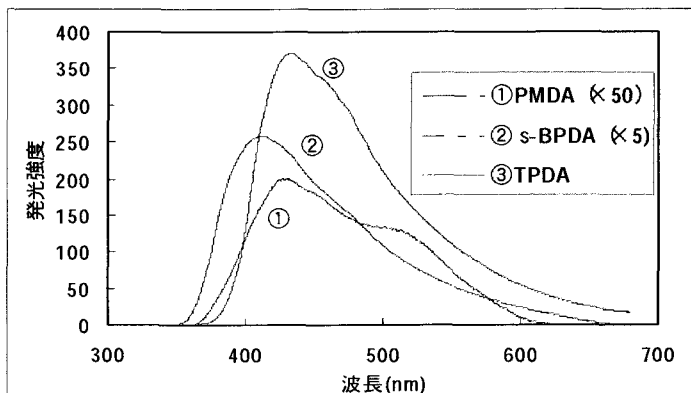


Fig.2 PL spectra of MBCHA-derived semi-aromatic PI films.

s-BPDA 系ポリイミドではその発光挙動が脂環式ジアミンの構造に強く依存し、400nm 付近の青紫蛍光と 500nm あたりのブロードな緑色燐光バンドとの強度比が大きく変化するという興味深い結果が得られた。図3に s-BPDA 系半芳香族 PI フィルムの PL スペクトルを示す。脂環式ジアミンに trans-1,4-cyclohexanediamine (CHDA) を用いた時、400nm 蛍光が最も強くなった。この蛍光がビフェニルジイミド基間の基底状態サンドイッチダイマーに由来しているため[2]、嵩高く、折曲った他の脂環式ジアミン (MBCHA、IPDA) よりも、平面構造に近い CHDA を用いた時の方が基底状態ダイマー形成に有利であることに起因していると解釈できる。またフッ素化芳香族ジアミン TFMB を用いた場合、400nm 蛍光が

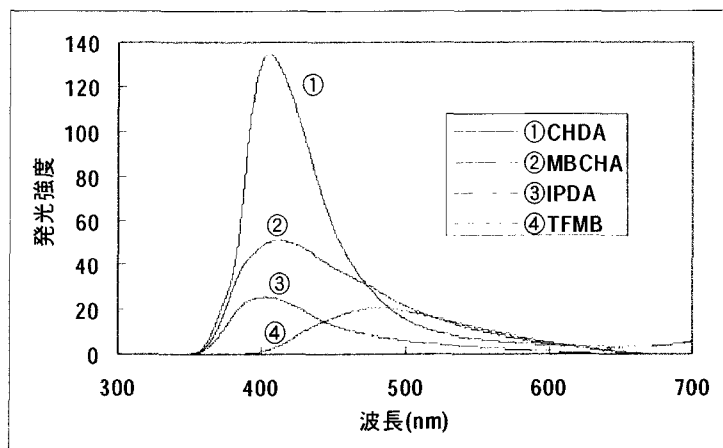


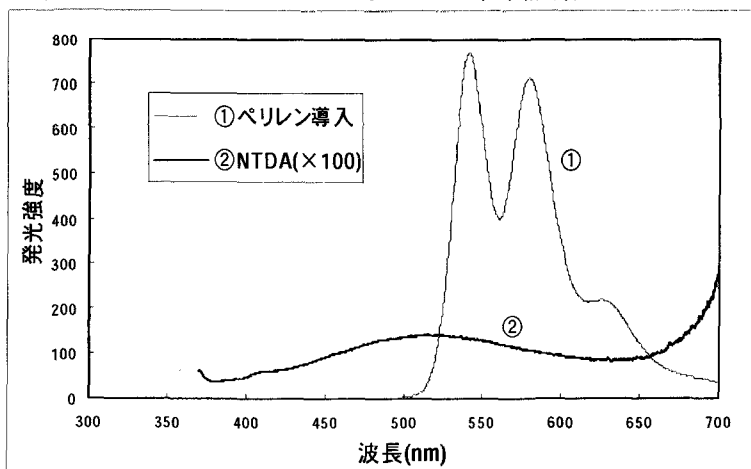
Fig.3 PL spectra of s-BPDA-derived semi-aromatic PI films.

殆ど見えなくなり、その代わりに 500nm 燐光が強くなった。s-BPDA/TFMB ではビフェニルジイミド基の局在励起 (LE) 状態から、蛍光、項間交差、電荷移動の各過程が競争することになるが、このような燐光増強は、TFMB 中のフッ素原子の重原子効果により項間交差の速度が増加したためではないかと考えられる。

LE 状態からの蛍光収率を高くするためには、一重項最低励起状態 (S_1) が n, π^* ではなく、より $S_1 - S_0$ 遷移確率の高い π, π^* であることが望ましい。イミドカルボニル基上のローンペアの存在により、 n, π^* 遷移が生じるが、 π 共役がそれほど大きくない場合は、 S_1 状態は遷移確率のもと

もと低い n, π^* 状態となり、蛍光収率は低下することになる。PMDA 系半脂環式 PI はこのケースであろう。

図 2 の中で特に TPDA 系半芳香族 PI は蛍光ピーク波長 433nm のかなり強い青色蛍光 (表 1, 最大で $\Phi = 0.364$) を示した。この系でも蛍光収率は脂環式ジアミン構造に依存するが、s-BPDA 系とは逆に、



CHDA よりも MBCHA や IPDA を用いた時の方が強い蛍光を示した。

Fig.4 PL spectra of CBDA/MBCHA-PI films containing perylene and naphthalene groups.

これは TPDA 系 PI の蛍光が基底状態ダイマー蛍光ではなく、ターフェニルジイミド孤立発光基からの蛍光であることを物語っている。事実、脂環式テトラカルボン酸二無水物である CBDA と共重合 (TPDA10;CBDA90/MBCHA) して、TPDA 含有量をむしろ低く抑えた方が、蛍光強度、収率共に高くなった ($\Phi = 0.495$)。これはターフェニルジイミド基間同士の分子間相互作用による濃度消光が抑制された結果であると考えられる。一方、予想されるように全芳香族の TPDA/PDA は 550nm 付近に微弱な CT 蛍光を示すのみで、殆ど無蛍光性であった。このように TPDA 系半脂環式 PI は、吸水率の点を除けば、現在盛んに検討されているポリフルオレンに並ぶ高分子系青色有機 EL 材料として有望である。

2,6-ナフチル基を主鎖に有するポリエステル、PEN も比較的強いエキシマー由来の青色蛍光を示すが (表 1)、 T_g は 113°C と耐熱性が低いことが欠点である。

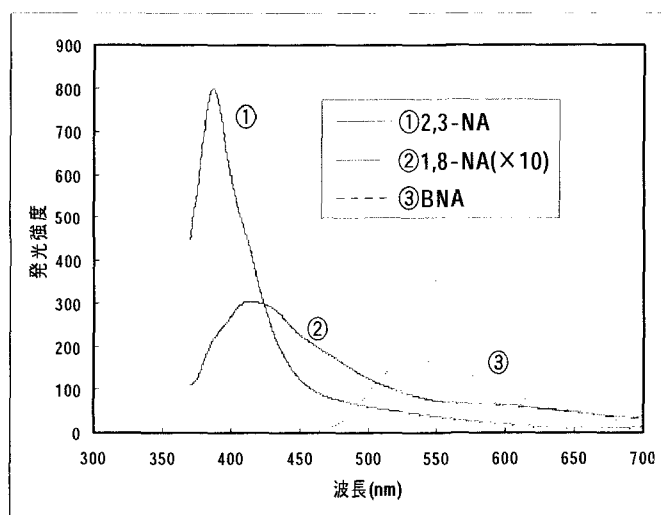


Fig.5 PL spectra of naphthyl group-terminated PI films.

共役系が比較的大きな 1,4,5,8-ナフタレン環 (1,4,5,8-NTDA) の場合は意外にも殆ど無蛍光性であった。CBDA と共重合を行い、NTDA 濃度を低く抑えても、無蛍光性のままであった。一方、図 4 に示すように更に共役の大きなペリレンジイミド基を主鎖にごく微量の結合した脂環式 PI では極めて強い黄色蛍光が観測された (蛍光収率 $\Phi = 0.786$)。

次にPI膜の靱性を大きく損なわない範囲で、ポリイミド鎖末端に発光基を結合した場合も検討した。図5に末端発光基型脂環式PI膜のPLスペクトルを示す。末端基が1,8-ナフタレン環(1,8-NA)の場合は1,4,5,8-NTDAの時と同様に殆ど無蛍光性であった。しかし、Br置換基を1,8-NA上に導入したBNAを用いることで、比較的強い黄緑色PL($\Phi=0.204$)が観測された。また1,8-NAの異性体である2,3-NA末端基は意外にも非常に強い青紫蛍光($\Phi=0.402$)を示すことがわかった。

更に主鎖中に発光基を導入したポリベンゾオキサゾール(PBO)についても検討を行った。PBOの場合は全芳香族系であっても、発光基の共役がベースポリマー骨格の共役よりも十分大きく、ほぼ選択励起できれば、強い蛍光を観測することが可能であった。発光性PBO系の詳細は次回報告する予定である。

Table 1 Inherent viscosities of PAAs and properties of PI films studied.

系	固有粘度 (dL/g)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	PL ピーク 波長(nm)	Φ
PMDA/MBCHA	1.44	307	55.0	464	430	0.0041
s-BPDA/CHDA	1.55	377	9.5	495	405	0.0803
s-BPDA/MBCHA	1.21	232	62.3	470	413	0.0503
s-BPDA/IPDA	0.70	290	48.6	461	402	0.0197
s-BPDA/TFMB	1.65	310	34.8	>580	479	0.0223
TPDA/CHDA	1.17	316	8.0	-----	432	0.246
TPDA/MBCHA	1.16	222	51.9	477	433	0.364
TPDA/IPDA	0.58	310	52.0	470	432	0.315
TPDA/TFMB	1.02	254	37.2	>580	445	0.202
TPDA10;CBDA90/TFMB	1.25	328	70.8	432	422	0.495
NTDA/MBCHA	0.65	-----	-----	-----	550	0.0171
PEDI 含有 PI	1.52	346	63.0	423	541	0.786
1,8-NA 末端 PI	0.58	-----	-----	-----	413	0.0410
BNA 末端 PI	0.86	327	63.0	428	537	0.204
2,3-NA 末端 PI	1.15	-----	-----	-----	390	0.402
2,6-PEN	-----	113	-----	-----	430	0.162

文献]

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
- [2] 長谷川匡俊, ポリイミド最近の進歩 1997, レイテック, 1997, p 77.
- [3] M. Hasegawa et al., *J. Polym. Sci.: Part B*, **31**, 1617 (1993).
- [4] S. Matsuda, S. Ando et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 241 (2004).
- [5] M. Hasegawa et al., *J. Polym. Sci.: Part B*, **36**, 827 (1998).