

発光性耐熱高分子(IV)

東邦大理 堀井 俊一、長谷川 匡俊

【要旨】2種類のナフタレンテトラカルボン酸異性体より半脂環式ポリイミドについて発光挙動および発光基の濃度依存性について調べた。その結果、1,4,5,8-NTCDA については無蛍光性、2,3,6,7-NTCDA については強いフォトルミネッセンスを示すことがわかった。また、TPDA や HQDA 等の他の青色発光性 PI についても述べる。

【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ルミネッセンス(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評価した。

【実験】本研究で検討した発光基含有脂環式またはフッ素含有ポリイミドの構造を図1に示す。発光基は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。これらの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、T_g、CTE、熱重量減少温度(T_d⁵)等を評価した。PI膜の蛍光収率は、液体サンプルのように正確に求めることは難しいが、クロロホルム中のN,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PEDI-DBu) (図2)の蛍光収率(Φ = 0.95) [5]が、PMMAやPVCフィルム中でも大きく変わらないと仮定して、これを基準にして発光帯の積分強度から求めた[6]。共通溶媒としてトルエンまたはTHFを用いてPMMAあるいはPVCフィルム中にPEDI-DBuを均一に分散させることができるが、その時フィルム中の色素濃度が高すぎると、一部凝集により蛍光強度が低下し、結果的にPI膜の蛍光収率を過大評価してしまう

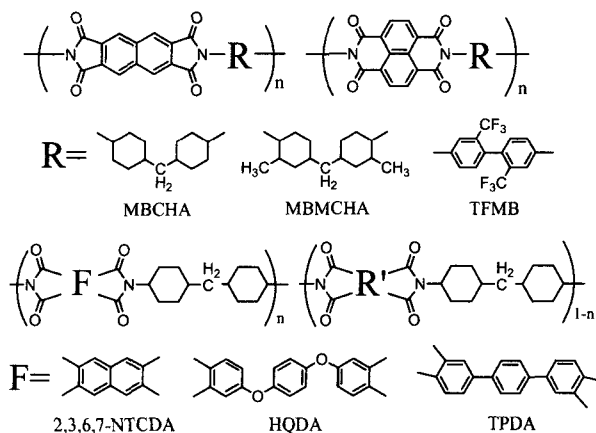


Fig.1 Structures of PIs used.

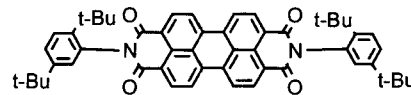


Fig.2 Structure of PEDI-DBu

恐れがあるので、適切なPEDI-DBu濃度を決定するため、様々な濃度でPMMA膜に分散させて、その蛍光の色素濃度依存性を調べた。PEDI-DBu/PMMAフィルムにおける色素濃度に対して蛍光強度(蛍光収率に比例する値 $I = I_0 / (1 - \exp(-2.303A))$ ここで I_0 は蛍光帯の相対積分強度、 A は励起波長490nmの吸光度である。)をプロットした。

【結果と考察】

1. PMMA/PEDI-DBu フィルム蛍光強度の濃度依存性

図3に蛍光強度のPEDI-DBu濃度依存性、図4に各種濃度でのPEDI-DBu/PMMAフィルムのPLスペクトルをそれぞれ示す。PLスペクトルは濃度と共に大きく変化した。特にPEDI-DBu濃度が 10^{-4} Mから 10^{-2} Mへ増加するにつれて、おそらく再吸収によって530nm付近のピークが減少した。 10^{-4} M以下ではスペクトルは大きく変化しないことから、参照試料として適切なPEDI-DBu濃度を 10^{-4} M以下にする必要があることがわかった。さらに、文献[5]に用いられた溶媒であるクロロホルムと化学的組成が類似しているPVC中にPEDI-DBuを分散させたフィルムでも、PMMAマトリックス系とほとんど一致した。このため、PMMAマトリックスはPEDI-DBu蛍光に対して不活性であると言える。

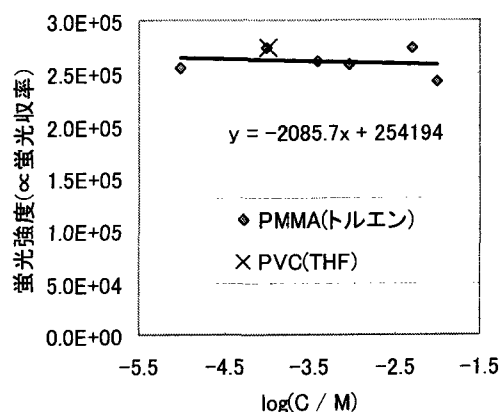


Fig.3 The yields of PEDI-DBu/PMMA films as a function of dye concentration

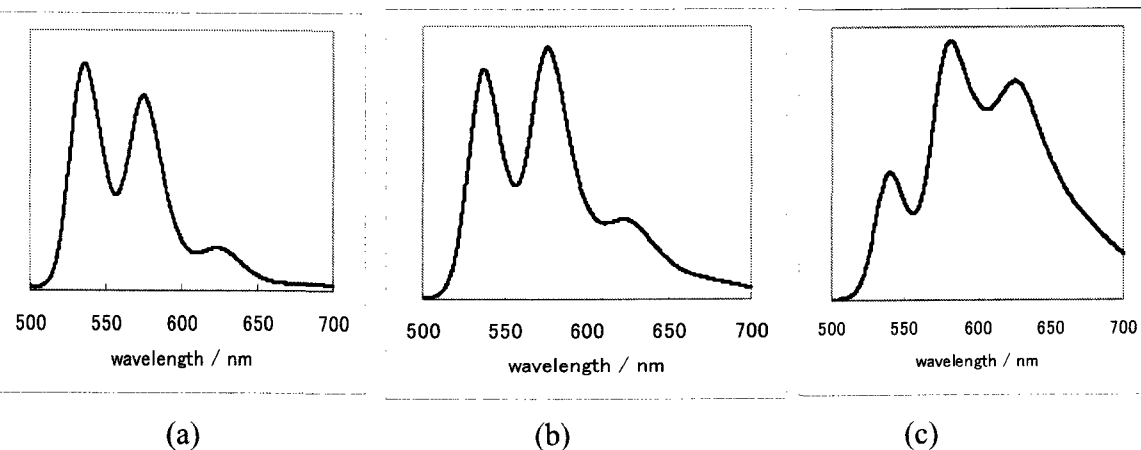


Fig.4 Dye concentration of the PL spectra for PEDI-DBu/PMMA films:

(a) 0.996×10^{-4} M (b) 0.917×10^{-3} M (c) 1.001×10^{-2} M

2. NTCDA系PI 以前報告したように、1,4,5,8-NTCDAと脂環式ジアミンから得られるPIは意外にも殆ど無蛍光性であり、脂環式酸二無水物を共重合して、1,4,5,8-NTCDAユニットを希釈しても、同様に無蛍光のままであった。また、対応する一官能性1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物を用いて末端にナフチルイミド基を導入した系でも無蛍光性であった。一方、1,8-NTCDAの異性体である2,3-NTCDAを用いると、390nmにピークを持つ強い青紫色蛍光が観測された[7]。本研究では発光性の2,3-NDCAに対応する二官能性モノマー、2,3,6,7-NTCDAを用いて得られたPIの発光特性を調査した。図5に各種ジアミンを用いた時の2,3,6,7-NTCDA系半芳香族またはフッ素含有PIフィルムのPLスペクトルを示す。また表1

に PL データ及び膜物性を示す。ジアミンに脂環式 MBCHA を用いた場合、1,4,5,8-NTCDA 系のもの比べて強い蛍光(ピーク波長 405nm)が見られたが、発光量子収率($\phi = 0.0112$)はそれほど高い値ではなかった。さらに、530nm 付近に NTCDA ジイミドエキシマー(あるいは基底状態ダイマー)由来と推測されるブロードな発光帯がみられた。NTCDA ジイミド間の凝集により、孤立した NTCDA 部位からの 400nm 発光帯が弱くなってしまったのではないと思われる。そこでジアミンとして MBCHA にメチル基がついた MBMCHA を使用して凝集の妨害を試みた。その結果、期待通り 530nm 付近の発光が減少し、MBCHA の時より強い蛍光($\phi = 0.021$)が得られた。TFMB をジアミンに用いた場合、全芳香族 PI のため 400nm 付近の蛍光が完全に消失し、500nm にブロードな発光のみ観察された。これは恐らく、電荷移動(CT)発光によるものである。

NTCDA ジイミド基間の凝集が蛍光収率低下の主原因であることを確かめるために脂環式酸二無水物を用いて共重合し、発光基の希釈を行ってみた。図6に共重合中の NTCDA 濃度依存性を示す。また、PL データおよび膜物性を表 1 に示す。期待通り発光基を希釈するにしたがって、NTCDA ホモポリマーで見られた 530nm 付近の発光が抑制され、ピーク波長が若干ブルーシフトし、蛍光収率が増加した。蛍光収率は最大で約 0.15 まで増加した。

3. HQDA および TPDA 系

NTCDA 系の結果を踏まえて、hydroquinone diphtalic anhydride(HQDA)

系及び 3,3'-4,4'-p-terphenyltetracarboxylic dianhydride(TPDA)系の固有の発光性能を調べるため、NTCDA系と同様に脂環式酸二無水物を用いて共重合させた。図7にHQDA/MBCHA、図8にTPDA系共重合PIのPLスペクトルをそれぞれ示す。またPLデータおよび膜物性を表 1 に示す。HQDA/MBCHAではそれほど共役系が大きいにもかかわらず、蛍光収率は約 0.07 でピーク波長が 434nmの青色蛍光が観測された。TPDA系では発光基であるTPDAを希釈することで 420nm付近のTPDAジイミド部位からの発光強度が増加し、蛍光収率が約 0.4 まで達した。また、TPDA系ではNTCDA系と同様に希釈によりピーク波長が若干ブルーシフトした。耐熱性は比較的剛直な脂環式酸二無水物を導入することにより、 T_g は若干低下傾向にあるものの、ガラス転移温度はホモポリマーに比べ 100°C近い上昇が得られた。

これらの PL 性耐熱ポリマーを有機 EL として利用を考えるには、発光基の濃度はなるべく高いほうが望ましい。従って今後発光基を高濃度のままで如何に凝集を防ぎ、発光効率を高くするか分子設計を検討する必要がある。

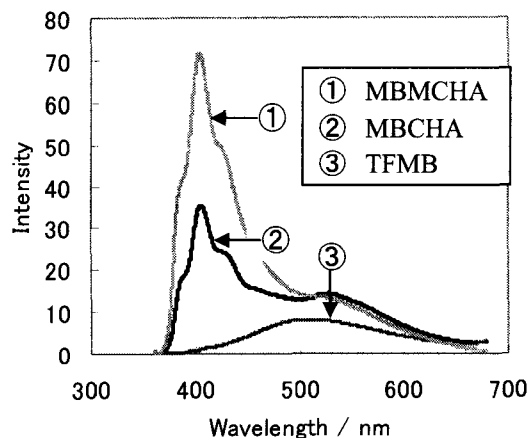


Fig.5 PL spectra of 2,3,6,7-NTCDA-derived PI films.

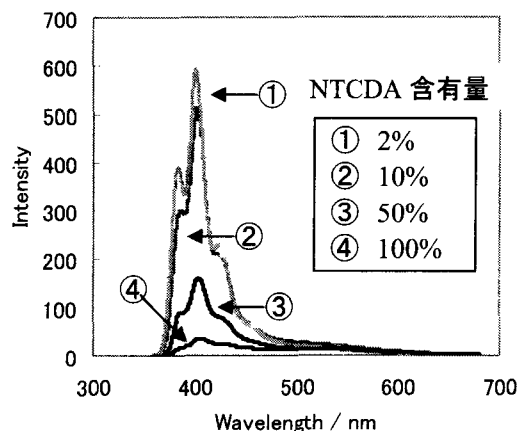


Fig.6 PL spectra of 2,3,6,7-NTCDA copolyimide films as a function of the NTCDA content in the copolyimides

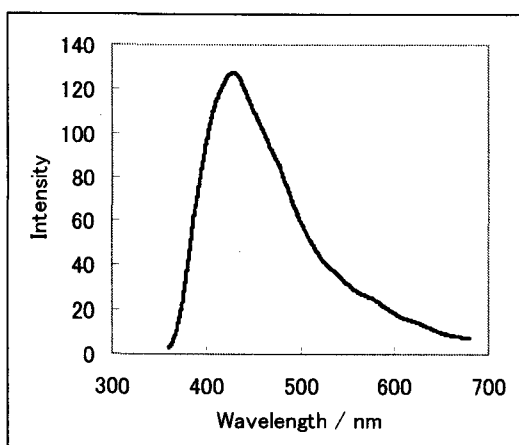


Fig.7 PL spectra of HQDA/MBCHA PI films.

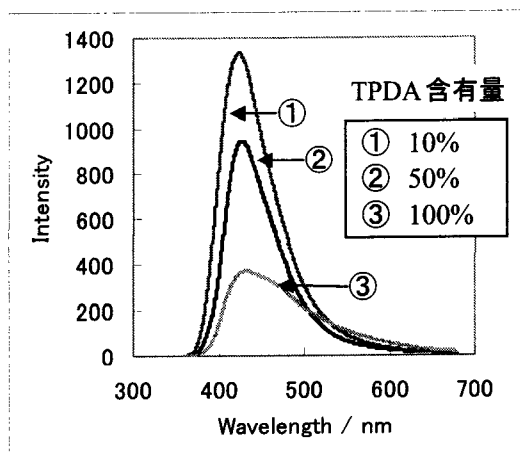


Fig.8 PL spectra of TPDA-derived copolyimide films as a function of the TPDA content in the copolyimides

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

系	PAA 固有粘度 (dl/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (°C) N ₂	蛍光 収率 φ	ピーク 波長 (nm)
NTCDA/MBCHA	1.94	376	45.15	465	0.0112	405.6
NTCDA/MBMCHA	2.00	347	51.00	447.8	0.0213	404.0
NTCDA/TFMB	2.15	ND	-3.23	581.6	0.0051	509.8
NTCDA50;脂環式酸二無水物 50/MBCHA	0.76	340	55.58	432.2	0.0341	403.6
NTCDA10;脂環式酸二無水物 90/MBCHA	0.64	337	62.59	420.4	0.0878	401.8
NTCDA2;脂環式酸二無水物 98/MBCHA	0.69	336	63.63	427.2	0.1479	400.8
HQDA /MBCHA	1.50	217	75.25	—	0.0613	434.4
TPDA /MBCHA	1.16	222	51.90	476.7	0.1677	432.6
TPDA50;脂環式酸二無水物 50/MBCHA	0.62	262	55.29	436.6	0.2749	427.0
TPDA10;脂環式酸二無水物 90/MBCHA	1.25	328	70.84	431.7	0.4073	424.0

【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] W. E. Ford, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6373 (1987)
- [6] M. Hasegawa et al., *J. Polym. Sci.: Part B*, **36**, 827 (1998).
- [7] 長谷川匡俊, 堀井俊一, ポリイミド最新の進歩 2005, 繊維工業技術振興会, p147(2005).