

高压セルを用いた静水圧印加による ポリイミド薄膜の光吸収・蛍光挙動の変化

(東工大院理工) ○脇田 潤史・安藤 慎治

ポリイミド(PI)における分子鎖の凝集状態と紫外・可視光吸収, 励起/蛍光スペクトルの関係については一意的な解釈が困難な実験事実が多く, 議論が錯綜している。そこでわれわれは, 分子鎖間距離の短縮を引き起こす加圧効果に着目し, ポリイミド薄膜の紫外/可視光吸収スペクトル・励起/蛍光スペクトルを静水圧下で測定し, 加圧によるスペクトル変化を検討した。その結果, 光吸収スペクトルにおいて, 加圧により電荷移動性 (CT 性) 吸収帯の吸光度の増加と酸二無水物部の局所性 (LE 性) 吸収帯の長波長シフトが観測された。また, 圧力印加により蛍光強度は減少し, その程度は CT 蛍光のほうが LE 蛍光より大きかった。これらの結果は, 圧力印加による分子鎖間相互作用の増大を示す結果である。さらに, 加圧によるスペクトル変化を解析することで吸収種・蛍光種の帰属を推定することが可能となることを示した。

【緒言】ポリパラフェニレンビニレン (PPV) やポリフルオレン (PF) に代表されるように発光特性を有する高分子は有機発光材料として研究が進められている。しかし, これらの高分子材料では溶媒の種類や製膜条件によって分子鎖の凝集状態が異なり, 発光特性が大きく変化することが報告されている [1][2]。近年, 分子鎖間相互作用の影響を明らかにするために, 高压下での光学測定が行われ, その結果圧力印加によって分子鎖間距離が短縮し, 光吸収・蛍光スペクトルの長波長シフトや蛍光強度の減少が報告されている [3][4]。

PI についても光吸収・蛍光特性と凝集状態との関係に関心が持たれている。長谷川らは PI 薄膜に熱処理を施すことで分子鎖の凝集状態が変化し, 蛍光波長・強度が変化することを報告している [5]。さらに, Erskine らは PMDA/ODA 薄膜に 12 GPa までの静水圧を印加することで分子間電荷移動 (CT) 相互作用が強まり, 吸収端が徐々に長波長シフトすることを報告している [6]。本報では, 圧力印加によって分子間相互作用の増加が起きることの検証, 及びスペクトル変化による吸収種・蛍光種の帰属の推定を行うことを目的とし, PI 薄膜 (Fig.1) に 400 MPa までの静水圧を印加して光吸収・励起/蛍光スペクトルを測定し, 加圧によるスペクトル変化を検討した。

【実験】本研究で用いた PI の分子構造を Fig.1 に示す。PI 薄膜は前駆体であるポリアミド酸の DMAc 溶液を石英基板上にスピンコートし, N₂ 雰囲気下で加熱イミド化して作製した。加熱イミド化は, 70°C/20 分の乾燥後に全芳香族 PI は 350°C/90 分, 半芳香族 PI は 300°C/90 分の条件で行った。高静水圧下での紫外/可視光吸収, 励起/蛍光スペク

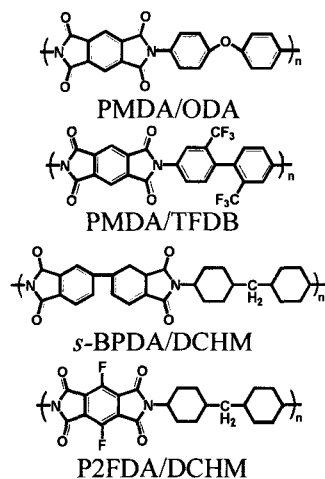


Fig.1 Structures of Polyimides

トル測定は分光器 (Hitachi U3500, Hitachi F4500) に取り付けられた高圧光学セル(テラメックス社 PCI-400)に石英基板上 PI 薄膜試料を挿入し, 高圧ハンドポンプ(テラメックス社 TP-501-DG)を用いて 400 MPa まで加圧した。圧力はひずみゲージ(ミネビア製 STD-500MPa)により計測し, 圧力媒体には蒸留水を使用した。

【結果・考察】CT 性吸収帯の圧力印加による変化を明らかにするため, CT 性吸収帯が吸収端領域に存在すると報告されている PMDA/ODA[7], そして CT 性吸収帯に対するジアミンの影響を考慮するため PMDA/TFDB, 共重合体における CT 性吸収を検討するために ODA と TFDB を等モル混合し合成した PMDA/ODA_{0.5}TFDB_{0.5} の光吸収スペクトルを降圧過程において測定した (Fig.2-4)。PMDA/ODA 薄膜の差スペクトル (Fig.2(a)) において, CT 性吸収帯と考えられる 410 nm 付近[7]の吸光度に顕著な増加が見られる。さらに, Fig.2(b)に示す光吸収スペクトルの 1 次微分スペクトルが加圧によって長波長シフトしないことから, 差スペクトルにおけるピークは CT 相互作用の強化による吸光度の増加によって生じたものと考えられる。また PMDA/TFDB 薄膜 (Fig.3(a),(b)) においては 360 nm 付近の吸光度に顕著な増加が見られたことから, CT 性吸収帯は 360 nm 付近に存在すると考えられる。この差スペクトルピーク波長の違いは, TFDB のイオン化ポテンシャル (計算値: 7.14 eV) が ODA (6.46 eV) より大きく電子供与性が低いため, CT 相互作用が小さいことを示唆していると考えられる。一方, PMDA/ODA_{0.5}TFDB_{0.5} 薄膜の差スペクトル (Fig.4(a)) においては, 加圧に伴い明確なピークは現れないが, 360 nm 付近と 400 nm 付近に肩が現れた。この肩の波長は PMDA/TFDB 薄膜, PMDA/ODA 薄膜の差スペクトルにおいて観測されたピーク波長と同じである。この理由

としては 2 つ考えられる。第一に, 共重合体内で PMDA/ODA と PMDA/TFDB のマイクロ相分離に伴う 2 つのドメインが形成され, それぞれのドメイン内で CT 性吸収が起きる可能性であり, 第二はマイクロ相分離が起きず繰返し単位 (PMDA/ODA, PMDA/TFDB) に局在化した分子軌道が関与して CT 性吸収が起こる可能性である。マイクロ相分離構造の有無は実験的にまだ検証されていないが, 仮にマイクロ相分離が起きていると考えれば, Fig.4(a)の 400 nm 付近には PMDA/ODA の CT 性吸収の吸光度の増加による明確なピーク

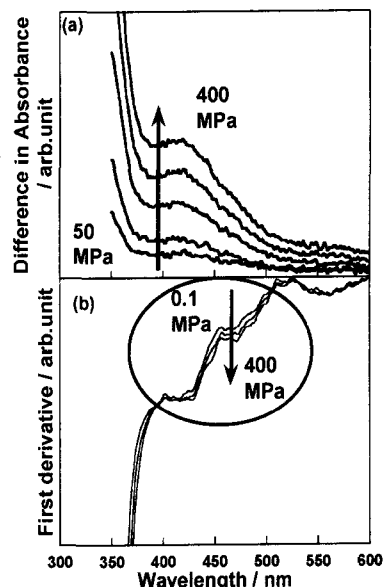


Fig.2 Pressure dependence of (a) difference absorbance spectra (b) first derivatives for PMDA/ODA thin film.

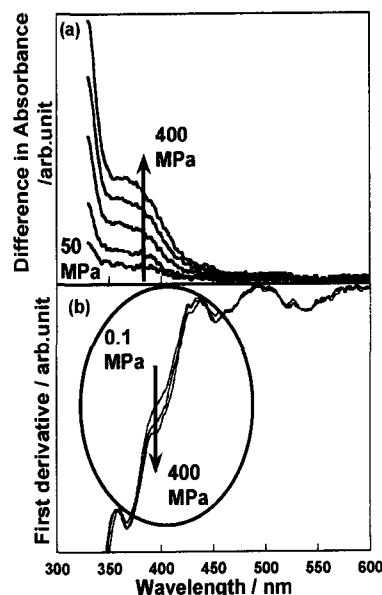


Fig.3 Pressure dependence of (a) difference absorbance spectra (b) first derivatives for PMDA/TFDB thin film.

クが出現すると考えられる。しかし、実際にはブロードな肩が現れるのみである。このことは、実際にはマイクロ相分離構造は形成されず、PMDA/TFDB 部によって分子間の凝集が阻害され PMDA/ODA 部の CT 相互作用が弱まったことを示唆している。したがって、加圧に伴って差スペクトルに2つの肩が現れた理由は後者の要因が大きいと考えられる。

次に LE 性の光吸収、蛍光を有する *s*-BPDA/DCHM 薄膜の光吸収・蛍光スペクトルの圧力依存性を測定した (Fig.5,6)。Fig.5(a),(b)に降圧過程における光吸収スペクトルとその1次微分スペクトルを示した。1次微分スペクトルは圧力印加に伴い長波長シフトしている。また、Fig.5(a)の内部に示す差スペクトルにピークは存在しない。これらのことから、光吸収スペクトルは圧力印加に伴い長波長シフトしていると考えられる。これは、分子鎖間距離が圧力印加に伴って縮まると、ポテンシャルエネルギーが距離の累乗に反比例する双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、誘起双極子-誘起双極子相互作用などの静電的な相互作用が増加するためと考えられる[8]。ここで、一例として分子の分極率の大きさに比例する分散力に注目する。ベンゼンでは励起状態の分極率が基底状態の分極率より 25~30 %大きいことが報告されている[9]。したがって、圧力印加によって増加する分散力の大きさは励起状態のほうが基底状態より大きくなると考えられる。このように、励起状態においては双極子モーメントや分極率が基底状態より大きいため、圧力印加によるポテンシャルエネルギーの減少は励起状態においてより大きくなる。その結果、圧力印加によって基底状態と励起状態のエネルギーギャップが減少し、光吸収スペクトルが長波長シフトしたと考えられる。

最後に LE 性・CT 性の光吸収・蛍光を有すると報告されている P2FDA/DCHM 薄膜[10]の光吸収、蛍光スペクトルの圧力依存性を測定した (Fig.6,7)。Fig.6(a)-(c)に降圧過程における光吸収スペクトル、差スペクトル、光吸収スペクトルの1次微分スペクトルを示した。圧力印加に伴い 500 nm 付近の LE 性光吸収ピークは長波長シフトし、650 nm 付近の CT 性吸収帯では顕著な吸光度の増加が観測された。これは *s*-BPDA/DCHM, PMDA/ODA 薄膜と同様の変化である。ゆえに 400 MPa までの圧力印加では LE 性光吸収ピークは長波長シフトし、CT 性吸収帯では吸光度が増加す

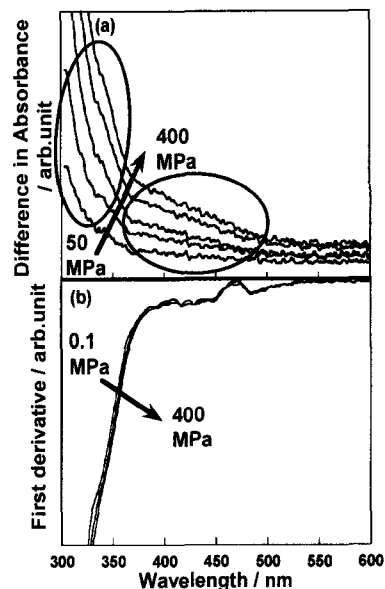


Fig.4 Pressure dependence of (a) difference absorbance spectra (b) first derivatives for PMDA/ODA_{0.5}TFDB_{0.5} thin film.

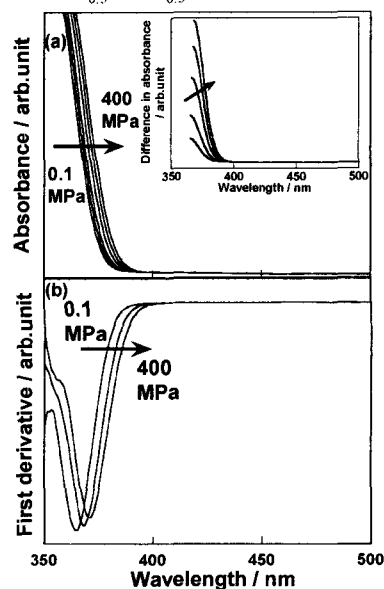


Fig.5 Pressure dependence of (a) absorption spectra inset: difference absorbance spectra (b) first derivatives for *s*-BPDA/DCHM thin film.

と考えられる。

また、P2FDA/DCHM 薄膜の蛍光スペクトルには LE 性のピーク(F1)と2種のCT性(F2,F3)のピークが観測される。これら3つのピーク強度の圧力依存性をFig.7に示した。加圧に伴ってすべてのピークの蛍光強度が減少している。これは、発光サイト間の距離が減少し濃度消光が増加したためと考えられる。加えて、F2,F3の強度減少の程度はF1のそれより大きかった。F2,F3は無輻射失活が生じやすいCT性蛍光であることから、F1に比べて濃度消光が生じやすく、これがF2,F3蛍光の顕著な強度減少の原因と考えられる。以上のことから、蛍光強度の圧力依存性に励起状態の違い(LE性またはCT性)が明確に反映され、高静水圧下での蛍光スペクトル測定は、ポリイミドの光物理過程の解析に有効である。

以上をまとめると、圧力印加に伴ってCT性光吸収の強度増加、LE性吸収帯の長波長シフトが観測されたことから、分子鎖間の相互作用が増大したと理解できる。また、CT性吸収とLE性吸収では圧力印加によるスペクトル変化の傾向が異なり、P2FDA/DCHM薄膜においてはLE性蛍光に比べCT性蛍光の蛍光強度が大きく減少した。結果として、スペクトルの圧力変化を検証することで吸収種・蛍光種の帰属を推定することが可能となることを示した。

【参考文献】

- [1] T.Q. Nguyen, I.B.Martini, L.Liu and B.J.Schwartz, *J.Phys.Chem.B*, **104**, 237(2000).
- [2] S.S. Sartori, F.D. Schryver, K.Brunner and et.al, *Macromolecules*, **36**, 500(2003).
- [3] S.Webster, D.N.Batchelder, *Polymer*, **37**, 895(1996).
- [4] B.Zhong, H.Li, Y.Li, F.Bai and G.Yang, *J.Phys.: Condens.Matter*, **14**, 10665(2002).
- [5] M.Hasegawa and K.Horie, *Prog.Polymer.Sci.*, **26**, 259(2001).
- [6] D.Erskine, and P.Y.YU, *J.Polym.Sci.: PartC:Polymer Letters*, **26**, 465(1988).
- [7] H.Ishida, S.T.Wellinghoff, E.Baer and J.L.Koenig, *Macromolecules*, **13**, 826(1980).
- [8] Henry W.Offen, "Organic Molecular Photophysics Volume1: Absorption and luminescence of aromatic molecules at high pressures", John B.Birks, eds., p.106-136, London ; New York : J. Wiley (1973).
- [9] N.G.Barkshiev, O.P.Girinand I.V.Piterskaya, *Opt.Spectrosc.*, **24**, 483(1968).
- [10] 浦野裕一, 安藤慎治, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2004, p.132-135

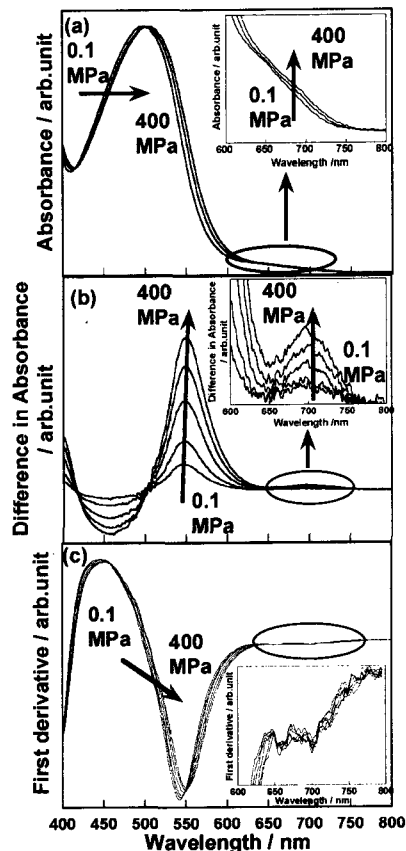


Fig.6 Pressure dependence of (a) absorption spectra (b) difference absorbance spectra (c) first derivatives for P2FDA/DCHM thin film.

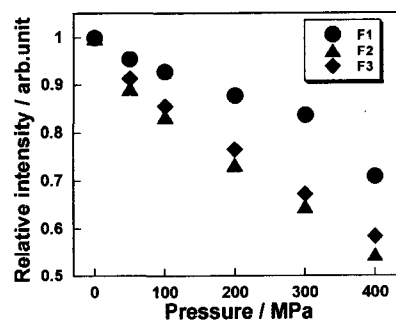


Fig.7 Pressure dependence of fluorescence intensity of P2FDA/DCHM thin film.