

フェルスター型エネルギー移動に基づく共重合ポリイミドの 発光スペクトル制御

(東工大・物質応化) ○奈良 麻優子, 折田 良司, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【要旨】

高い透明性と室温燐光特性を兼ね備えたポリイミド(PI)の開発を目的とし, 高い透明性を有する蛍光性 PI と, 淡橙色を呈する室温燐光性 PI の共重合 PI 薄膜を調製し, 光物理過程の解析を行った. 共重合 PI 薄膜は室温燐光性 PI 薄膜と比較して透明性が向上するとともに, 蛍光性 PI 部の光励起により蛍光性 PI 部由来の蛍光と室温燐光性 PI 部由来の発光を示した. さらに大気中/真空中において長寿命の発光を示したことから, 共重合 PI では, 蛍光性 PI 部から室温燐光性 PI 部へのフェルスター共鳴エネルギー移動(FRET)と室温燐光性 PI 部での項間交差(ISC)が効率的に起きていることが明らかとなった.

【緒言】

我々はこれまで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 [1-3]. 特に室温燐光性 PI は大きなストークスシフトを示すことから太陽光波長変換膜への応用が期待される. しかし, 一部の室温燐光性 PI は凝集体に起因する吸収帯を可視域に示し, 薄膜の透明性が低下する原因となっている [2]. 本研究では, 高透明性かつ蛍光性を有する BPPI を, 凝集体に起因した着色を示す室温燐光性 PI である DBrPI と共重合化することにより, 室温燐光性 PI の凝集体形成を抑制することで, 高い透明性を有し, かつ室温燐光発光性を発現する PI 薄膜の調製を試みた. さらに共重合比の調整により FRET を経由する新たな発光スペクトル制御を検討した.

【実験】

Fig. 1 に構造を示すアミド酸ホモポリマー及びコポリマー溶液は, 以下の手順で合成した. DCHM ジアミンを DMAc 中でシリル化した後, 等量の酸二無水物を加えて攪拌し, アミド酸ホモポリマー溶液を得た. DBrPMDA に対して2当量の DCHM を DMAc 中でシリル化した後, DBrPMDA を加えて5分間攪拌し, その後 BPDA と残りの DCHM を反応液に順次加えて攪拌し, アミド酸コポリマー溶液を得た. いずれのアミド酸溶液も固形分濃度を 15 wt% 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 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.

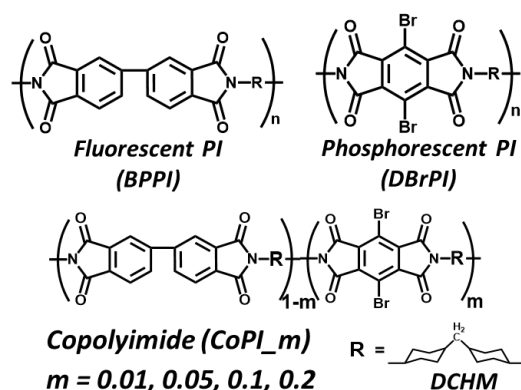


Fig. 1 Chemical structures of BPPI, DBrPI, and CoPI_m.

【結果と考察】

BPPI, DBrPI, 異なる組成比の共重合 PI (CoPI) 薄膜の UV-vis 光吸収スペクトル(吸光度を膜厚で規格化)を Fig. 2 に示す. CoPI 薄膜は 370 nm より短波長側に BPPI 部に帰属される吸収帯, 400 nm に DBrPI 部の孤立単位に帰属される吸収帯, 500 nm に DBrPI 部の凝集体に帰属される吸収帯を示した. DBrPI 分率の増加に伴って凝集体由来の吸収は徐々に強くなり試料は淡橙色を呈したものの, DBrPI 部の共重合比が 20 %に達する CoPI_0.2 薄膜においても凝集体形成が抑制され, 可視域における高透明性が維持されることを確認した.

Fig. 3 に BPPI, DBrPI, CoPI_0.05 薄膜の励起/発光スペクトルを示す. BPPI 部の吸収波長での光励起(346 nm)によって CoPI_0.05 薄膜は 2 つの発光ピーク(418 nm, 549 nm)を示した. 418 nm の発光は BPPI 薄膜の蛍光波長と一致することから, BPPI 部由来の蛍光に帰属した. 549 nm の発光は DBrPI 部に由来すると考えられる. CoPI_0.05 薄膜は DBrPI 部の凝集体の吸収波長で光励起(418 nm)することにより, 550 nm に発光を示した(Fig. 4). ストークスシフトの小さいこの発光は, DBrPI 部の凝集体由来の発光に帰属した. したがって, BPPI 部の光励起により観測された 549 nm の発光は, BPPI 部の励起一重項から DBrPI 部の凝集体または孤立した繰り返し単位(孤立単位)を経由した凝集体への効率的な FRET を介した蛍光と考えられる. また, CoPI_0.05 薄膜では DBrPI 部の凝集体由来の発光が強く観測されたことから, BPPI 部から DBrPI 部の孤立単位ではなく凝集体への FRET がより効率的に起きていることが示唆される.

Fig. 5 に BPPI 薄膜の発光スペクトルと DBrPI 薄膜の光吸収スペクトルを示す. FRET 効率は, 一般にエネルギー供与体(ドナー)の発光スペクトルとエネルギー受容体(アクセプター)の光吸収スペクトルの重なり大きさに比例するとされる. BPPI 薄膜の発光スペクトルは DBrPI 薄膜の孤立単位に起因する吸収だけでなく, 凝集体に起因する吸収と大きな重なりを有している. このことから, CoPI 薄膜においては, BPPI 部から

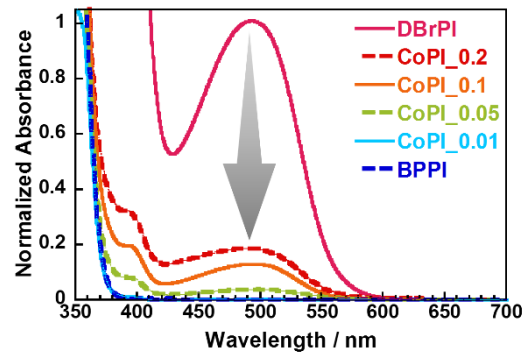


Fig. 2 Normalized UV-vis spectra of the PI and Co-PI films.

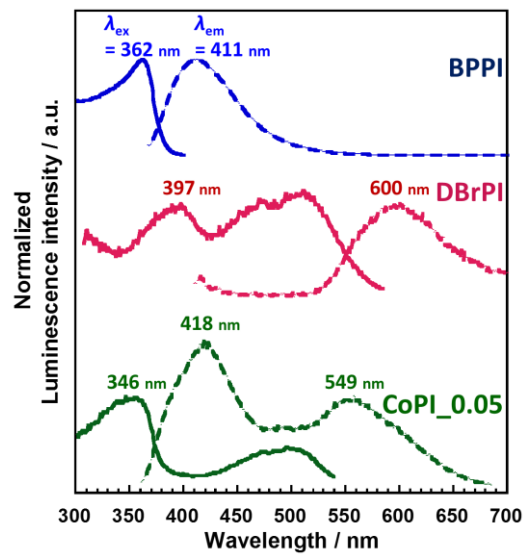


Fig. 3 Excitation / emission spectra of BPPI, DBrPI, and CoPI_0.05 films.

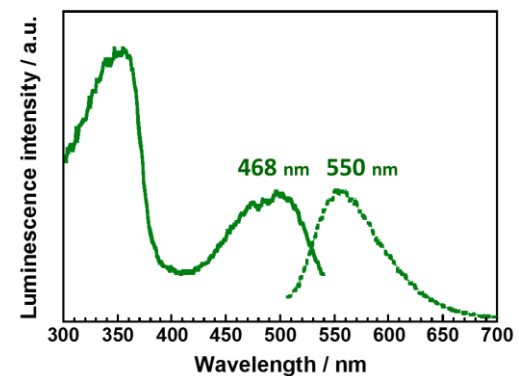


Fig. 4 Excitation / emission spectra of a CoPI_0.05 thin film.

DBrPI 部への FRET は、DBrPI 部の孤立単位ではなく凝集体に効率的に起きたと考えられる。

Fig. 6 に、異なる組成比を有する CoPI 薄膜の BPPI 部の発光波長で規格化した発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) を示す。DBrPI 部の発光強度はその組成比の増加に伴い著しく増加した。

Fig. 7 に、CoPI 薄膜の紫外線照射下における発光色を表す CIE 色度図を示す。CoPI 薄膜は DBrPI 部の分率の増加がわずかであるにもかかわらず、紫外線照射により発光色が青色から白色、黄色へと顕著な発光色変化を示した。これは BPPI 部から DBrPI 部への FRET が高効率であることに起因する。

CoPI 薄膜の FRET 効率を算出するため、蛍光寿命測定を行った。FRET 効率は (1) 式で表される。ここで、 τ_D はエネルギーアクセプター非存在下の、 τ_{DA} はエネルギーアクセプター存在下のエネルギードナーの蛍光寿命を示す。

$$E_{\text{FRET}} = 1 - \frac{\tau_{\text{DA}}}{\tau_{\text{D}}} \quad (1)$$

Fig. 8 に、BPPI 薄膜と異なる組成比を有する CoPI 薄膜の蛍光寿命減衰曲線 ($\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ / $\lambda_{em} = 415 \text{ nm}$) を示す。また、Table. 1 に Φ_{all} , Φ_{DBr} , E_{FRET} をまとめた。CoPI 薄膜は BPPI 薄膜と比較して短い蛍光寿命を示し、エネルギーアクセプターである DBrPI 部の分率増加に伴い蛍光寿命は減少した。いずれの CoPI 薄膜も高い FRET 効率を示し、特に CoPI_0.2 薄膜は 95 % と極めて高い値を示した。これは DBrPI 部の分率増加に伴い、エネルギードナー (BPPI 部) とエネルギーアクセプター (DBrPI 部) 間の距離 r が小さくなり、FRET の速度定数 ($k_{\text{FRET}} \propto r^{-6}$) が増大したためと考えられる。このことから、FRET を示す共重合 PI の利用は発光性 PI の発光色制御のための有効な手法であることが明らかとなった。また、CoPI 薄膜の DBrPI 部の発光量子収率は、DBrPI 薄膜と比較して増大した。これは、DBrPI 部の凝集体の分率が低下し、DBrPI 部間でのエネルギー移動による消光が抑制されたためと考

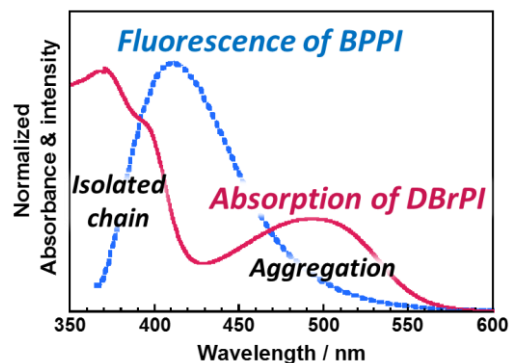


Fig. 5 Spectral overlap between the fluorescence of BPPI and absorption of DBrPI films.

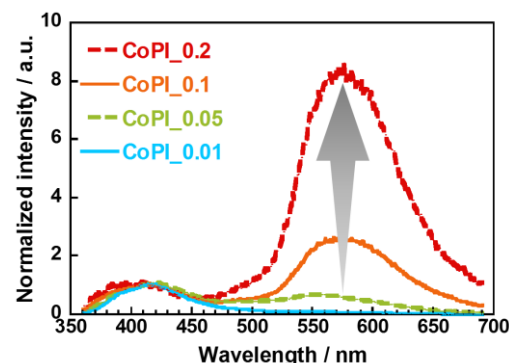


Fig. 6 Luminescence spectra of CoPIs with various Br-monomer ratios.

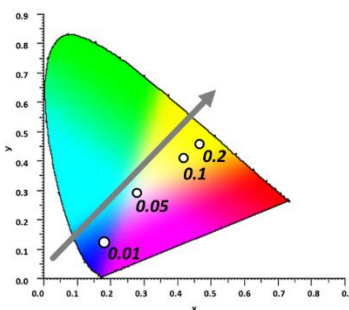


Fig. 7 CIE coordinates of luminescence colors of CoPI thin films under UV.

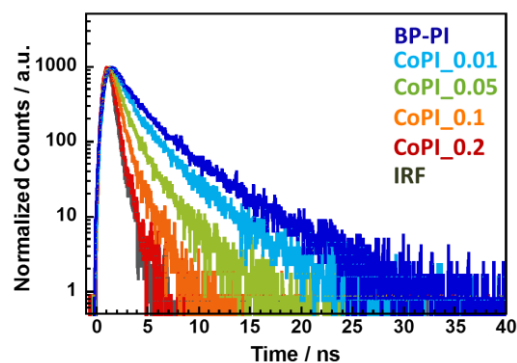


Fig. 8 Fluorescence decay curves of CoPIs with various Br-monomer ratios.

えられる。

CoPI_0.05 薄膜の室温燐光特性を調査するため、真空中での各種発光スペクトル測定を行った。Fig. 9 に DBrPI, CoPI_0.05 薄膜の大気中／真空中における燐光スペクトルと燐光減衰曲線を示す。燐光スペクトルにおいて、DBrPI, CoPI 薄膜はいずれも大気中では発光ピークを示さなかったが、真空中において 630 nm に発光を示した。この発光波長における燐光寿命測定を行ったところ、大気中／真空中ともいずれも msec 単位の長寿命発光を示したことから、630 nm の発光を DBrPI 部由来の室温燐光に帰属した。

以上のことから、CoPI 薄膜の推定される光物理過程を Fig. 10 に示す。CoPI 薄膜は、BPPI 部の光励起により、BPPI 部の励起一重項から DBrPI 部の孤立単位への効率的な FRET と DBrPI 部の効率的な ISC を経由した室温燐光を示すことが明らかとなった。

【まとめ】

蛍光性PIと室温燐光性PIの共重合PI(CoPI)薄膜の光学測定を行った。CoPI 薄膜は DBrPI 部の共重合比が 20% の CoPI_0.2 薄膜においても高い透明性を維持し、かつ効率的な FRET と ISC を経由した室温燐光を示すことが明らかとなった。CoPI 薄膜の共重合比を調整することで、紫外線照射時の発光色が青色、白色、黄色へと顕著に変化し、FRET を示す共重合PIの利用が発光性PIの発光スペクトル制御のための有効な手法であることを示した。また、凝集体の形成によって低発光量子収率を示すPI薄膜について、高い透明性を有するPIとの共重合は、高い発光量子収率を示すPI薄膜の開発につながると考えられる。

【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 (2015).
- [3] K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.(RSC)*, **3**, 39-49 (2019).

Table. 1 Photophysical properties of DBrPI and CoPIs.

	$\Phi_{All} / \%$	$\Phi_{DBr} / \%$	$E_{FRET} / \%$
DBrPI	2.1	2.1	-
CoPI_0.2	4.3	4.2	94
CoPI_0.1	4.3	4.1	82
CoPI_0.05	4.8	3.8	63
CoPI_0.01	5.9	2.3	29

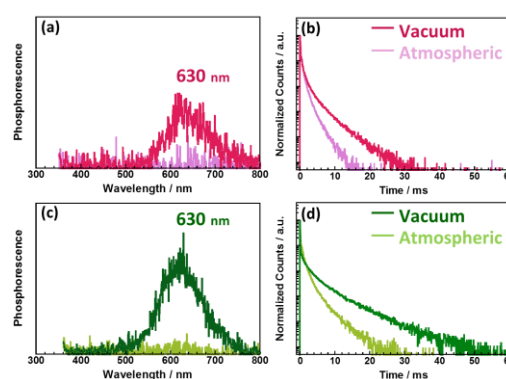


Fig. 9 Phosphorescence spectra and phosphorescence decay curves of (a,b) DBrPI, (c,d) CoPI_0.05 films.

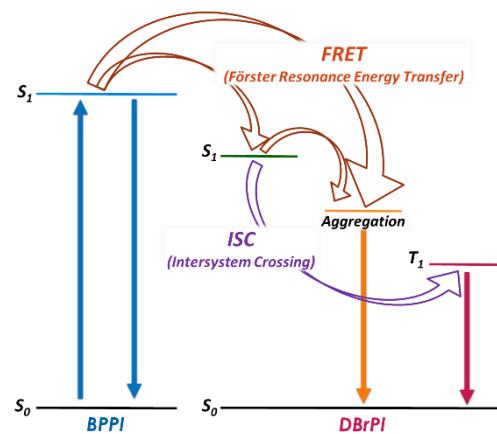


Fig. 10 Photophysical processes of CoPIs analyzed in this study.