

室温燐光性イミド化合物の超高压下における発光挙動の解析

(東工大・物質応化) ○安東 優太郎・藤原 瑛右・折田 良司・石毛 亮平・安藤 慎治

【要旨】

室温燐光性イミド化合物における局所的な分子運動がその発光特性に及ぼす影響を解明することを目的として、イミド化合物をポリメチルメタクリレート (PMMA) 母材中に低濃度で分散させた薄膜試料を調製し、超高压下 (~ 10 GPa) における発光スペクトル測定を行った。イミド化合物の燐光発光強度は加圧にともなって顕著に増大し、8 GPa では大気圧下 (0 GPa) のおよそ 25 倍の発光強度を示した。これは ① PMMA 母材中への均一分散による分子間エネルギー移動の抑制, および ② 加圧による局所的な分子運動の抑制, の 2 つの効果により励起エネルギーの無輻射失活が大幅に抑制されたためと考えられ、圧力印加を通じたイミド化合物の局所分子運動の抑制が燐光発光特性の向上に極めて有効であることを示した。

【緒言】

我々はこれまで、耐熱性や機械的特性に優れるポリイミド (PI) のさらなる高機能・高性能化の一環として、PI の電子状態の制御による「高発光性 PI」の開発を進めており [1], 近年では、酸二無水物部への臭素やヨウ素などの重ハロゲン基の導入により、重原子効果を利用した室温燐光性 PI (RTP-PI) の開発に成功している [2,3]. 固体状態での PI の光学特性は、繰り返し単位の電子状態だけでなく分子鎖の凝集状態と密接な関係にあり、RTP-PI 薄膜の燐光発光強度は圧力印加にともなって減少することを報告している [4]. この現象は、凝集状態の稠密化により分子間相互作用が増大し、分子間エネルギー移動による無輻射失活が促進されることを示唆している。そこで本研究では、RTP-PI の繰り返し単位と同じ化学構造を有し、かつ分子間相互作用がより小さいと期待される低分子イミドモデル化合物を PMMA 母材中に分散させた薄膜試料に対して超高压下における発光スペクトル測定を実施し、発光特性に対する圧力効果について検証した。

【実験】

測定に用いた低分子イミドモデル化合物 (DBr-MC, 3Br-MC) を Fig. 1 に示す。PMMA 分散薄膜は、DBr-MC および 3Br-MC を PMMA の CHCl_3 溶液中に異なる濃度 (PMMA に対して 1, 5, 10 wt%) で溶解させ、スピコート法により製膜後、 60°C で 6 h 乾燥させることで得た (DBr/, 3Br/PMMA)。超高压実験には、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (Fig. 2)。試料には一辺約 $150\ \mu\text{m}$

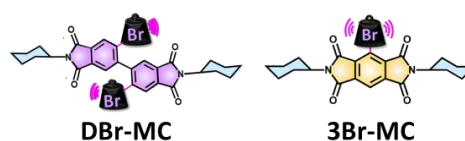


Fig.1 Chemical structures of phosphorescent imide compounds.

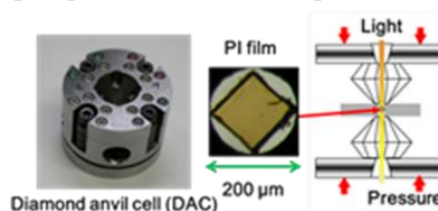


Fig.2 Schematic illustrations of diamond anvil cell (DAC).

に切断した PMMA 分散薄膜, 圧力媒体には Daphne 7474 を用いた. 試料室内の圧力は内封した Ruby 片の蛍光波長シフトから評価した[5]. Hamamatsu 製 LED 光源 ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) を光源とし, 独自の光学系を構築することにより, 薄膜試料に対し大気圧から約 10 GPa までの圧力を印加した状態における発光スペクトルを計測した.

【結果と考察】

各濃度で調製した DBr/PMMA および 3Br/PMMA 薄膜の大気圧下における UV-vis 光吸収 (実線) および発光スペクトル (点線) を Fig. 3 に示す. DBr/PMMA 薄膜ではいずれの濃度においても 300 nm に単分子に帰属される吸収ピークが観測され, 300 nm の光励起により 425, 495 nm にそれぞれ蛍光および燐光発光ピークが観測された (Fig. 3 (a)).

DBr/PMMA 薄膜の光吸収スペクトルは可視域に吸収ピークを示さず, かつ DBr-MC の CHCl_3 希薄溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) の光吸収スペクトルと一致することから, DBr-MC は PMMA 母材中において均一に分散し, 凝集体を形成していないと考えられる. 一方, 3Br/PMMA 薄膜では, 340 nm に単分子に帰属される吸収ピークが観測され, 340 nm の光励起により 475, 600 nm の蛍光および燐光発光ピークに加え, 550 nm に 3Br-MC の CHCl_3 希薄溶液では観測されない新たな発光ピークが観測された (Fig. 3 (b)). 3Br/PMMA 薄膜の光吸収スペクトルにおいては, 400~500 nm の可視域に幅広の吸収ピークが観測され, かつ分散濃度の増加にともない 550 nm の発光ピークの強度が増大することから, この発光は凝集体由来の蛍光に帰属した. したがって, 3Br-MC は PMMA 母材中に均一分散せず, 一部凝集体を形成していると推察される. これは, 3Br-MC の剛直で平面性の高い分子構造によって強い分子間 $\pi-\pi$ 相互作用によるパッキング構造を形成しやすいためと考えられる. 以上から, DBr/PMMA および 3Br/PMMA はそれぞれイミド化合物の分子構造に依存して異なる分散状態を示すことが確認された.

次に, DBr/PMMA 薄膜 (1 wt%) の超高压下における発光スペクトルおよび顕微鏡画像を Fig.4 に

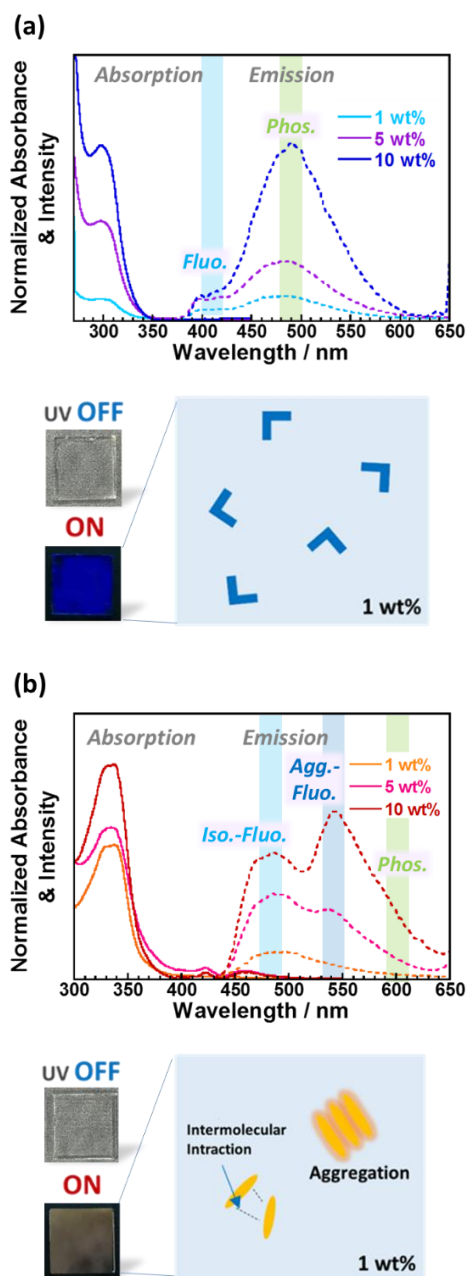


Fig.3 UV-vis absorption and photoluminescence spectra of (a) DBr/PMMA and (b) 3Br/PMMA films under ambient pressure. The dispersion condition of each imide compound (1 wt%) in PMMA matrix are schematically drawn below the spectra, respectively.

示す。DBr/PMMA 薄膜の燐光発光強度は加圧にともなって顕著に増大し、8 GPa では大気圧下 (0 GPa) の約 25 倍の発光強度を示した。これは、DBr-MC が PMMA 母材中に均一分散されることで分子間エネルギー移動が抑制され、かつ加圧により局所的な分子運動が凍結されたことで無輻射失活が大幅に減少したためと考えられる。また、8 GPa 以降の高圧域において加圧により燐光発光強度は減少した。これは 8 GPa に達すると PMMA 母材中において一部の DBr-MC 同士が分子間相互作用の作用する距離まで近接し、顕著な分子間エネルギー移動を生じたためと考えられる。5, 10 wt% の濃度で調製した DBr/PMMA 薄膜についても超高压下における発光スペクトル測定を同様に実施したところ、それぞれ 2.4, 1.8 GPa の圧力で最大の燐光発光強度を示し、分散濃度の増加にともない最大燐光強度を与える圧力は低压側へシフトした (Fig. 5)。これは高濃度の試料においては DBr-MC 分子同士がより近接しやすいためと解釈でき、高压域における燐光発光強度の減少が分子間エネルギー移動によるものとした上記の考察を支持する結果である。一方で 3Br/PMMA 薄膜 (1 wt%) の超高压下における発光スペクトルにおいては、1 GPa の低压域で最大発光強度を示し、大気圧下に比べおよそ 2 倍の増大にとどまった (Fig. 6)。これは ① 3Br-MC の局所的な分子運動性がビフェニル部位が回転可能となる DBr-MC と比べて低いため、加圧による分子運動抑制の効果が小さく、かつ ② PMMA 母材中に均一分散していないため、より多くの分子間において加圧による分子間相互作用増大の効果が表れたためと考えられる。また、DBr/PMMA 薄膜とは対照的に分子運動に敏感な燐光発光強度がほとんど増大しなかったことから、3Br/PMMA 薄膜においては三重項励起子の無輻射失活過程の寄与が大きいことが示唆された。そこで、PMMA 分散薄膜の光物理過程についてより詳細に検討するため、大気圧下における発光寿命測定

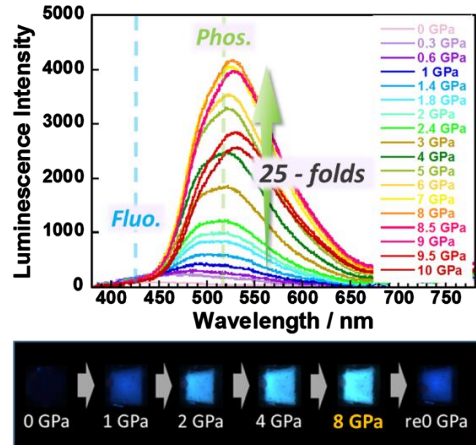


Fig.4 Photoluminescence spectra and optical images of a DBr/PMMA film (1 wt%) at elevated pressure.

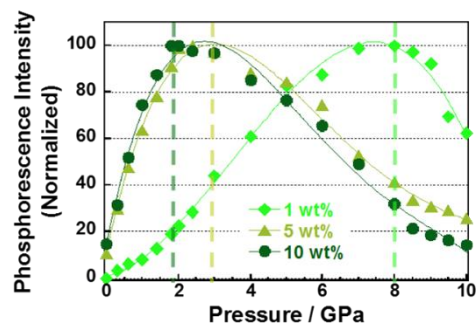


Fig.5 Variation in phosphorescence intensity of each DBr/PMMA films prepared at different concentration by applying pressure.

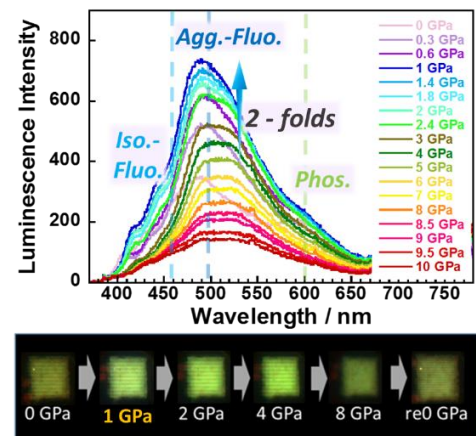


Fig.6 Photoluminescence spectra and optical images of a 3Br/PMMA film (1 wt%) at elevated pressure.

を実施した. DBr/PMMA および 3Br/PMMA 薄膜においてそれぞれ 425, 475 nm に観測される蛍光発光の強度減衰曲線を Fig. 7 に示す. 減衰曲線の解析から 3Br/PMMA 薄膜ではおよそ 2 ms の長寿命蛍光が観測されたことから, 三重項励起状態を経由した遅延蛍光が生じていると考えられる. また, 3Br/PMMA 薄膜のみが発光スペクトルに励起光強度依存性を示し, 蛍光 (I_F) および燐光 (I_P) 発光強度の間には $I_F \propto I_P^2$ の関係が成立したことから (Fig. 8), 三重項—三重項消滅によるアップコンバージョン発光 (TTA-UC) が生じていると結論づけた [6]. これは, 3Br-MC が形成する稠密な凝集体部位において三重項励起子が安定化され, 三重項励起子の寿命や拡散長の増大により三重項同士の衝突確率が高くなったためと考えられる. TTA-UC は燐光発光と競合する光物理過程であるため (Fig. 9), 3Br/PMMA 薄膜の加圧による燐光発光強度の増大を妨げる一因にもなり, Fig. 6 の結果を支持する.

【まとめ】

二種の室温燐光性低分子イミドモデル化合物を PMMA 母材中に分散させた薄膜試料の発光特性に対する圧力効果を, 超高压下における発光スペクトル測定に基づき検討した. DBr/PMMA 薄膜では DBr-MC の均一分散および加圧による局所分子運動抑制の効果により燐光発光強度が顕著に増大したが, 一方で 3Br/PMMA 薄膜では燐光発光強度の増大は観測されず, 凝集体の形成に起因した分子間エネルギー移動や TTA-UC が競合するためと結論づけた. 以上より, RTP-PI やイミド化合物の燐光特性の向上には凝集体形成の抑制がもっとも効果的であることが示され, 分子鎖内への回転部位の導入や繰り返し単位の平面性の低減などによる高次構造の制御に基づいた分子設計が発光特性向上に有効であると考えられる.

【参考文献】

[1] J. Wakita, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212, (2009). [2] K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301, (2016). [3] K. Kanosue, *et al.*, *Mater. Chem. Front. (RSC)*, **3**, 34-49, (2019). [4] 安東優太郎ら, *高分子学会予稿集*, **68**, 2M09, (2018). [5] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377, (1973). [6] S. Kuno, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 15989-15995, (2015).

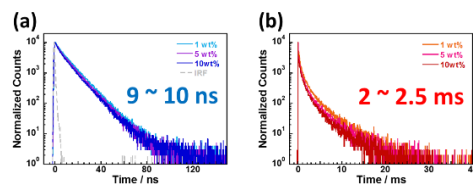


Fig.7 Fluorescence decay curves of (a) DBr/PMMA ($\lambda_{ex} = 320 / \lambda_{em} = 430$ nm) and (b) 3Br/PMMA ($\lambda_{ex} = 340 / \lambda_{em} = 470$ nm) films.

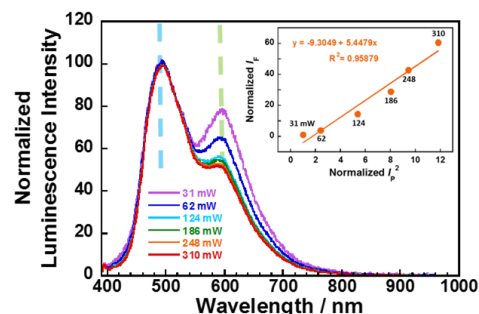


Fig.8 Excitation intensity dependence of photoluminescence spectra of a 3Br/PMMA (1 wt%) film. (Insert: the correlation between fluorescence (I_F) and phosphorescence (I_P) intensity)

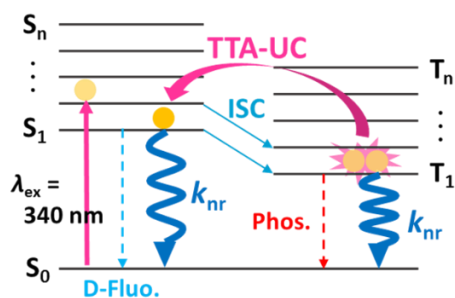


Fig.9 Photophysical process in a 3Br/PMMA film.