# SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

Technical magazine of Electron Microscope and Analytical Instruments.

研究報文

# 燐光発光性ポリイミドの低温・真空下における発光特性評価

Analysis of Luminescence Properties of Phosphorescent Polyimides under Low Temperature and Vacuum Conditions



東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻 博士課程 (博士(工学) H29年3月取得見込み)

鹿末 健太



東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授 (工学博士)

安藤 慎治

# . はじめに

ポリイミド (PI) は、剛直な化学構造と分子間の相互作用に起因する稠密な凝集状態や特異な高次構造を形成することから、高 い耐熱性や耐寒性、優れた機械特性、長期の耐光・耐放射線性を有するスーパー・エンプラとして、半導体産業や航空宇宙産業 などで幅広く応用されている<sup>1)</sup>。近年、高分子薄膜が紫外線を吸収して可視光を発光する「波長変換特性」が注目を集めており、 波長変換膜 (ダウンコンバータ) への応用が期待されている<sup>2-4)</sup>。ダウンコンバータは、市販のシリコン系太陽電池などの最表面に 設置することで、分光感度の低い紫外線を感度の高い可視光に変換できるため、素子全体の光電変換効率を向上させることがで きる。発光性 PI がこの波長変換用途として実用化できれば、高い耐久性を有する高効率の太陽電池の実用化が期待できる。

ダウンコンバータに求められる主要な発光特性として、可視域における高い透明性、高い発光量子効率、そして大きなストーク スシフト (Stokes shift) が挙げられる。ストークスシフトとは、光吸収波長と発光波長のエネルギー差であり、この値が大きいほ ど紫外線を長波長の可視光線や近赤外線に変換する効率が高くなる。最近われわれは、これらの特性を満たす新規 PI 薄膜の開 発を行うため、「室温での燐光発光」(以降、室温燐光と呼ぶ) に着目し、研究を行っている。われわれがこれまでに開発してき た"高蛍光性 PI 薄膜"は、蛍光のストークスシフトが相対的に小さいため、無色透明な薄膜では可視短波長域の紫~青色発光し か示さず、また長波長側の緑~赤色発光を示す薄膜については黄色や赤色の着色が避けられなかった(図1)<sup>5,6</sup>。一方、燐光は蛍 光と異なり項間交差を経由したエネルギー準位の低い励起三重項状態からの発光であるため、一般にストークスシフトの大きな発 光が得られる。従来、有機化合物の燐光は、重金属や希土類錯体を含む化合物における重原子効果を利用した系や、高結晶性マ トリックス中や液体窒素温度(77 K)条件下など、分子運動が凍結あるいは抑制された環境でしか観測されないと考えられてきた が、近年、臭素やヨウ素などの重ハロゲン基を有する有機カルボニル化合物が室温付近において燐光発光を示すことが報告されて いる<sup>7</sup>。最近われわれは、酸二無水物部に臭素またはヨウ素を有する低分子イミド化合物や半芳香族 PI が、ストークスシフトの極 めて大きな (≒ 10,000 cm<sup>-1</sup>) 室温燐光を示すことを明らかにした<sup>80</sup>。今後、室温燐光を用いた太陽電池用ダウンコンバータへの応 用に適した PI 材料開発を行うためには、実用化を視野に入れた様々な環境下での燐光特性の評価が必要である。特に、燐光特性 は測定温度および測定環境下における酸素濃度に強く依存することが知られているため、温度可変および脱酸素条件下での発光測 定による燐光特性の解析が極めて重要である。

そこで本稿では、われわれがこれまでに開発した燐光性低分子イミド化合物(粉末)および基板上に製膜した PI 薄膜について、 低温および真空下における発光スペクトル測定を行った結果を紹介する。



図1 高蛍光性ポリイミド (PI)の分子構造、PI 薄膜の光吸収・蛍光発光スペクトル、および PI 薄膜の外見 (UV 未照射)と蛍光色 (UV 照射下)

## 2. 温度可変・真空条件下における発光測定

試料の発光スペクトル測定には, F-7100 蛍光分光光度計((株)日立ハイテクサイエンス)を用いた。温度可変発光スペクトルは, 蛍光用固体サンプルホルダー((株)ユニソク,CS-KF-H07-42)を装着した小型温度可変ユニット((株)ユニソク,CoolSpek UV USP-203-B)をF-7100の試料室内に取り付けて測定した(図2a)。試料と試料室の冷却には液体窒素を用い,窒素ガスが試料室 の周囲を循環することにより試料が液体窒素に浸漬することなく冷却される。測定温度域は-175~100℃であり,試料室内およ び石英窓の内外の結露を防ぐため,試料室内部は窒素置換され,また外部は装置内蔵のヒーターにより加熱される設計となってい る。一方,真空下における発光スペクトルは,研究室仕様の真空チャンバー(赤田工業(株)製)をF-7100の試料室に取り付け(図 2b),真空ポンプ(PFEIFFER社,XtraDry 150-2)によりチャンバー内を1時間,脱気した後に測定を行った。



(D) 呉王未什「にゐりる光ルスペンドル測定表直(女膝切九主は惊, 小山」

### 3. 燐光性イミド化合物およびPIの室温・大気圧下における発光特性

固体状態における燐光性イミド化合物(粉末)および燐光性ポリイミド(PI)薄膜の室温・大気圧下における発光スペクトルを図 3 に示す。イミド化合物で330 nm, PI薄膜で315 nmの光励起により,それぞれ510~530 nmにストークスシフトの極めて大 きな(ν>10,000 cm<sup>-1</sup>)緑色の室温燐光が観測された。また、イミド化合物では450 nm付近,PI薄膜では400 nm付近にそれ ぞれ蛍光由来の発光ピークが観測された。イミド化合物の蛍光と室温燐光のピーク位置は、PI薄膜と比較するとともに長波長シフ トしている。これはイミド化合物の微結晶において分子が高密度に充填されており、強い分子間相互作用に起因して励起状態の安 定化が生じるためと考えられる。イミド化合物とPI薄膜の発光量子収率(Φ)はいずれも約2%と見積もられた。一般に室温・大 気圧下では、固体(結晶)状態であっても励起三重項状態の長い寿命の間に局所的な分子運動による無輻射失活や酸素分子への エネルギー移動が生じるため、高効率の燐光を得ることは難しい。しかし今後、高効率の燐光性 PI薄膜開発に向けた分子設計 指針を獲得するためには、分子運動や酸素が燐光特性に与える影響を詳細に調査することが重要である。



図3 燐光性イミド化合物(粉末)とPI薄膜のUV未照射時および照射時における外見,および室温・大気圧下における発光スペクトル

#### 4。 燐光性イミド化合物およびPIの温度可変発光スペクトル測定

有機化合物や高分子物質の局所的な分子運動は温度により大きく変化することから,発光スペクトルを温度可変(高温~低温) で測定することにより,分子運動が燐光特性に与える影響を調査することができる。室温燐光性イミド化合物(粉末)および基板 上に製膜した PI 薄膜の温度可変発光スペクトルを図4に示す。試料温度を+100℃から-175℃まで冷却しながら25℃ごとにスペ クトルを測定した。100℃では,活発な分子運動による無輻射失活により,燐光はほとんど観測されなかった。一方,低温下では いずれの試料においても分子運動の抑制により燐光強度が顕著に増大し,-175℃における燐光強度は,室温下に比べてイミド化合 物で約26倍,PI薄膜では約46倍に増大し,液体窒素温度におけるPI薄膜の発光量子収率は76%と極めて高い値を示した。 -175℃付近ではいずれの試料においても分子運動はほぼ凍結していると考えられるため,冷却による燐光強度の増大幅は,室温 における局所的な分子運動性を間接的に反映していると言える。イミド化合物は,精製時の結晶化により三次元的な秩序構造を有 する結晶相として存在し,分子の局所運動は室温下でもかなり抑制されていると考えられるが,PI薄膜は非晶相を形成し,かつPI 分子鎖が複雑に絡み合って自由体積を増大させることから,室温下における分子鎖の局所の運動性は相対的に高いと考えられる。 これが PI薄膜において,冷却による燐光強度の増大幅が相対的に大きいことの原因と考えられる。また,いずれの試料において も燐光のピーク位置は室温下における510~530 nm 付近から,-175℃では500 nm 付近に短波長シフトした。これは分子運動 が低温下で強く抑制され,励起状態での構造緩和によるエネルギー安定化(内部転換)の確率が低下したためと考えられる。一方, 400~450 nm に観測される蛍光は低温下でも顕著な強度増大を示さず,分子運動性には敏感ではない。これは励起一重項状態 からの蛍光発光の寿命が極めて短いことに由来する。



図4 燐光性イミド化合物(粉末,微結晶)と非晶質 PI 薄膜の分子鎖凝集状態の模式図と温度可変発光スペクトル

#### 5. 燐光性PI薄膜の真空条件下における発光特性

燐光は一般に基底状態で三重項状態をとる酸素分子によって強く消光される。そこで、酸素分子が PI 薄膜の燐光特性に与える 影響を調査するため、真空下における発光スペクトル測定を行った。燐光性 PI 薄膜の室温・大気圧下および真空下において測定し た発光スペクトルを図 5 に示す。大気圧下において 520 nm 付近に観測された室温燐光は、真空下でその強度が約 2 倍に増大した。 これは大気圧下での燐光の発光効率が、PI 薄膜表面および内部に存在する酸素分子へのエネルギー移動により抑制されていたこ とを示している。一方、400 nm 付近に観測された蛍光は、酸素分子へのエネルギー移動を生じないため、真空下においても強度 は変化しなかった。



図5 燐光発光性 PI 薄膜の大気圧下及び真空条件下における発光スペクトル 燐光の強度のみが大きく増加している

一般に、燐光はマイクロ秒やミリ秒などの長い発光寿命を示すことが知られている。そこで、酸素分子が PI 薄膜の燐光寿命 に与える影響を調査するため、真空下における燐光スペクトル測定および燐光短寿命測定を行った。燐光スペクトルの測定は、 F-7100 に内蔵された燐光モードを用いて行った。燐光モードは、光源からの連続波光を 40 Hz の周波数を有する光学チョッパー を用いてパルス幅が約 2 ms の擬似パルス光に変換し、これを試料に照射した後、励起光がカットされると同時に検出器にて約 1 ms の遅延時間を設け、蛍光が消光した後の燐光などの発光成分のみをスペクトルとして検出する測定手法である (図 6)。燐光短 寿命測定も F-7100 に内蔵された燐光の時間変化測定から行った。燐光短寿命モードでは、検出器側で蛍光消光のための遅延時 間約 1 ms 後の約 23 ms データ取得し、20 ms 間の燐光の減衰を測定する。励起/発光波長をそれぞれ 315, 515 nm に設定し、 0 ~ 20 ms までの燐光寿命を測定した。PI 薄膜の室温・大気圧下および室温・真空下で測定した燐光スペクトルを図7に示す。大 気圧下では、3次元燐光スペクトルには明確なピークは観測されず、315 nm の光励起によっても発光ピークは観測されなかった。 一方、真空下では、315 nm の光励起により 500 ~ 600 nm に明確な燐光ピークが観測された。PI 薄膜の室温・大気圧下および 真空下における燐光短寿命測定の結果を図 8 に示す。大気圧下では、ミリ秒の時間スケールを有する発光寿命成分はほぼ観測さ れなかったが、真空下では、約 20 ms で減衰する燐光に特徴的な減衰挙動が観測された。酸素雰囲気が PI 薄膜の燐光寿命を大 きく低下させることからも、今回開発した発光性 PI が室温燐光性 PI であることが確認された。



図6 燐光モードにおける測定タイミングチャート



図7 燐光発光性 PI 薄膜の大気圧下および真空条件下における3次元燐光スペクトル 内部のスペクトルは励起波長を固定 (315 nm) した場合



図8 燐光発光性 PI 薄膜の大気圧下および真空条件下における燐光短寿命測定の結果

#### 0. まとめと将来展望

本稿では、室温燐光性のイミド化合物とポリイミド(PI)の発光特性の特徴を解明するため、温度可変および真空下での励起・ 発光スペクトルの測定と解析の結果を紹介した。温度可変発光スペクトル測定では、イミド化合物(粉末)とPI薄膜の立体構造・ 秩序構造の違いに起因する室温下での分子運動性の違いが、これらの燐光特性に及ぼす影響を明らかにすることができた。PI薄 膜の真空下における発光スペクトル測定では、PI薄膜の表面付近および内部に含まれる酸素分子が燐光を消光することを明らかに した。燐光性 PI薄膜は、温度や酸素濃度に敏感に反応して発光特性が変化することから、波長変換膜(ダウンコンバータ)のみ ならず、温度や酸素センシングへの応用も可能である。また、同時に耐熱耐寒性・耐光性・耐環境性が高く、かつ低温および真空 下において高い発光強度を示すことから、宇宙空間で利用可能なダウンコンバータへの応用も期待される。今後、各種センシング 材や宇宙空間での応用を視野に入れた、波長変換効率と耐候性・耐光性の向上などを合わせて行っていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 横田力男, 安藤慎治, 上田充, 柿本雅明, 古知政勝, 竹市力, 長谷川匡俊 編, "新訂 最新ポリイミド 基礎と応用 -", 日本ポリイミド・ 芳香族系高分子研究会編, 株式会社 NTS, (2010).
- 2) J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, Macromolecules, 43, 3594 (2010).
- 3) K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, Macromolecules, 48, 1777 (2015).
- 4) K. Kanosue, R. Augulis, D. Peckus, R. Karpicz, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, V. Gulbinas, S. Ando, *Macromolecules*, **49**, **1848** (2016).
- 5) J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano, S. Ando, J. Chem. Phys. B, 113, 15212 (2009).
- 6) K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, Macromolecules, 45, 4764 (2012).
- 7) S. Mukherjee, P. Thilagar, Chem. Commun. 51, 10988 (2015).
- 8) K. Kanosue, S. Ando, ACS Macro Letters, 5, 1301 (2016).