

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子状態・凝集状態制御を基盤とした大きなストークスシフトを示す高透明性発光ポリイミド材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	鹿末健太
Author(English)	kenta kanosue
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10438号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,腰原 伸也,植草 秀裕,小西 玄一,河合 明雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10438号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	鹿末 健太	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	安藤 慎治	教授	小西 玄一	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授		
		植草 秀裕	准教授		
		河合 明雄	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「電子状態・凝集状態制御を基盤とした大きなストークスシフトを示す高透明性発光ポリイミド材料の開発」と題して、以下の6章から構成されている。ポリイミド (PI) に新たな光機能性として蛍光特性を付与した蛍光性 PI は、太陽電池や作物栽培などに利用可能なダウンコンバータへの応用が期待されている。しかし、ダウンコンバータに望まれる特性である『可視域における高い光透過性と大きな Stokes shift の発光特性を同時に達成する PI』はこれまでに得られておらず、現状の材料では実用化は困難である。そこで本論文では、これらを同時に達成する革新的な解決策として 1) 励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT)、2) 重ハロゲン基導入に基づく室温燐光に着目し、新規 PI の分子設計・開発を行っている。

第1章「序論」では、固体高分子材料の発光特性が分子鎖の一次構造のみならず、凝集状態にも強く依存することを示すとともに、PI の発光特性に関するこれまでの研究について概説し、本論文の目的と意義を示している。

第2章「2つの水酸基及び分子内水素結合を有するフタルイミド化合物の蛍光特性」では、水酸基 (OH 基) の導入とそれに伴う分子内水素結合の形成がイミド化合物の蛍光特性に及ぼす影響を考察するために、2つの OH 基を有するイミドモデル化合物 (DHNHPI) を合成し、蛍光特性の解明を行っている。DHNHPI は、分子内水素結合に由来する $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の大きな振動子強度 ($f = 0.1498$) のため、 $CHCl_3$ 溶液中では高いモル吸光係数 ($\epsilon = 5091 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) と蛍光量子収率 ($\Phi = 0.507$) を示すことが明らかにされている。また DHNHPI は、DBU (有機塩基) を用いた塩基性条件下では、OH 基の脱プロトン化により生成した anion 体由来する強い可視吸収 ($\lambda_{\text{abs}} \approx 440 \text{ nm}$) 及び緑色蛍光 ($\lambda_{\text{em}} \approx 520 \text{ nm}$) を示すことが明らかにされている。

第3章「励起状態分子内プロトン移動に基づく大きなストークスシフトを示す高蛍光性ポリイミド」では、可視域での光透過性を向上させ、ESIPT を利用した長波長蛍光を示す PI 薄膜を開発するために、OH 基を1つ導入したピロメリット酸二無水物を新たに合成し、立体障害の異なる脂環式ジアミンと組み合わせて得られる新規半芳香族 PI 群の蛍光特性の解明を行っている。ジアミン部に立体障害を持たない PI 薄膜 (3H-DC) は、Stokes shift の極めて大きな ESIPT 蛍光 ($\nu = 10,448 \text{ cm}^{-1}$) を示すものの、分子鎖の密なパッキングにより形成される「凝集体」に由来する可視吸収により黄色着色を呈すのに対し、ジアミン部に立体障害としてトリフルオロメチル基を有する 3H-6F 薄膜は、立体障害による凝集体形成の抑制に起因する可視域における高い光透過性を示し、かつ Stokes shift の極めて大きな ESIPT 蛍光 ($\nu = 10,316 \text{ cm}^{-1}$) を示すことを明らかにしている。

第4章「酸二無水物部に重ハロゲン基を有するイミド化合物及びポリイミドの発光特性」では、酸二無水物部への重ハロゲン基の導入が PI の発光特性に及ぼす影響を考察することを目的として、臭素またはヨウ素を導入したピロメリット酸二無水物を新たに合成し、脂環式ジアミンと組み合わせて得られる新規半芳香族 PI (3Br-PI, 3I-PI) の発光特性の評価を行っている。3Br-PI, 3I-PI 薄膜は Stokes shift の極めて大きな室温燐光 ($\nu > 9,900 \text{ cm}^{-1}$) を示すものの、凝集体由来の可視吸収を有するため、濃い黄色着色を呈することが明らかにされている。また PI 薄膜の室温燐光は、真空中において大気中にくらべて長い発光寿命を示すことから、薄膜表面及び内部に存在する酸素に強く依存することを明らかにしている。

第5章「酸二無水物部の立体効果に基づく高透明性を示す室温燐光性ポリイミド」では、可視域における高い透明性を有する室温燐光性 PI 薄膜を得るために、内部回転可能な立体効果を有するビフェニルテトラカルボン酸二無水物部に臭素を導入した半芳香族 PI (DBr-PI) の薄膜の発光特性の評価を行っている。DBr-PI 薄膜は、臭素の立体障害に起因するビフェニル部の二面角の広角化により、凝集体形成が抑制され、可視域における高い光透過性を示し、かつ Stokes shift が極めて大きく、発光寿命の長い室温燐光 ($\nu = 12,215 \text{ cm}^{-1}$, $\tau = 0.2 \text{ ms}$) を示すことを明らかにしている。さらに、DBr-PI 薄膜の燐光特性は、分子鎖の運動性及び酸素に強く影響を受け、低温下及び真空中で燐光強度が大きく増大することを明らかにしている。

第6章「総括」では、本研究において得られた成果を総括するとともに、今後の展望を述べている。以上を要するに、本論文は PI 薄膜の発光特性制御に関する成果を報告しており、工学上並びに工業上貢献するところが大きい。よって博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。