

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミド薄膜およびイミド化合物分散薄膜の紫外光誘起遅延発光現象の解明
Title(English)	
著者(和文)	土井真里奈
Author(English)	Marina Doi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第320号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,大塚 英幸,穴戸 厚,戸木田 雅利,古屋 秀峰,石毛 亮平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第320号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

ポリイミド薄膜およびイミド化合物分散薄膜の紫外光誘起遅延発光現象の解明

土井 真里奈 (指導教員 安藤 慎治 教授)

【緒言】

有機化合物は蛍光 (FL) と燐光 (PH) の 2 種類の発光を示すが, そのうち燐光は, 長波長域に長寿命の発光を示すことから, バイオイメージングや波長変換膜への応用が期待されている. しかし, 燐光を示す三重項励起状態 (T_1) は熱や酸素によって容易に消光されることから, 室温や大気中において燐光を観測することは困難である. 近年, 有機発光体に紫外 (UV) 光を連続照射することで発現する, UV 光照射誘起遅延発光 (Prolonged irradiation-induced delayed luminescence: PIDL) が報告されている. PIDL は室温大気中において長波長域に長寿命の発光を示すことから注目されているが, その詳細な機構は未だ不明である. そこで本論文では, PIDL の発現機構を明らかにするとともに, 発光体の化学構造や周囲環境 (母材の種類, 酸素濃度など) が PIDL 特性に与える影響を調査することを目的とした. さらに, ポリイミド (PI) の主鎖に発光体を導入し, PIDL を示す PI の開発を目指した.

【第2章 実験】

本章では, 用いた合成法と測定法をまとめた. 特に, UV 光照射中の発光特性変化を測定するために自作した光学測定系について詳述した.

【第3章 紫外光照射誘起遅延発光の PMMA 分散膜における光物理過程の解明】

本章では, 3 種の蛍光性イミド化合物 (IC) をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散した薄膜を用いて, PIDL の発現機構を解明するとともに, 周囲環境が PIDL 特性に与える影響を調査した.

3 種の IC の PMMA 分散膜に対して UV 光の連続照射下における発光スペクトルを測定した結果, いずれの分散膜も, UV 光照射開始数分は青色蛍光のみを示したが, その後長波長域に PIDL を示すことが見出された (Fig. 1). 蛍光と PIDL スペクトルの面積の時間変化より, PIDL を示すまでに数分の誘導時間 (t_{ID}) を要し, また t_{ID} は薄膜周囲大気酸素濃度に線形的に相関することが明らかとなった. また, PIDL スペクトルと真空下で観測される燐光スペクトルの比較より, PIDL は T_1 状態からの燐光に帰属された. このことから, PIDL の発現機構を以下のように提案した (Fig. 2). UV 光照射開始時, 分散膜はいずれも青色蛍光のみを示し, 燐光は基底状態酸素 (3O_2) へエネルギー移動を生じる (酸素消光) ことで観測されない. このとき, エネルギーを受け取った 3O_2 は一重項励起状態へと励起される (1O_2). UV 光照射を継続すると薄膜中の 3O_2 濃度が酸素消光を介して徐々に減少し, 酸素消光が生じなくなる. その結果, 一定の誘導時間後に燐光過程が酸素消光過程に比

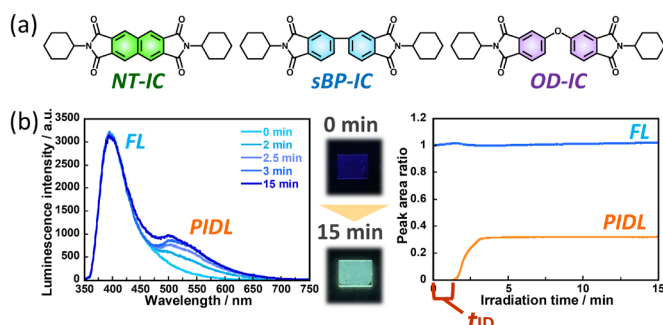


Fig. 1 (a) Chemical structures of ICs. (b) Variations of emission spectra during UV irradiation, photos, and (b) time evolution of FL and PIDL area ratio for sBP-IC.

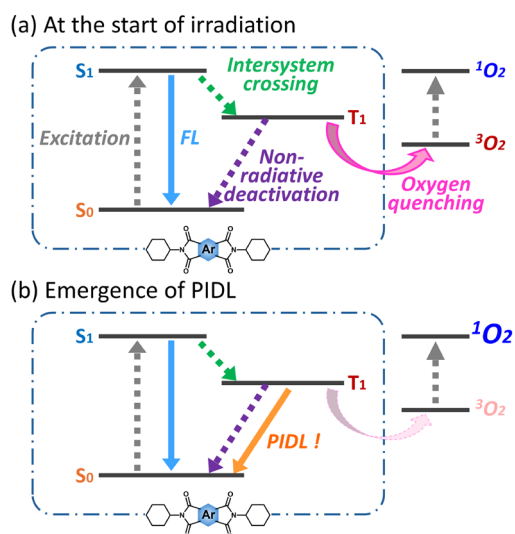


Fig. 2 Photophysical mechanism of PIDL (a) at the start of UV irradiation and (b) after emergence of PIDL.

して優位となり、燐光 (PIDL) が観測される。PIDL の発現機構は、 $^1\text{O}_2$ 検出剤を用いた測定により、UV 光照射中に $^1\text{O}_2$ の生成が確認されたこと、光物理過程に基づいた数値シミュレーションにおいて、PIDL の発現を再現できることから、その妥当性が支持された。また、母材をポリスチレンおよびシクロオレフィンポリマーに変更した場合、酸素透過性が高いために $^3\text{O}_2$ が膜外から常に過剰に供給されるため、酸素消光を介して $^3\text{O}_2$ を十分に低減できず、PIDL を示さないことが見出された。

【第4章 エーテルおよびチオエーテル含有イミド化合物の紫外光照射誘起遅延発光】

PIDL は T_1 状態からの燐光に帰属されることから、燐光を増強する手法として一般に用いられる戦略は、PIDL 特性を向上することが期待できる。本章では、エーテル結合、チオエーテル結合、フラン骨格、チオフエン骨格を有する4種の IC (Fig. 3) の PMMA 分散膜の PIDL 特性を比較し、硫黄原子の重原子効果と剛直骨格による分子運動の抑制が PIDL 特性に与える影響を明らかにした。

いずれの分散膜も、UV 光の連続照射により、一定の誘導時間後に PIDL を示した (Fig. 3)。硫黄含有 IC は、酸素含有 IC と比較して短い誘導時間で強い PIDL を示した。これは、硫黄の重原子効果により項間交差と燐光過程が促進され、三重項励起子が多く生成したためと考えられる。一方、剛直な 5 員環構造を有する IC は、屈曲・回転可能なエーテル結合を有する IC と比較して、分子運動や構造のひずみが抑制されることで、分子運動による熱失活は抑制されたものの、燐光速度定数が低下することが見出された。4 種の IC のうち、チオフエンを有する IC (BS-IC) は、最も短い誘導時間で最も強い PIDL を示し、硫黄の重原子効果と剛直構造による分子運動の抑制効果が示された。

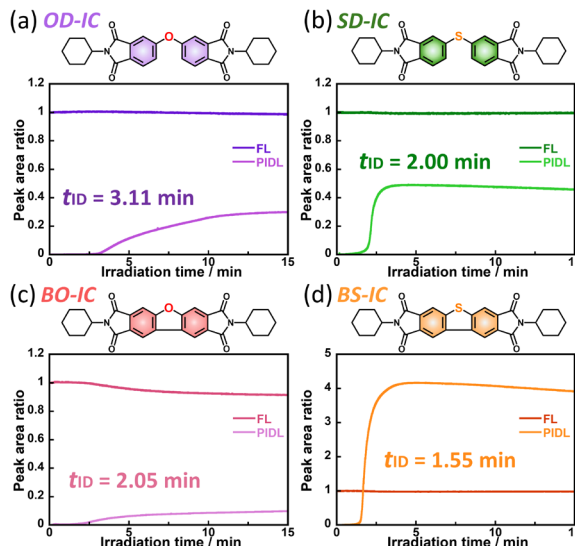


Fig. 3 Chemical structures and time evolution of FL and PIDL area ratios for (a) OD-IC, (b) SD-IC, (c) BO-IC, and (d) BS-IC.

【第5章 発光性ポリイミドを用いた紫外光照射誘起遅延発光の発現と光物理過程の解析】

低分子発光体を高分子中に分散した系は、加工性、耐熱性が低いこと、相分離や凝集体形成により発光強度が低下し、長期安定性に乏しいことなどの課題を有する。このため、高分子鎖中に発光体を導入し、単一成分子にて PIDL を発現することが求められる。本章では、3 種の発光性酸二無水物、4 種の非発光性酸二無水物を用いて 8 種の PI を合成し、長時間の UV 光照射下における発光スペクトル変化の解析を行った。

エーテル結合含有酸二無水物 (OD) を有する PI の検討により、ホモ PI (O-PI) では発光部の濃度が高いために発光部間の励起エネルギー移動が生じ、燐光が消光されることが明らかとなり、強い燐光と PIDL を得るには、非発光性部 (6F) と共重合する (O6-PI) ことで発光部の濃度を低減する必要があると見出された (Fig. 4)。チオフエン含有酸二無水物 (BS) を発光部として用いた 4 種の共重合 PI では、2 種は真

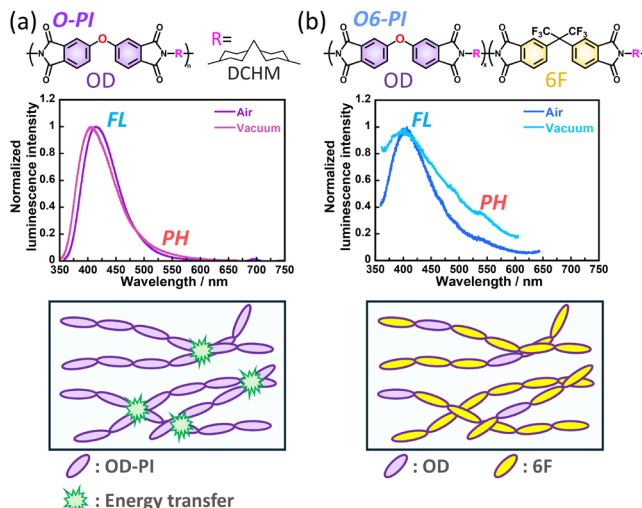


Fig. 4 Emission spectra in air and under vacuum and schematic illustration of PIs for (a) O-PI and (b) O6-PI.

見出された (Fig. 4)。チオフエン含有酸二無水物 (BS) を発光部として用いた 4 種の共重合 PI では、2 種は真

空下で強い燐光を、1種は大気中で室温燐光を示した。これらの高い燐光特性は、硫黄の重原子効果と5員環構造の剛直さに起因する。UV光の連続照射下において、2種のチオフェン含有PI (S6-PI, SH-PI) は単体ではPIDLを示さなかったものの、酸素バリア膜で表面を覆うことで、PIで初めてPIDLを示した (Fig. 5)。この結果から、PIは酸素透過性が高く、単体では酸素消光を介して膜中の $^3\text{O}_2$ を十分に低減できなかつたことが示唆された。2種のPIのPIDL特性の比較により、非発光部 (6F, HB) の構造に起因してPI膜全体の酸素透過性と分子運動性が変化し、それに伴って異なる誘導時間で異なる強度のPIDLを示すことが明らかとなった。

【総括】

本論文では、UV光照射中の発光スペクトル変化に基づき、PIDLの発現機構を明らかにした(3章)。また得られた結果から、短い誘導時間で強いPIDLを示すICおよびPIの分子設計指針として以下の条件が必要であることを明らかにした。(1) IC: 重原子の導入による項間交差と燐光の促進、剛直な骨格構造による分子運動の抑制、酸素透過性の低い高分子母材の選択(3-4章)、(2) PI: (1)の条件を持たず発光部と非発光部との共重合、剛直な主鎖構造による分子運動と酸素透過性の抑制、かさ高い置換基または脂環構造による分子間励起エネルギー移動の阻害(5章)。

【報文目録】

1. [Marina DOI](#), Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO, “Long-Lived Luminescence Emitted from Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrices after Continuous Ultraviolet Irradiation and its Relation to Oxygen Quenching”, *ChemPhotoChem*, **2023**, 7, e202200310.
2. [Marina DOI](#), Haonan LIU, Shinji ANDO, “Prolonged Irradiation-Induced Delayed Luminescence of PMMA-Dispersed Imide Compounds Containing Ether- and Thioether- Bridged Cores”, *Materials Chemistry Frontiers*, **2025**. DOI: 10.1039/D4QM00871E.
3. [Marina DOI](#), Haonan LIU, Shinji ANDO, “Photophysical Analysis of Prolonged UV Irradiation-Induced Delayed Luminescence of Semi-Aromatic Polyimides and Its Relation to Oxygen Permeability”, *Polymer (Under review)*

【講演目録】

[Marina DOI](#), Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO. “Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrix and Its Relation to Oxygen Quenching”, *STEP112–Polyimides & High Performance Materials*, Montpellier, France, (2023). 他, 計 20 件.

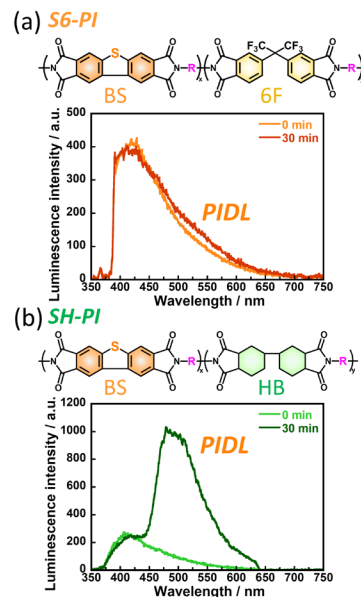


Fig. 5 Emission spectra at 0, 30 min during continuous UV irradiation for (a) S6-PI and (b) SH-PI.