

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	土井 真里奈		審査員主査： Chief Examiner	安藤 慎治	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、発光性の色素分子および高分子への紫外 (UV) 光連続照射によって発現する「紫外光照射誘起遅延発光 (Prolonged irradiation-induced delayed luminescence: PIDL)」現象の光物理過程を解明するとともに、PIDLを示す低分子イミド化合物 (IC) およびポリイミド (PI) の設計指針を確立することを目的として、以下の検討を行った。

第1章「序論」では、有機化合物の光物理過程の基礎について概説し、燐光発光およびPIDLに関する既往の研究例をまとめるとともに、本論文の目的と意義を記述した。

第2章「実験」では、本論文で用いた合成法と測定法をまとめ、特にPIDL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」では、3種の蛍光性ICと2種の燐光性ICを用い、UV光照射下の発光スペクトル変化を評価した。蛍光性ICのPMMA分散膜はいずれも、短時間のUV光照射では蛍光のみを示すが、持続的な照射によりPIDLを示した。ここで、PIDLを示すまでに要する誘導時間は、周囲環境の酸素濃度と線形的に相関した。これらの事実からPIDLの発現機構を以下のように提案した。UV光照射開始時、ICの燐光は膜中の基底状態酸素 ( $^3\text{O}_2$ ) によって消光されるとともに、 $^3\text{O}_2$ は励起状態 ( $^1\text{O}_2$ ) へと励起される。その後、照射を継続すると系中の $^3\text{O}_2$ が減少し、酸素消光が抑制された結果、ICの燐光過程 (PIDL) が許容となる。 $^1\text{O}_2$ の検出測定により、 $^1\text{O}_2$ が酸素消光を介して生成することが確認され、また光反応機構に基づく数値シミュレーションによってPIDLの増大挙動が再現されたことから、PIDLの発現機構の妥当性が示された。燐光性ICを用いた場合、照射初期から燐光を示すため、酸素消光過程の低減と同時に燐光が増大し、誘導時間は観測されなかった。また、母材としてポリスチレンおよびシクロオレフィンポリマーを用いた場合は、ICはPIDLを示さなかった。高い酸素透過性を有するこれらのポリマーでは、膜外から酸素が過剰に供給されるため、 $^3\text{O}_2$ を十分に低減できなかったと考えられる。

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」では、4種のICのPMMA分散膜を作成し、短時間および長時間のUV光照射下の発光特性を、ICの化学構造の違いに基づいて比較した。いずれのICもUV光照射初期は蛍光のみを示し、照射を継続すると数分の誘導時間を経てPIDLを発現した。硫黄含有ICは酸素含有ICと比較して、スペクトルの吸収端、励起/蛍光波長が長波長偏移したが、これは硫黄の非共有電子対によって $\pi$ 共役系が拡大したことに起因する。また、これらのICは硫黄の重原子効果によって、真空下で強い燐光、UV光の連続照射下で強いPIDLを示した。エーテル結合を持つICと5員環を含むICを比較すると、分子構造の剛直性に依存して異なる無輻射失活および項間交差効率を示した。特に4種のIC中、チオフェン骨格を有するICは、硫黄の重原子効果と5員環構造による分子運動の抑制に起因して、最も強いPIDLと短い誘導時間を示した。

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」では、3種の発光性酸二無水物と4種の非発光性酸二無水物を用いて8種のPI群を合成し、PIDLを示すPIの設計指針の構築を試みた。単一の構造からなるエーテル含有PIは真空下においてほぼ燐光を示さなかったが、非発光性酸二無水物との共重合PI (coPI) は真空下で燐光を示した。前者では発光部の濃度が高く、分子間の活発な励起エネルギー移動によって燐光が消光されるのに対し、後者では共重合により発光部がPI中に分散し、エネルギー移動が抑制されたためと考えられる。また、エーテル含有coPIとナフタレン含有coPIは、真空下で燐光を示すものの、活発な分子運動と小さな項間交差効率に起因して、燐光強度は小さかった。チオフェン含有酸二無水物を発光部位として用いた4種のcoPIでは、1種は大気中で室温燐光を、2種は真空下で強い燐光を示した。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。2種のチオフェン含有coPIは、UV光の連続照射下において、単体ではPIDLを示さなかったものの、酸素バリア膜で被覆した場合にPIDLを示した。これはPIの酸素透過性が相対的に高いことを示している。チオフェン含有coPIは、強度および誘導時間の異なるPIDLを示したが、これは非発光性酸二無水物の構造に起因して、PIの凝集状態と酸素透過性が異なるためと考えられる。以上の結果より、PIDLを示すPIの開発には、局所的な分子運動を抑制する剛直な分子構造、共重合による無輻射失活の抑制、重原子効果による項間交差の促進、そして薄膜の酸素透過性の抑制の4点が重要であることが示された。

第6章「総括」では、本論文の実験結果、考察、結論をまとめ、得られた知見に基づいてPIDLを示す化合物の設計指針を提案するとともに、今後の課題について述べた。(1960字)

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	土井 真里奈		審査員主査： Chief Examiner	安藤 慎治	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In a series of six chapters, the photophysical mechanism of prolonged irradiation-induced delayed luminescence (PIDL), which emerged after continuous UV irradiation, was elucidated, and the guiding principles for the molecular design of imide compounds (ICs) and polyimides (PIs) exhibiting PIDL were established.

Chapter I introduces the background information on general photophysical processes and the reports of organic materials exhibiting phosphorescence (PH) and PIDL.

Chapter II describes the experimental methods used in chapters III, IV, and V, focusing on a detailed description of the home-built measurement systems for PIDL.

Chapter III clarifies the photophysical mechanism of PIDL from the variations of emission spectra of three types of ICs dispersed in poly(methyl methacrylate) (PMMA) films during prolonged UV irradiation. At the start of irradiation, the PH of IC is quenched by oxygen in the ground state ( $^3\text{O}_2$ ), and  $^3\text{O}_2$  is excited to the excited state ( $^1\text{O}_2$ ). After the continuous irradiation,  $^3\text{O}_2$  gradually decreases, leading to the suppression of oxygen quenching. As a result, PH process becomes dominant over oxygen quenching, exhibiting PIDL. This mechanism was supported by the detection of  $^1\text{O}_2$  and numerical simulation.

Chapter IV focuses on the effect of the chemical structures of ICs on PIDL properties by synthesizing four types of ICs dispersed in PMMA films. ICs containing sulfur atoms exhibited strong PIDL due to the heavy atom effect of sulfur atoms. In addition, ICs containing five-membered rings showed smaller rate constants of non-radiative deactivation and intersystem crossing than the ICs containing ether linkage because of their rigid structures.

Chapter V establishes the guiding principles for developing PIs exhibiting PIDL, using eight types of PIs synthesized with three types of luminescent dianhydrides and four types of non-luminescent dianhydrides. Two types of copolyimides exhibited PIDL when covered with oxygen barrier films. It was found that PIs can exhibit PIDL by incorporating heavy atoms and by suppressing molecular motion and oxygen permeability.

Chapter VI summarizes the experimental results, major findings, and conclusions of this study. (324words)

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).