

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)	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	土井 真里奈	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	安藤 慎治		教授	古屋 秀峰	准教授
	審査員	大塚 英幸		教授	石毛 亮平	准教授
		穴戸 厚		教授		
戸木田 雅利			教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題して、以下の6章より構成されている。

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、燐光発光および紫外光照射誘起遅延発光 (PIDL) 現象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ている。

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ている。

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種の蛍光性イミド化合物 (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ている。蛍光性 IC のポリメチルメタクリレート (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ている。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 PIDL、即ち燐光過程が許容となる。 $^1\text{O}_2$ 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を示している。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いことを見出している。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 が PIDL を示さず、この要因として、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つたと考察している。

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ている。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 を発現することを見出している。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、この要因を硫黄の非共有電子対によって π 共役系が拡大したためと考察している。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、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すことを明らかにしている。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すことを明らかにしている。

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種のポリイミド (PI) 群を合成し、PIDL を示す PI の設計指針を構築している。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つたが、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ことから、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ると考察している。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、燐光強度が小さいことを明らかにしている。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すことを見出し、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としている。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 を示さなかつたものの、酸素バリア膜で被覆した場合に PIDL を示したことから、PI は相対的に高い酸素透過性を有することを明らかにしている。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基づいて、PI の凝集状態と酸素透過性が異なるためと考察している。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を明らかにしている。

第6章「総括」では、本研究より得られた成果を総括するとともに、今後の課題について述べている。

これを要するに、本論文は有機・高分子物質の燐光発光と遅延発光に関与する光物理過程の詳細な理解に寄与する成果を報告しており、工学上なら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。（2110字）

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。