

低分子イミド化合物分散膜の紫外光連続照射で誘起される 長寿命発光現象

(東工大・物質理工) ○土井 真里奈, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【要 旨】

低分子イミド化合物 (MC) を透明な高分子母材に分散した薄膜が、室温・大気中では短時間 (数秒) の紫外光照射で励起一重項状態 (S_1) からの蛍光発光のみを示すのに対し、長時間 (数分) の連続照射後には、励起三重項状態 (T_1) からの長寿命燐光 (PIDL) を発現することを新たに見出した。紫外光照射中の発光スペクトルおよび PIDL 発現に要する時間 (誘導時間) が薄膜周囲の酸素濃度や用いる高分子母材の種類に強く依存することを確認した。これらの結果から、紫外光の連続照射により MC 周囲の三重項酸素が消費され、酸素消光効率が低下することで、PIDL が発現することを明らかにした。

【緒 言】

長寿命発光材料は、外部刺激を停止した後、発光が数秒から数日間、持続する材料である。現在実用化されている無機発光材料は毒性を有する重金属の使用と高温処理を要することから[1]、安価かつ簡便な方法で製造可能な有機・高分子化合物による長寿命発光現象の実現が求められている。しかし、有機化合物の発光の長寿命化に利用される燐光[2]は、分子運動や大気中の酸素により容易に失活する励起三重項状態 (T_n) を介する現象であり、室温・大気中で観測することは一般に困難である[3]。最近我々は、ナフタレン骨格[4]、ビフェニル骨格、オキシジフタル酸骨格を有する MC をポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分散した薄膜が、室温・大気中において紫外光の連続照射 (数分) により長寿命の遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を発現することを見出した。本研究では、紫外光照射中の発光スペクトル、照射停止後の発光強度減衰曲線の解析に基づき、PIDL の発現機構の解明を試みた。

【実 験】

発光体として 3 種の蛍光性 MC (NT-MC, sBP-MC, OD-MC), 2 種の燐光性 MC (2Br-MC, BT-MC), 透明高分子母材として PMMA, ポリスチレン (PS), シクロオレフィンポリマー (COP) を用いた (Fig. 1). 分散薄膜は、以下の手順で合成した。母材をクロロホルムに溶解し、MC を全固形分量に対し

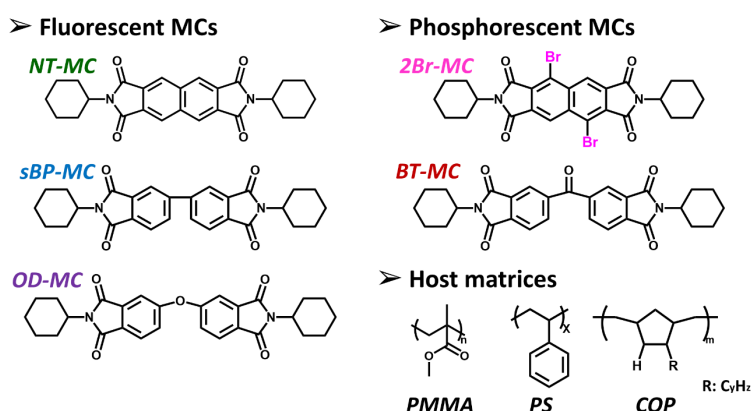


Fig. 1 Chemical structures of MCs and host matrices.

て 0.2 wt% の重量分率で加えて 1 日攪拌し、均一溶液を得た。この溶液をスピンコート法により石英基板上に展開し、真空条件下、65 °C で 1 h 加熱乾燥することで溶媒を除去し、分散薄膜を得た。得られた薄膜について、NT-MC, 2Br-MC, BT-MC は波長 365 nm, sBP-MC, OD-MC は 340 nm の紫外光を励起光に用い、照射中の発光スペクトルと

照射停止後の発光強度減衰曲線を測定した。各時間の発光スペクトルを大気圧下にて照射開始直後 (0 min) に得られる蛍光スペクトルと連続照射停止直後に得られる PIDL スペクトルを用いて波形分離し, 0 min の蛍光のピーク面積により規格化して照射時間に対し図示した。

【結果と考察】

5 種の MC (NT-MC, *s*BP-MC, OD-MC, 2Br-MC, BT-MC) の PMMA 分散薄膜の発光スペクトルを Fig. 2 に示す。NT-MC, *s*BP-MC, OD-MC は室温・大気中で 400 nm 付近に蛍光のみを示す蛍光性 MC であるが, 室温・真空条件下にて酸素を除去すると 500–600 nm 付近に燐光を示した。一方, 2Br-MC, BT-MC は室温・大気中で 450–600 nm 付近に燐光を示す室温燐光性 MC である。

3 種の蛍光性 MC の PMMA 分散薄膜に対し, 室温・大気中で紫外光を 15 min 連続照射すると, 照射開始直後は蛍光のみを示すものの, 開始後数分で 500, 510, 480 nm にそれぞれ新たに発光ピークを示し, 経過時間とともにその強度は増大した (Fig. 3)。この遅延発光は紫外光照射により発現することから, 紫外光照射誘起遅延発光 (PIDL) と呼ぶ。紫外光を各薄膜に 15 min 連続照射し, 照射停止直後から PIDL 強度の減衰曲線を計測した。減衰曲線の時定数の解析から, NT-MC, *s*BP-MC, OD-MC の PIDL 寿命はそれぞれ 1.30 s, 0.63 s, 0.36 s と算出された。有機化合物の発光は 100 ms 以上で長寿命とされることから, 上記の蛍光性 MC で観測された PIDL は極めて長寿命の発光と言える。

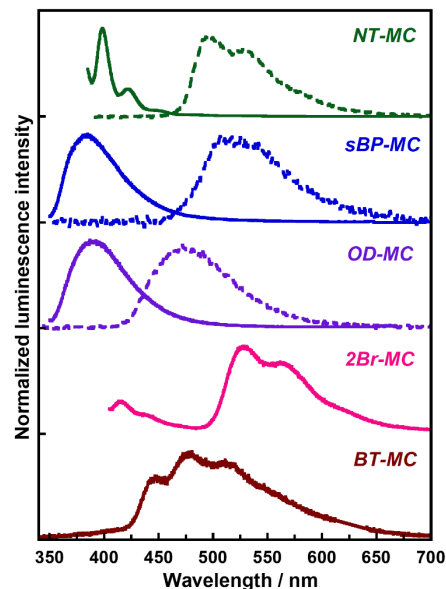


Fig. 2 Emission spectra at ambient conditions (solid) and phosphorescence spectra under vacuum (dotted line) of MCs after a short time UV irradiation.

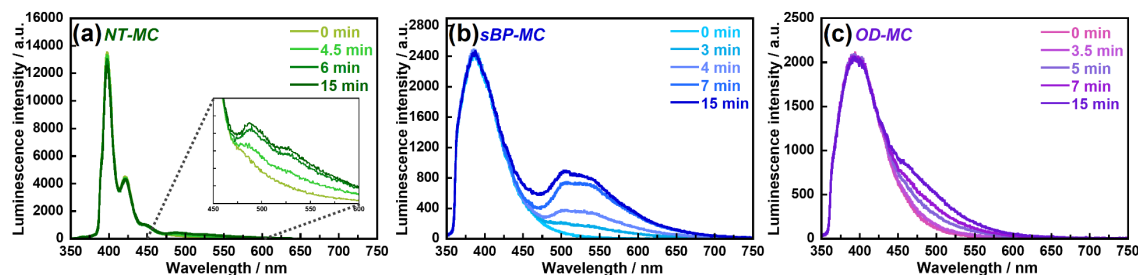


Fig. 3 Variations of emission spectra during UV irradiation of (a) NT-MC, (b) *s*BP-MC, (c) OD-MC.

NT-MC, *s*BP-MC, OD-MC の PMMA 分散薄膜に対し, 紫外光照射中の蛍光および PIDL のピーク面積比を照射時間に対して図示した (Figs. 4, 5)。室温・真空条件下では, 紫外光照射開始時 (0 min) にていずれの薄膜も蛍光と燐光を示し, 照射開始直後から燐光強度は増大した (Fig. 4)。一方, 室温・大気中では, 照射開始数分間, 蛍光のみを示した後, PIDL が発現し, その強度は照射時間とともに増大した (Fig. 5)。今後, PIDL が発現するまでの (蛍光のみを示す) 時間を「誘導時間」と呼ぶ。大気中と真空条件下では誘導時間が異なることから, PIDL の発現には酸素が深く関与すると推測される。

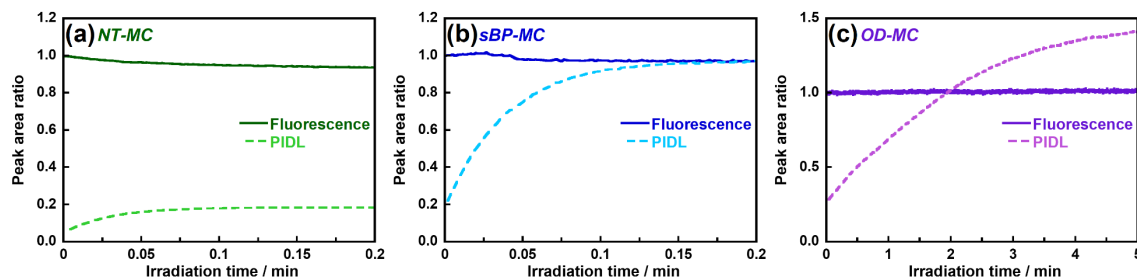


Fig. 4 Time evolution of emission peak areas during UV irradiation under vacuum of (a) NT-MC, (b) sBP-MC, (c) OD-MC.

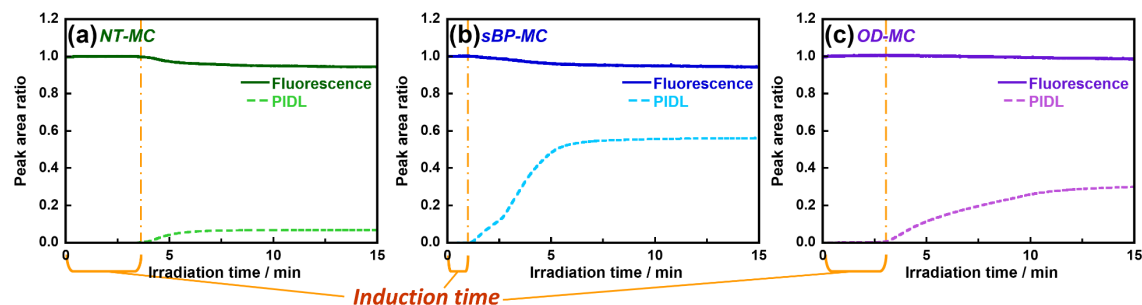


Fig. 5 Time evolution of emission peak areas during UV irradiation at ambient conditions of (a) NT-MC, (b) sBP-MC, (c) OD-MC.

PIDL 過程に対する酸素の作用を検討するため、NT-MC, sBP-MC, OD-MC の薄膜周囲の酸素濃度を 0 ~ 27 % の範囲で調節し、各酸素濃度における誘導時間を測定したところ(**Fig. 6**), いずれの場合も酸素濃度増大にともなって誘導時間が線形に増大した。

大気中では、発光体の T_n から、基底状態が三重項である酸素分子 (3O_2) へ励起エネルギー移動が生じる。これにより発光体は無輻射失活し、一方、酸素分子は励起一重項状態 (1O_2) へと励起される。このように発

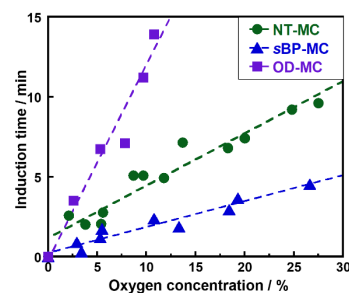


Fig. 6 O_2 concentration dependence of induction time of NT-MC, sBP-MC, and OD-MC.

光体の周囲の酸素は燐光の消光過程 (OQ) として作用する。このことから、以下の過程により MC が PIDL を示すと考えられる (**Fig. 7**). (i) MC 分散薄膜において、短時間の紫外光照射では、MC の周囲に 3O_2 が存在するため燐光は消光される。(ii) さらに長時間連続照射すると、 3O_2 が OQ 過程により 1O_2 に励起され、MC 周囲の 3O_2 数が徐々に減少し、消光効率が低下する (誘導時間)。(iii) 紫外光を一定時間以上、照射し続けると、燐光過程が OQ 過程に比べて優位となり、MC が PIDL の発光を示す。

透明高分子母材に対する PIDL 発現の依存性を評価するため、sBP-MC を

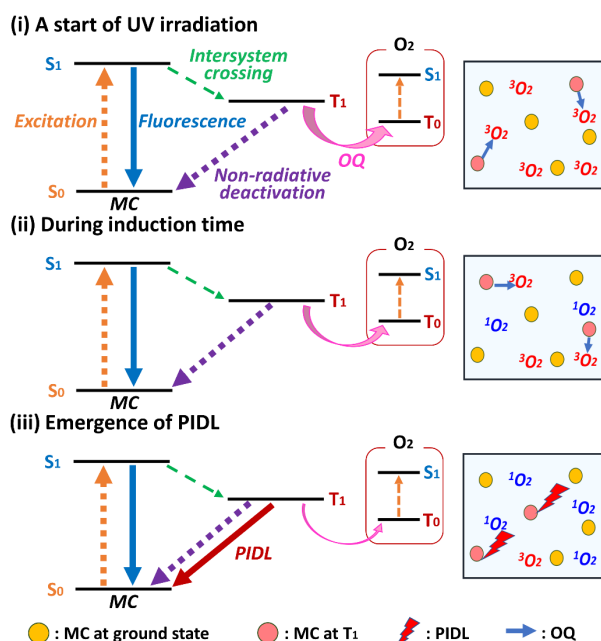


Fig. 7 Photophysical mechanism of PIDL.

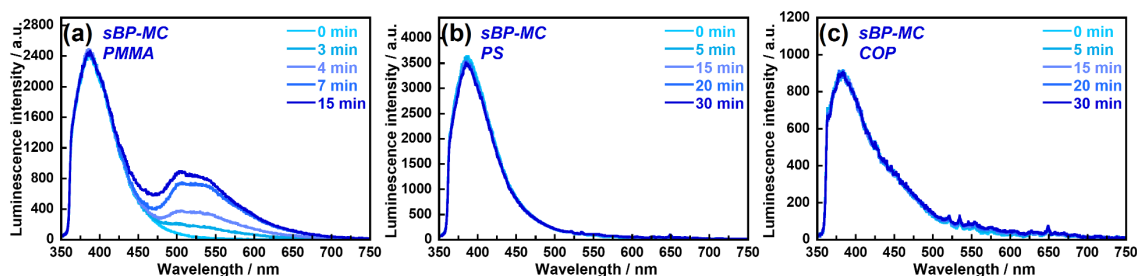


Fig. 8 Emission spectra observed during UV irradiation of sBP-MC dispersed in PMMA, PS, and COP films.

PMMA, PS, COP に分散した薄膜を調製し、紫外光を 15 min 連続照射し、照射中の発光スペクトルを測定した (**Fig. 8**)。PMMA 分散薄膜では紫外光照射により PIDL が発現したのに対し、PS, COP 分散薄膜では 30 min 照射を継続しても PIDL は観測されなかった。PMMA, PS, COP の酸素透過率はそれぞれ $7.9 \sim 12 \times 10^{-15}$ [5,6], $1.5 \sim 1.9 \times 10^{-13}$ [6,7], $1.9 \sim 110 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [8,9] であり、PS, COP の酸素透過率は PMMA に比べて著しく大きいので、薄膜中に溶存する $^3\text{O}_2$ が過多である。このため、紫外光照射により MC 周囲の $^3\text{O}_2$ が十分に消費されず、OQ 過程が輻射失活に対して常に優位となるため、結果として PIDL が発現しなかったと考えられる。

また、燐光過程の速度係数の PIDL に対する効果を評価するため、燐光性 MC の 2Br-MC, BT-MC の PMMA 分散薄膜に対し、紫外光を 15 min 連続照射し、照射停止後の燐光の減衰曲線を測定した。いずれの場合も発光は即座に消失し、蛍光性 MC にて観測された長寿命の PIDL は観測されなかった。燐光性 MC は室温・大気中においても燐光が観測されることから、 T_1 からの輻射速度定数が極めて大きく、紫外光照射により OQ 過程の効率が低下した場合でも長寿命の PIDL は観測されなかったと考えられる。

【結 論】

3 種の蛍光性 MC を PMMA 中に分散した薄膜は、短時間の紫外光照射では蛍光のみを示したのに対し、長時間の連続照射では 500 nm 付近に長寿命の PIDL を示した。これは、酸素消光過程により MC 周囲の $^3\text{O}_2$ が $^1\text{O}_2$ に励起して減少し、その結果、酸素消光効率が低下し、燐光過程が優位になることで発現したと考えられる。PIDL 過程には MC 周囲の酸素分子が強く関与することから、PIDL の誘導時間は薄膜周囲の酸素濃度に対して線形に増大した。一方、PMMA と比較して酸素透過率の大きな PS, COP では $^3\text{O}_2$ が過剰に存在するため酸素消光効率が有意に低下せず、PIDL は発現しなかった。さらに燐光性 MC の PMMA 分散薄膜は、燐光の輻射速度定数が十分に大きいため、紫外光照射により長寿命の PIDL を示さなかった。以上の検討により、紫外光の連続照射により明確な誘導時間を示す特異な長寿命発光材料の開発に資する知見が得られた。

【参考文献】

- [1] J. Botterman, et al., *Opt. Express*, **23**, A868–A881 (2015). [2] K. Kanosue, et al., *ACS Macro Lett.*, **5**, 1301 (2016). [3] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [4] M. Doi, et al., *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **34**, 423 (2021). [5] A. Boersma, et al., *Polymer*, **44**, 2463–2471 (2003). [6] R. Mondal, et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **192**, 36–40 (2007). [7] Z. Horák, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2615–2623 (1998). [8] W. D. Niles, et al., *Assay Drug Dev. Technol.*, **6**, 577–590 (2008). [9] C. F. Ou, et al., *J. Polym. Res.*, **14**, 373–378 (2007).