

発光性ポリイミドにおける紫外光照射誘起遅延発光の発現と機構解明

東工大・物質理工 ○土井 真里奈・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】長寿命発光 (LL) 材料は、光や熱などの外部刺激を受けたあとに発光が数秒から数日間持続する現象であり、バイオイメージング[1]や非常灯[2]などに利用される。LL 材料には主に CaAl_2O_4 や SrAl_2O_4 などの無機化合物が用いられるが[3]、環境への負荷やコストの観点から有機化合物を用いた LL 材料の開発が期待される。有機化合物は蛍光と燐光の 2 種類の発光を示し、このうち燐光は発光寿命が長いことから LL 材料の候補として注目されている。しかし、燐光を示す励起三重項状態 (T_1) はその長い寿命のために容易に無輻射失活することから、室温や大気中で長寿命の燐光を発現することは困難である。 T_1 状態からの無輻射失活は、分子運動による熱失活、分子間の励起エネルギー移動を介したエネルギーの散逸、酸素などの他分子による消光の 3 種に大別され、これらを抑制することで高い量子収率や長寿命の燐光を示した研究例が多く報告されている。最近われわれは、低分子イミド化合物 (IC) を PMMA 中に分散させた薄膜が、紫外光の照射時間に依存して紫外光照射誘起遅延発光 (Prolonged irradiation-induced delayed luminescence), PIDL を示すことを報告した[4]。紫外光の短時間照射では、酸素による消光 (OQ) が生じるため IC は蛍光のみを示す。このとき、OQ を介して周囲の基底状態酸素 ($^3\text{O}_2$) が一重項状態へと励起され、PMMA を酸化するまたは励起状態に蓄積する。したがって、紫外光照射を持続すると $^3\text{O}_2$ が徐々に減少し、OQ が生じなくなる。この結果、 T_1 状態からの輻射失活 (燐光) が許容となり、IC が PIDL を示すようになる。PIDL は発光が数秒間持続するため LL 材料として期待されるが、低分子を高分子中に分散した系は分散性や相分離による長期安定性に課題があるため、単一高分子を用いた PIDL の発現が求められる。本研究では、発光性ポリイミド (PI) を用いた PIDL 発現とその光物理過程の解明を目指し、PI 組成と測定環境を制御して発光測定を行った。

【実験】エーテル基または硫黄を含む 2 種の発光性酸二無水物 (ODPA, DBSA), および非発光性の酸二無水物 (6FDA) とジアミン (DCHM) を用い、ODPA のホモ PI (OD-PI), ODPA および DBSA と 6FDA の共重合 PI (O6-PI, S6-PI) を合成した (Fig. 1)。このとき、共重合 PI の ODPA と DBSA の重量分率は 0.2 wt% とした。PI の前駆体であるポリアミド酸 (PPA) を *N,N*-ジメチルアセトアミド中で合成し、得られた PAA 溶液を石英基板上に展開し、220 °C で熱イミド化することで PI 薄膜を得た。作成した薄膜に対し、紫外光連続照射下を含む発光スペクトル、発光寿命、発光量子収率測定を行った。

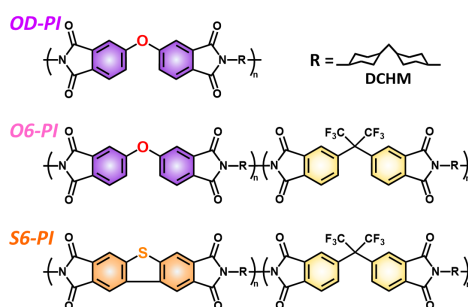


Fig. 1 Chemical structures of OD-PI, O6-PI, and S6-PI.

【結果と考察】Fig. 2 に OD-PI の大気中および真空中における発光スペクトルを示す。OD-PI はいずれの条件においても 409 nm に蛍光を示し、燐光は示さなかった。この結果から、OD-PI は OQ の速度定数が小さいために真空中で酸素を除去した効果がほとんど生じなかったと推測される。そこで、発光量子収率と発光寿命から T_1 状態からの無輻射失活過程の速度定数を算出した。 T_1 からの OQ 速度定数 (k_Q), OQ 以外の無輻射失活 (分子運動による熱失活および分子間励起エネルギー移動を介したエネルギーの散逸) の速度定数 (k_{TS}) を Table 1 に示す。

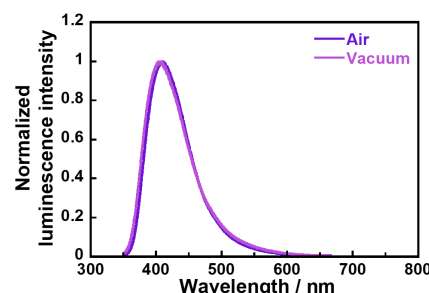


Fig. 2 Emission spectra excited at 340 nm in air and under vacuum for OD-PI.

Photophysical Mechanism of Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence in Luminescent Polyimides

Marina DOI, Haonan LIU, Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan)

Tel & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: doi.m.aj@m.titech.ac.jp

OD-PI は極めて大きな k_{TS} を有し、これは ODPA 部の濃度が高く発光部間の距離が小さいことで励起エネルギー移動が活発に生じたためと考えられる。この結果、OQ に比べ速く熱失活し、酸素を除去した効果が見られなかったと考えられる。ここで、PIDL は OQ を介して周囲の 3O_2 を低減した状態、つまり疑似的な低酸素状態になることで発現する。したがって、真空中で燐光を示さない OD-PI は PIDL を示す可能性が極めて低いと考えられ、PIDL を示す PI の創製には発光部を高分子中に低濃度で分散する必要がある。そこで、非発光性の 6FDA と共重合し、ODPA 部の濃度を IC の PMMA 分散膜と同程度 (0.2 wt%) にした O6-PI を新たに合成した。Fig. 3(a) に O6-PI の大気中および真空中における発光スペクトルを示す。O6-PI は大気中で 406 nm に蛍光のみを示す一方、真空中では大気中と比較して長波長域の発光強度が増大し、燐光を示すことが明らかとなった。OD-PI と同様に光物理過程の速度定数を算出すると、O6-PI は OD-PI と比較して大きな k_Q と小さな k_{TS} を有することが明らかとなった (Table 1)。これは、6FDA と共重合することで ODPA 間の距離が延伸され、分子間の励起エネルギー移動が抑制されたためと考えられる。しかし、依然として燐光の強度は低かった。そこで、硫黄含有 DBSA を用いて S6-PI を合成し、その発光スペクトルを測定した。DBSA を用いたイミド化合物は極めて強い PIDL を示すことから[5]、PI においても真空中で強い燐光を示すことが期待される。Fig. 3(b) に S6-PI の大気中および真空中における発光スペクトルを示す。S6-PI は大気中で 400 nm に蛍光のみ、真空中で蛍光に加えて 496 nm に強い燐光を示した。各光物理過程の速度定数より、S6-PI は 6FDA と共重合したこと、また DBSA の剛直な 5 員環構造に起因して分子運動が抑制されたことで k_{TS} が低減されたためと考えられる。

S6-PI に対し、紫外光を照射中の発光スペクトル変化を測定した。得られた各時間の発光スペクトルを蛍光と PIDL スペクトルに波形分離し、PIDL スペクトルの面積比を時間に対して図示した (Fig. 4(a))。PIDL を示さなかったことから、S6-PI は真空中では強い燐光を示すものの、酸素透過性が高いために薄膜外から供給される 3O_2 が多く OQ を介して 3O_2 を十分に低減することができないと推測される。そこで、酸素バリア膜として酸素透過性の低いポリビニルアルコール (PVA) で S6-PI の表面を覆った薄膜を作成し、同様の測定を行った (Fig. 4(b))。この結果、S6-PI は誘導時間 13.2 min の後に PIDL を発現し、初めて PI の系で PIDL が観測された。またこの結果から、S6-PI は 6FDA のかさ高い立体構造に起因して酸素透過性が高いと考えられ、PI 単一で PIDL を発現するためには酸素透過性を抑制した分子設計が必要である。以上の結果より、PI で PIDL を発現するためには、OQ 以外の無輻射失活過程を抑制するとともに薄膜の酸素透過性を低減することが重要と考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Qin, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 487, 150424 (2024). [2] P. Li, *et al.*, *Laser Photonics Rev.*, 18, 2300751 (2024). [3] J. Botterman, P. F. Smet, *Opt. Express*, 23, A868 (2015). [4] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, 7, e202200310 (2023). [5] M. Doi, S. Ando, *Intl. WS on Aromat. Funct. Polym. Preprint*, L-6 (2023).

Table 1 Rate constants of OQ (k_Q) and non-radiative deactivation (k_{TS}).

Sample	k_Q [s^{-1}]	k_{TS} [s^{-1}]
OD-PI	340	99600
O6-PI	79800	177
S6-PI	86900	16.9

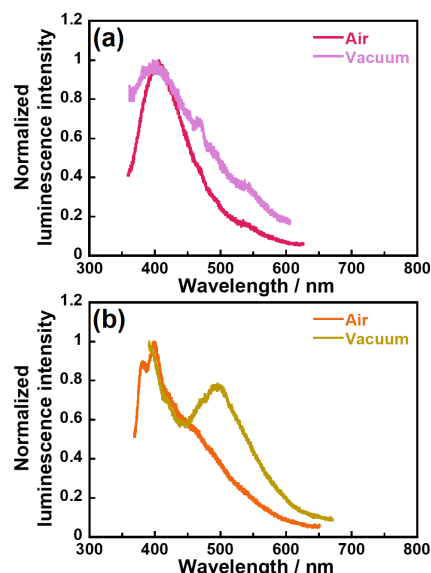


Fig. 3 Emission spectra in air and under vacuum for (a) O6-PI excited at 338 nm and (b) S6-PI excited at 357 nm.

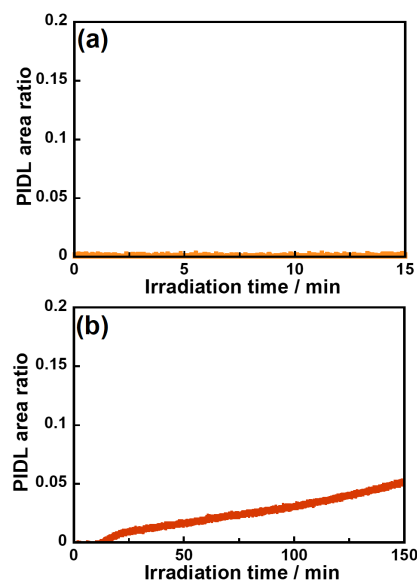


Fig. 4 Time evolution of area ratio of PIDL for S6-PI (b) without and (c) with PVA film.