

発光性ポリイミドの紫外光照射誘起遅延発光の発現と酸素透過性との相関

(東京科学大・物質理工) ○土井 真里奈・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】有機化合物が示す発光のうち燐光は、熱や酸素分子によって容易に消光されるため、室温や大気中で観測することは困難である^{1,2}。最近我々は、低分子イミド化合物 (IC) を PMMA 中に分散させた薄膜が、UV の照射時間に依存して UV 照射誘起遅延発光 (Prolonged irradiation-induced delayed luminescence: PIDL) を示すことを報告した³。UV 照射初期、燐光は酸素により消光されるが (OQ), 同時に周囲の基底状態酸素 ($^3\text{O}_2$) は OQ を介して励起されて徐々に減少する。この結果、OQ が生じなくなり、IC が遅延燐光, PIDL を示す。しかし、低分子を高分子中に分散した系は耐熱性や凝集体形成などの課題を有する。そこで本研究では、発光性ポリイミド (PI) を用いた PIDL の発現とその光物理過程の解析を目的とした。

【実験】発光性の含硫黄酸二無水物 (BS), 非発光性酸二無水物 (6F, HB) とジアミン (DCHM) を用い、2 種の共重合 PI (S6-PI, SH-PI) の薄膜を調製した (Fig. 1)。なお、6F, HB は発光部の濃度を低減して凝集体形成を防ぐために使用した。PI 薄膜単体 (非被覆膜), および薄膜の表面を酸素バリア膜として用いられるポリビニルアルコール (PVA) で被覆した膜 (被覆膜) に対して、UV 照射中の発光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】S6-PI, SH-PI の非被覆膜および被覆膜に対し、UV を 30 min 間照射し、照射中の発光スペクトルを測定した。Fig. 2 に 30 min 間照射した後の発光スペクトルを示す。非被覆膜はいずれも 400 nm 付近に蛍光のみを示し、明確な PIDL を示さなかった。これは、PI 単体では酸素透過性が高く薄膜外から $^3\text{O}_2$ が過剰に供給されるため、OQ を介して $^3\text{O}_2$ を十分に低減できなかったためと考えられる。一方、PVA で被覆した場合は、酸素の透過が抑制されることで薄膜内の $^3\text{O}_2$ を十分に低減することが可能となり、500 nm 付近に PIDL を示した。これは、PI で PIDL を発現した初めての例である。次に、PVA 被覆膜の UV 照射中の各時間の発光スペクトルを蛍光と PIDL スペクトルで波形分離し、PIDL のスペクトル面積比を時間に対して図示した (Fig. 3)。いずれも PIDL を発現するまでに要する時間 (誘導時間) は同程度だが、SH-PI で極めて強い PIDL が観測された。HB は比較的平面かつ剛直な構造を有することから、酸素の透過が阻害されるとともに分子運動が抑制され、無輻射失活過程が低減したと考えられる。以上の結果より、PI で強い PIDL を発現するには酸素の透過を阻害するとともに OQ 以外の無輻射失活を抑制することが重要だと明らかになった。

【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] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, 7, e202200310 (2023).

Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence in Luminescent Polyimides and Its Relation to Oxygen Permeability

Marina Doi, Haonan Liu, Shinji Ando (Dept. of Chem. Sci. and Eng., Institute of Science Tokyo, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

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

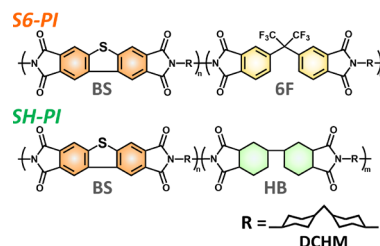


Fig. 1 Chemical structures of S6-PI and SH-PI.

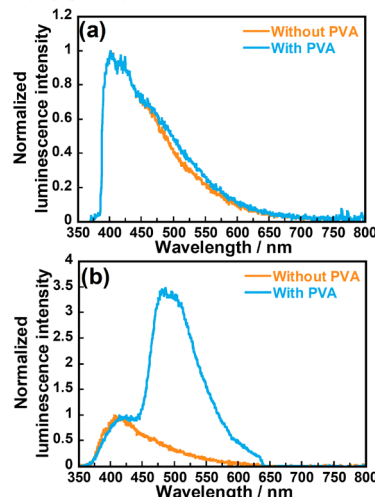


Fig. 2 Emission spectra after 30 min irradiation for (a) S6-PI and (b) SH-PI films covered without/with PVA.

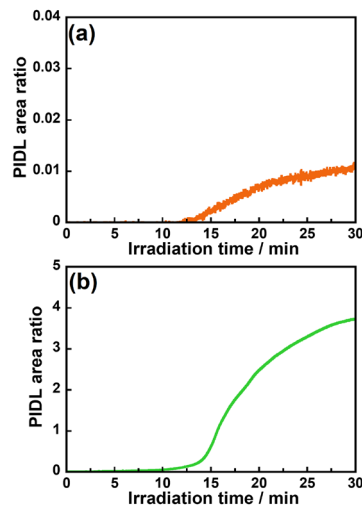


Fig. 3 Time evolution of area ratio of PIDL for (a) S6-PI and (b) SH-PI covered with PVA film.