

発光性ポリイミドの紫外光照射誘起遅延発光の発現と ポリイミド膜の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

【要旨】

紫外 (UV) 光の連続照射 (~30 min) により特異的な遅延発光 (PIDL) を発現する新規の発光性ポリイミド (PI) を開発した. エーテル結合およびチオフェン骨格を有する酸二無水物を発光部として用い, ホモ PI を 1 種, 非発光性 PI との共重合 PI を 3 種合成した. 含エーテル結合 PI の検討から, 共重合化により発光部が適度に分散され, 発光部間の励起エネルギー移動が抑制されることで, 真空下での燐光増強が観測された. また, 含チオフェン骨格の共重合 PI を酸素バリア膜で被覆することで, PI で初めて PIDL が観測された. さらに非発光部の酸無水物構造に基づき, PIDL 強度の違いを検討した.

【緒言】

有機発光材料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]. 最近われわれは, 低分子イミド化合物 (IC) を PMMA に分散した薄膜が特異的な遅延発光 (Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence: PIDL) を示すことを報告した [3,4]. UV 光照射の初期段階では, 三重項励起状態 (T_1) から基底状態酸素 (3O_2) へエネルギー移動 (Oxygen quenching: OQ) により燐光が消光されるが, 同時に 3O_2 が一重項酸素 (1O_2) へと励起されることで徐々に減少する. その結果, OQ が生じなくなり, 遅延燐光, 即ち PIDL が発現する. しかし低分子を高分子中に分散した系は, 耐熱性や耐久性の不足に加え, 凝集体形成により発光強度が低下するなどの課題を有する. そこで本研究では, PI 主鎖に発光部を導入することで低分子分散系の課題を克服した“PIDL を示す PI 群”の新規開発を目的とした. さらに PI 主鎖の化学構造の違いに基づき, その光物理過程を解析した.

【実験】

発光性を有する含エーテル結合の酸二無水物 (OD) と含チオフェン骨格の酸二無水物 (BS), 非発光性の酸二無水物 2 種 (6F, HB), 脂環式ジアミン (DCHM) を用いて, 4 種の PI を以下の手順で合成した (Fig. 1). OD を用いたホモ PI (O-PI) は, N_2 雰囲気にて DCHM を DMAc 中でシリル化後, OD を加えて攪拌し, ポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た. OD または BS と 6F の共重合 PI (O6-PI, S6-PI) は, DCHM をシリル化後, OD または BS を添加して 10 min 攪拌し, 6F を加えて攪拌することで PAA 溶液を得た. BS と HB の共重合 PI (SH-PI) は, シリル化した DCHM の溶液に BS を添加後, HB の DMAc 溶液を加えて攪拌し, PAA 溶液を得た. 共重合 PI はいずれも, 発光性酸二無水物の重量分率が膜全体に対して 0.2 wt% となるように設定した. 得られた PAA 溶液をスピンコート法により石英基板上に展開し, N_2 気流下 70 °C で 50 min 乾燥させた後, 220 °C で 1.5 h 熱処理することにより PI 薄膜を得た. その後, 自作の波長可変 UV 光照射・発光測定系にて PI 薄膜に UV 光を連続照射し, 発光スペクトルの変化を観測した.

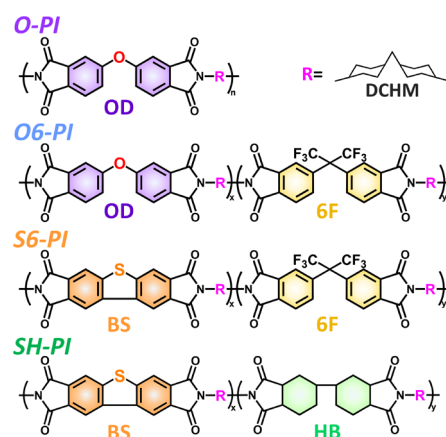


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

【結果と考察】

O-PI と O6-PI 薄膜に UV 光 (340 nm) を数秒間、照射し、大気中および真空下で観測した発光スペクトルを **Fig. 2** に示す。大気中において、いずれの PI も 400 nm 付近に青色蛍光のみを示した。一方、真空下では 500 nm 付近の発光強度が増大し、この長波長域の発光寿命が ms 単位であることから、室温燐光に帰属した。ここで、燐光の真空下における増大幅は、O-PI に比して O6-PI で大きかった。ホモ PI である O-PI では、発光性の OD 部の濃度が高く、OD 間の励起エネルギー移動が活発に生じた結果、酸素を除去した真空下においても燐光が消光されたと考えられる。一方、O6-PI では、非発光性の 6F と共重合することにより OD 部が希釈され、OD 間の励起エネルギー移動が抑制されたため、O-PI と比して強い燐光を示したと考えられる。以上の結果を補足するため、発光寿命と発光量子収率を用いて、 T_1 状態からの無輻射失活 (NR) 過程の速度定数 (k_X) を算出した (**Table 1**)。ここで、OQ の k_X を k_Q 、OQ 以外の NR 過程 (分子運動による熱失活と分子間の励起エネルギー移動) の速度定数の和を k_{TS} とすると、O-PI は O6-PI よりも大きな k_{TS} を有することから、励起エネルギー移動が活発であることが支持される。また、O-PI の k_Q が小さいことから、O-PI では三重項励起子が酸素により消光されるよりも速く、熱失活または励起エネルギー移動によって失活していることが示唆された。このために、O-PI では真空下において燐光発光が弱かったと考えられる。以上のことから、真空下で強い燐光を得るためには、非発光性 PI との共重合が有効であることが明らかになった。

O-PI, O6-PI 薄膜に対して、340 nm の UV 光を 30 min 連続照射した場合の発光スペクトル変化を **Fig. 3** に示す。いずれも 400 nm 付近に蛍光のみを示し、発光スペクトルの波形が変化せず、PIDL は観測されなかった。PIDL は 3O_2 濃度が十分に低減した疑似的な無酸素状態で発現する燐光のため、真空下で燐光を示さない O-PI が PIDL も示さないことは妥当である。一方、O6-PI は真空下で燐光を示すにも関わらず、PIDL を示さなかった。UV 光照射中に生成される 1O_2 は固有の寿命を経て 3O_2 へと失活し、再び OQ を生じるため、わずかながら OQ は持続的に生じている。O6-PI の燐光は比較的弱いため、UV 光照射中に持続している OQ により消光されたと考えられる。したがって、PIDL を示す PI の開発には、真空下において強い燐光を示すことが必須の要件となる。

最近われわれは、チオフェン含有酸二無水物 (BS) を用いた IC が、硫黄の重原子効

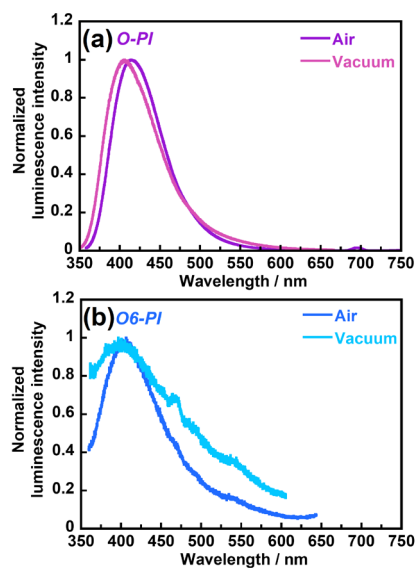


Fig. 2 Emission spectra in air and under vacuum for (a) O-PI and (b) O6-PI.

Table 1 Values of k_{TS} and k_Q from the T_1 state.

	k_{TS} [s^{-1}]	k_Q [s^{-1}]
O-PI	99600	340
O6-PI	177	79800

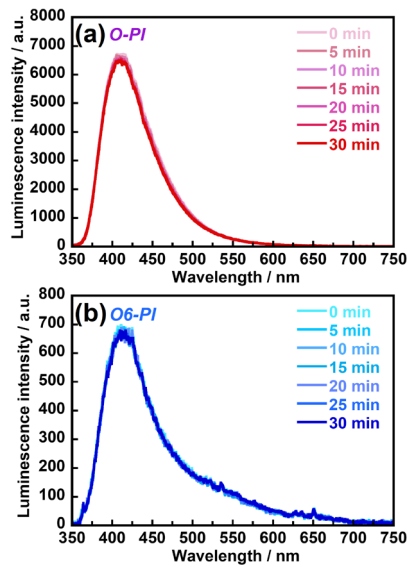


Fig. 3 Variations of emission spectra during UV irradiation of (a) O-PI and (b) O6-PI.

果により燐光および項間交差過程が促進され、剛直な5員環構造により分子運動が抑制されることで、強い燐光およびPIDLを示すことを報告している[4]。したがって、BSを発光部として用いたPIは真空下で強い燐光を示し、UV光の連続照射によりPIDLを示すことが期待される。そこで、BSを用いた2種の共重合PI (S6-PI, SH-PI) を合成した。これらのPIは異なる非発光性酸二無水物部 (6F, HB) を有するため、その構造の違いにより発光特性も異なると考えられる。S6-PI, SH-PI 薄膜にUV光を数秒間照射後、大気中および真空下で観測した発光スペクトルをFig. 4に示す。ここで、S6-PIの励起波長 (λ_{ex}) は357 nm, SH-PIの λ_{ex} は292 nmであった。いずれのPIも大気中において400 nm付近に蛍光のみを示したが、真空下では蛍光に加え500 nm付近に明確な燐光ピークを示した。特にSH-PIの燐光は蛍光に比して約5倍の発光強度を示したが、これは剛直な脂環構造を有するHBにより、PI鎖の分子運動が抑制されたためと考えられる。

S6-PI, SH-PI 薄膜に対して、UV光を30 min照射し続けた場合の発光スペクトル変化をFig. 5に示す。

S6-PIの λ_{ex} は365 nm, SH-PIの λ_{ex} は300 nmに設定した。いずれも青色蛍光のみを示し、発光スペクトルは変化せず、PIDLは観測されなかった。両PIは真空下において強い燐光を示すことから、PIDLを示さない要因として、PIの酸素透過性 (P_{O_2}) が高いことが推測される。 P_{O_2} が高い場合、過剰の $^3\text{O}_2$ が膜外から供給される結果、疑似的な無酸素状態が形成されないためPIDLを示さないと考えられる[3]。そこで、膜表面における酸素の出入りを阻害するため、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PI薄膜を作成し、UV光照射中の発光スペクトルを測定した。Fig. 6に、照射開始直後(緑線)と連続照射30 min後(橙線)の発光スペクトルを示す。いずれのPIもUV光連続照射により500 nm付近にPIDLが観測された。これはPIでPIDLを示した初めての例である。またこの結果は、PI単体では P_{O_2} が高いためPIDLを示さなかったことを支持している。

S6-PIとSH-PIのUV光照射30 min後におけるPIDLは、SH-PIにおいて特異的に強かったが、これは両者で膜中の $^3\text{O}_2$ 濃度 ($[^3\text{O}_2]$), k_{TS} の大きさ、 $^1\text{O}_2$ による酸化過程が異なるためと考えられる。発光寿命と発光量子収率から算出されたS6-PI, SH-PIの k_{TS} , k_{Q} の値をTable 2にまとめた。第一に、OQは発光体と $^3\text{O}_2$ の衝突によって生じる二分子過程であるため、その速度定数 k_{Q} はエネルギー移動の速度定数 k_{t} と $[^3\text{O}_2]$ の積で表される[5]。S6-PIとSH-PIの発光部は共通のBSであることから k_{t} が同程度と考えると、 k_{Q} の差は $[^3\text{O}_2]$ に起因する。従って、 k_{Q} の小さなSH-PIでは $[^3\text{O}_2]$ が小さく、PIDL発現時に

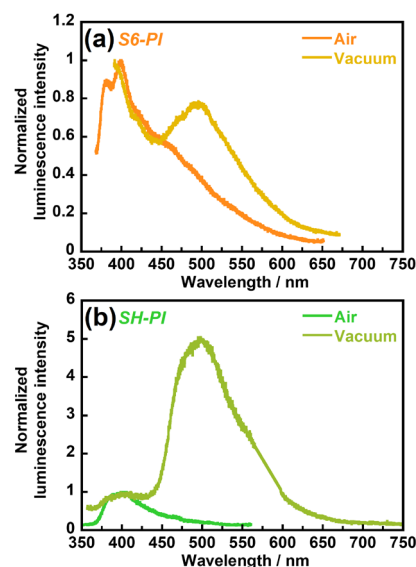


Fig. 4 Emission spectra in air and under vacuum for (a) S6-PI and (b) SH-PI.

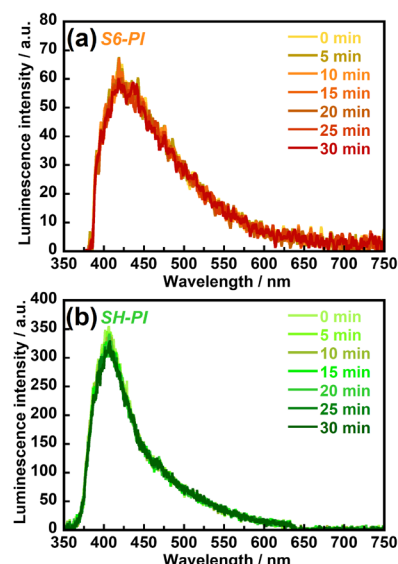


Fig. 5 Variations of emission spectra during UV irradiation of (a) S6-PI and (b) SH-PI.

生じる OQ がわずかなため、PIDL が S6-PI ほど消光されなかったと考えられる。第二に、 k_{TS} は S6-PI で大きく SH-PI で小さかった。これは前者ではかさ高く自由体積を増加させる 6F 構造により双極子の運動が比較的活発であるのに対し、後者では剛直な HB 構造によって分子運動が抑制されたためと考えられる。その結果、S6-PI では分子運動による熱失活によって PIDL が消光される一方、SH-PI では分子運動が抑制され、PIDL 過程が優位になったと解釈できる。

最後に、活性酸素である 1O_2 による PI 分子鎖の酸化過程を発光スペクトルから推定した。30 min の UV 光照射により PIDL を発現した PVA 被覆の PI 膜を、暗所にて 30 min 静置した後、発光スペクトルを測定した (Fig. 6, 青線)。ここで、 1O_2 が PI を酸化しない場合、生成した 1O_2 は全て 3O_2 へと失活して再び OQ を生じるため、PIDL は消光されるはずである。一方、全ての 1O_2 が PI を酸化する場合、OQ が生じないため PIDL 強度は維持される。SH-PI では静置後の PIDL 強度が 1/2 程度に減少したことから、一部の 1O_2 は PI を酸化して消失し、残りの 1O_2 は 3O_2 へと失活して再び OQ を生じたと考えられる。一方、S6-PI の PIDL は暗所に静置後、完全に消光しており、 1O_2 による酸化は生じにくいと考えられる。PI は 200–300 nm の UV 光照射で光開裂することから [6,7], 300 nm の UV 光を用いた SH-PI では光開裂した箇所と 1O_2 との反応により 1O_2 が減少し、PIDL 強度の増大に寄与したと考えられる。

【結論】

4 種の PI を合成し、UV 光の連続照射下における発光特性を調査した。エーテル結合を発光部に有する PI の検討により、真空下で強い燐光を得るには、非発光性 PI との重合により発光部を膜中に分散し、励起エネルギー移動を抑制することが有効である。チオフェン骨格を発光部に有する PI は、単体では PIDL を示さないものの、酸素バリア膜で被覆することで、PI として初めて PIDL を発現した。これは PI の P_{O_2} が高いことを示している。剛直な脂環式構造を有する非発光性部を用いることで、PI 鎖の分子運動と膜の P_{O_2} が抑制され、大きな発光強度を有する PIDL が発現することが明らかとなった。さらに、短波長 UV 光の照射下では PI 鎖が 1O_2 により酸化されることが示唆された。以上の結果より、PIDL を示す PI の開発には、分子運動の抑制と重原子効果による燐光過程の促進に加え、非発光部の構造による P_{O_2} と分子運動の抑制が重要と結論できる。

【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] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, **7**, e202200310 (2023). [4] M. Doi, H. Liu, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, DOI: 10.1039/d4qm00871e (2025). [5] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700116 (2017). [6] H. Shimada, *et al.*, *Phys. Scr.*, **T115**, 412–414 (2005). [7] A. Wokaun, *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 5090–5097 (2000).

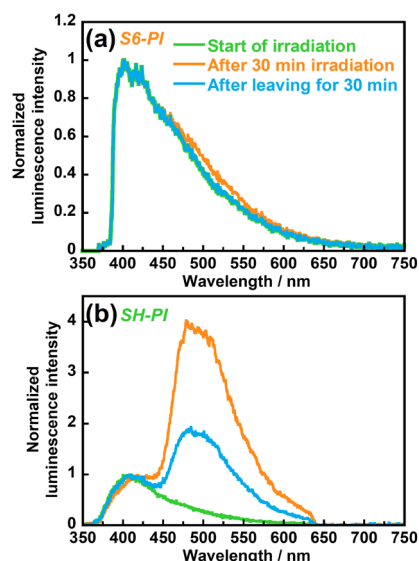


Fig. 6 Emission spectra at the start of irradiation, after prolonged irradiation for 30 min, and after leaving for 30 min of (a) S6-PI and (b) SH-PI covered with PVA.

Table 2 Values of k_{TS} and k_Q from the T_1 state.

	k_{TS} [s ⁻¹]	k_Q [s ⁻¹]
S6-PI	16.9	86900
SH-PI	1.09	168