

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7594258号
(P7594258)

(45)発行日 令和6年12月4日(2024. 12. 4)

(24)登録日 令和6年11月26日(2024. 11. 26)

(51)Int. Cl.

C 0 9 K 11/06 (2006. 01)
C 0 7 D 209/48 (2006. 01)
C 0 7 D 487/04 (2006. 01)
G 0 1 N 21/64 (2006. 01)

F I

C 0 9 K 11/06 6 5 0
C 0 7 D 209/48
C 0 7 D 487/04 1 3 6
C 0 9 K 11/06 6 4 5
G 0 1 N 21/64 Z

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21)出願番号 特願2021-92280(P2021-92280)
(22)出願日 令和3年6月1日(2021. 6. 1)
(65)公開番号 特開2022-184434(P2022-184434A)
(43)公開日 令和4年12月13日(2022. 12. 13)
審査請求日 令和5年8月1日(2023. 8. 1)

特許法第30条第2項適用 令和3年5月11日第70
回高分子学会年次大会の予稿集(70巻1号)をウェブ
サイトに掲載

(73)特許権者 304021417
国立大学法人東京科学大学
東京都目黒区大岡山二丁目12番1号
(73)特許権者 591067794
J F E ケミカル株式会社
東京都台東区蔵前二丁目17番4号
(74)代理人 100152984
弁理士 伊東 秀明
(74)代理人 100168985
弁理士 蜂谷 浩久
(72)発明者 土井 真里奈
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国
立大学法人東京工業大学内

最終頁に続く

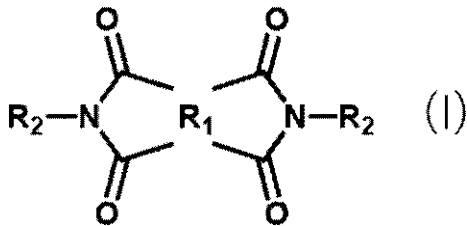
(54)【発明の名称】有機発光材料および薄膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

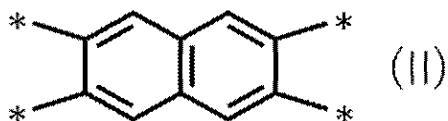
下記一般式(I)で表される構造を有する、有機発光材料。

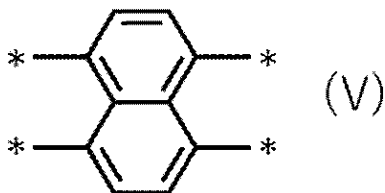
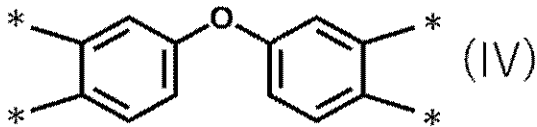
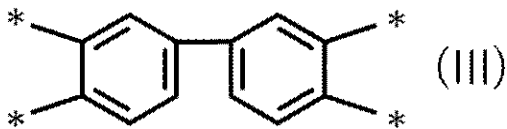
【化1】



前記一般式(I)中、R₁は、下記式(II)~(V)のいずれかで表される芳香族基を示し、R₂は、シクロヘキシル基を示す。

【化2】





前記式 (II) ~ (V) 中、* は、結合位置を示す。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機発光材料がホスト材料に分散した薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、有機発光材料および薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、バイオイメージング、偽造防止、ストレージ等を使用される長寿命の発光材料が開発されている。

特許文献 1 ~ 2 には、 CaAl_2O_4 、 SrAl_2O_4 などの無機材料にレアメタルを添加した無機発光材料が開示されているが、レアメタルの使用や高温処理が必要であり、高コストである。

これに対して、有機化合物は、製造コストが低く、かつ、持続的に使用可能な元素を用いるという利点を有する。そのため、長寿命の有機発光材料の開発が強く望まれており、研究開発が活発化している。

30

【0003】

有機発光材料による長寿命発光としては、遅延蛍光や燐光発光が知られている。

もっとも、これらの発光は、三重項励起状態を介する発光現象であり、三重項励起状態は、分子運動や分子間励起エネルギー移動を介した無輻射失活の影響により不安定化しやすいため、分子運動が抑制される極低温（液体窒素温度：-196 付近）と比較して、室温においては、発光寿命や量子収率が大幅に低下する。

また、従来、遅延蛍光や燐光発光の寿命は長くて 100 ミリ秒程度であったことから、発光寿命が数 100 ミリ秒から数秒以上にわたる無機発光材料の代替として有機発光材料を使用することはできなかった。

40

【0004】

しかし、近年、環境問題や資源の枯渇の点から、持続的に使用可能な有機化合物を用いた長寿命の発光材料の開発が強く望まれており、上述した無輻射失活を抑制することで室温において長寿命発光を達成した有機発光材料が報告されている。

【0005】

例えば、発光性を有する低分子有機化合物を誘起ホスト材料に分散させ、電荷分離状態を維持することにより、室温条件下で 1 時間以上の長寿命発光を示す有機蓄光材料が報告されている（非特許文献 1）。

有機蓄光材料は、光照射により励起された電子が誘起ホスト材料中に拡散することで電

50

荷分離状態が長時間維持され、その後、低分子有機化合物において電荷再結合を起こすことで長寿命発光を示す。蓄光を示す有機発光材料は、これまでに開発された有機発光材料に比べて長寿命の発光を示し、かつ、室温で利用できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2020-164584号公報

【特許文献2】特開2012-193323号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】R. Kabe et al., NATURE, 550, 384-387, (2017).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上述した電荷分離状態は酸素存在下では極めて不安定であり、大気中では消光するため、真空中または不活性化ガス中での利用に限られる。

現在使用されている長寿命の無機発光材料の代替として有機発光材料を用いるためには、室温大気中で長寿命発光を示す必要がある。

【0009】

そこで、本発明は、室温大気中で長寿命発光を示す有機発光材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、鋭意検討した結果、有機発光材料として特定のイミド化合物を採用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、以下の[1]～[3]を提供する。

[1] 後述する一般式(I)で表される構造を有する、有機発光材料。

[2] 後述する一般式(I)中のR₂が、シクロヘキシル基を示す、上記[1]に記載の有機発光材料。

[3] 上記[1]または[2]に記載の有機発光材料がホスト材料に分散した薄膜。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、室温大気中で長寿命発光を示す有機発光材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例1で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図3】実施例1で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図4】実施例1で得られたイミド化合物の分散薄膜の真空条件下での励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図5】実施例2で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】実施例2で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図7】実施例2で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 8】実施例 2 で得られたイミド化合物の分散薄膜の真空条件下での励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 9】実施例 3 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトルを示すグラフである。

【図 10】実施例 3 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図 11】実施例 3 で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 12】実施例 3 で得られたイミド化合物の分散薄膜の真空条件下での励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 13】実施例 4 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトルを示すグラフである。

【図 14】実施例 4 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図 15】実施例 4 で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 16】実施例 4 で得られたイミド化合物の分散薄膜の真空条件下での励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 17】比較例 1 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図 18】比較例 1 で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 19】比較例 2 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトルを示すグラフである。

【図 20】比較例 2 で得られたイミド化合物の分散薄膜の発光強度減衰曲線を示すグラフである。

【図 21】比較例 2 で得られたイミド化合物の分散薄膜の励起光照射中の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフである。

【図 22】実施例 1 で得られたイミド化合物 (NTMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

【図 23】実施例 1 で得られたイミド化合物 (NTMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【図 24】実施例 2 で得られたイミド化合物 (sBPDMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

【図 25】実施例 2 で得られたイミド化合物 (sBPDMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【図 26】実施例 3 で得られたイミド化合物 (ODPAMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

【図 27】実施例 3 で得られたイミド化合物 (ODPAMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【図 28】実施例 4 で得られたイミド化合物 (NPMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

【図 29】実施例 4 で得られたイミド化合物 (NPMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【図 30】比較例 1 で得られたイミド化合物 (DBrNTMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

【図 31】比較例 1 で得られたイミド化合物 (DBrNTMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【図 32】比較例 2 で得られたイミド化合物 (BTDMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 3 3】比較例 2 で得られたイミド化合物 (B T D A M C) の粉末 I R スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

[有機発光材料]

本発明の有機発光材料は、後述する一般式 (I) で表される構造を有するイミド化合物である。

【 0 0 1 5 】

本発明の有機発光材料において特筆すべきことは、長寿命の残光を、室温大気中 (酸素存在下) で示すことである。具体的には、室温大気中において、波長 4 2 0 ~ 8 0 0 n m の残光を発現する。なお、室温は、2 0 と定義する。

10

【 0 0 1 6 】

また、本発明の有機発光材料は、室温大気中での紫外線照射の過程において、燐光強度の増大が観測され、燐光強度が増大するまでに発光強度の変化しない誘導時間を有する。

すなわち、誘導時間では紫外線照射停止後に残光は観測されない。一方、誘導時間後、燐光強度が増大し始めると、紫外線照射停止後に残光が観測される。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の有機発光材料は、室温大気中における短時間 (1 秒以下) の紫外線照射では燐光発光を示すことはないが、室温真空条件下では短時間の紫外線照射によっても燐光発光を示す。

20

【 0 0 1 8 】

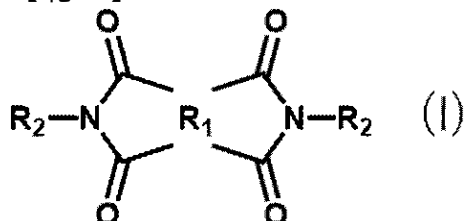
本発明の有機発光材料 (および、後述する本発明の薄膜) は、これらの特性を有することから、光デバイス (発光デバイス) 用材料として使用できる。

【 0 0 1 9 】

このような本発明の有機発光材料であるイミド化合物は、下記一般式 (I) で表される構造を有する。

【 0 0 2 0 】

【化 1】

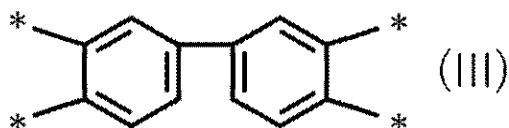
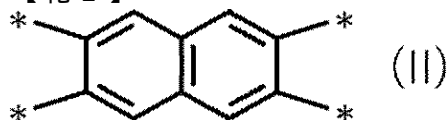


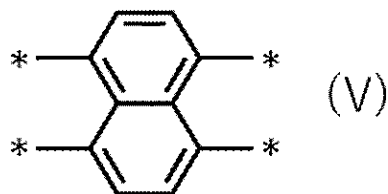
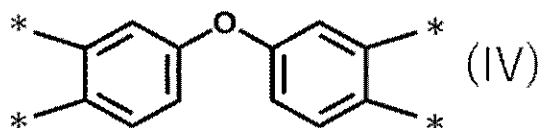
【 0 0 2 1 】

上記一般式 (I) 中、R₁は、下記式 (II) ~ (V) のいずれかで表される芳香族基を示す。なお、下記式 (II) ~ (V) 中、* は、結合位置を示す。

【 0 0 2 2 】

【化 2】





【0023】

10

上記一般式 (I) 中、 R_2 は、脂環式構造、または、同一であっても異なってもよい脂環式構造どうしが直接または架橋員を介して相互に連結した非縮合多環式構造からなる 1 価の有機基を示す。脂環式構造は、置換基を有していてもよい。

【0024】

脂環式構造としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環などの単環の脂環式構造が挙げられる。

架橋員としては、例えば、酸素原子 ($-O-$)、カルボニル基 ($-CO-$)、エステル基 ($-C(O)O-$ 又は $-OC(O)-$)、硫黄原子 ($-S-$)、スルフィニル基 ($-SO-$)、スルホニル基 ($-SO_2-$)、アルキレン基 ($-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ など)、アリーレン基などが挙げられ、アルキレン基、アリーレン基は、ハロゲンで置換されていてもよい。

20

脂環式構造どうしが直接連結した非縮合多環式構造としては、例えば、ビスシクロデカン環が挙げられる。

置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0025】

上記一般式 (I) 中の R_2 が示す 1 価の有機基としては、例えば、上述した脂環式構造または非縮合多環式構造から 1 個の水素原子を除いた基が挙げられ、その具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

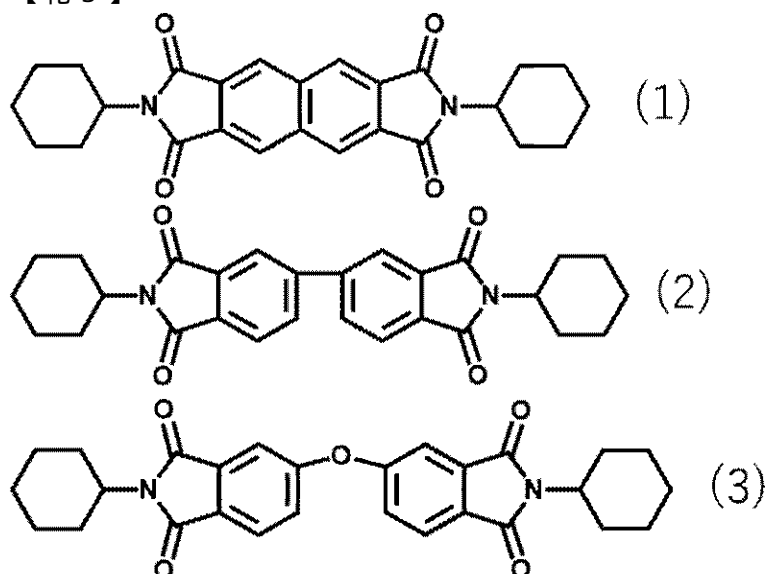
【0026】

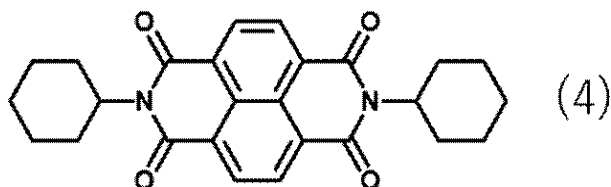
30

本発明の有機発光材料の具体例としては、下記式 (1) ~ (4) のいずれかで表されるイミド化合物が挙げられる。

【0027】

【化 3】





【 0 0 2 8 】

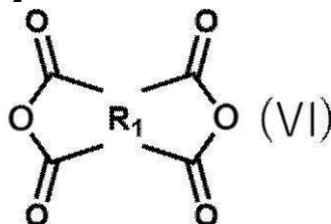
次に、本発明の有機発光材料であるイミド化合物を合成する方法を説明する。ここでは、上記一般式(1)中の R_2 が、シクロヘキシル基である場合を例に説明する。

まず、シクロヘキシルアミンをプロピオン酸に溶解させる。次いで、氷冷下において、下記一般式(VI)で表されるテトラカルボン酸二無水物を添加して、溶解させる。このとき、シクロヘキシルアミンがテトラカルボン酸二無水物に対して二当量以上となるように添加する。下記一般式(I)中の R_1 は、上記一般式(I)中の R_1 と同じである。

10

【 0 0 2 9 】

【化4】



【 0 0 3 0 】

上述した成分を添加した後、一定時間攪拌する。攪拌時間は、例えば、15～45分間である。攪拌後、徐々に昇温し、プロピオン酸の沸点(141)付近で還流する。還流時間は、例えば、4～8時間である。還流後、室温まで放冷し、その後、沈殿物をろ過により回収する。回収した沈殿物を真空乾燥し、その後、再結晶を行う。これにより、本発明の有機発光材料であるイミド化合物の固体粉末が得られる。

【 0 0 3 1 】

〔薄膜〕

本発明の薄膜は、本発明の有機発光材料がホスト材料に分散した薄膜である。

ホスト材料は、本発明の有機発光材料の発光特性に関与せず、紫外線および可視光線を透過する有機または無機化合物であり、その具体例としては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂が挙げられるが、これに限定されない。

30

【 0 0 3 2 】

本発明の薄膜を製造する方法は、特に限定されない。例えば、まず、ホスト材料を溶媒に溶解させて溶液を得る。得られた溶液に、本発明の有機発光材料であるイミド化合物を添加し、これを基板に塗布し乾燥することにより、イミド化合物の分散薄膜が得られる。

【 0 0 3 3 】

より具体的には、例えば、まず、ホスト材料であるポリメチルメタクリレートを、クロロホルムに溶解させ、攪拌後、上記式(1)で表されるイミド化合物であるN,N'-ジシクロヘキシル-2,3,6,7-ナフタレンジイミド(NTMC)を添加し溶解させる。このとき、ホスト材料は、限定されないが、イミド化合物と共通溶媒を有する化合物が好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

上述のようにして得られたイミド化合物の溶液を、熔融石英板などの基板上に塗布し、真空条件下で、例えば90程度の温度で加熱乾燥する。

基板の材料としては、熔融石英、単結晶シリコンなどの無機系材料だけでなく、ポリイミド成形体などの有機高分子材料を用いてもよい。

溶液の塗布方法は限定されず、例えば、回転塗布、滴下塗布などが挙げられる。加熱乾燥温度も限定されないが、イミド化合物の凝集を避けるため、ホスト材料のガラス転移点以下の温度が好ましい。

50

加熱乾燥後、空气中または水中で基板から剥離することにより、イミド化合物の分散薄膜が得られる。

【実施例】

【0035】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されない。

【0036】

実施例 1

まず、シクロヘキシルアミンをプロピオン酸に溶解させ、氷冷下、さらに、テトラカルボン酸二無水物（2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸 2, 3 : 6, 7 - 二無水物）を添加し溶解させた。このとき、シクロヘキシルアミンがテトラカルボン酸二無水物に対して二当量以上となるように添加した。30 分間攪拌後、徐々に昇温し、プロピオン酸の沸点（141）付近で6時間還流した。還流後、室温まで放冷し、その後、沈殿物をろ過により回収した。回収した沈殿物を真空乾燥し、その後、再結晶を行った。こうして、上記式（1）で表されるイミド化合物である N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 3, 6, 7 - ナフタレンジイミド（NTMC）の固体粉末を得た。

【0037】

得られたイミド化合物（NTMC）について、 ^1H NMR チャートおよび粉末 IR スペクトルを測定した。

【0038】

図 22 は、イミド化合物（NTMC）の ^1H NMR チャートを示すグラフである。

図 22 において、ピーク 1 はフェニル基水素の信号、ピーク 4 はシクロヘキシル基の 1 位水素の信号、ピーク 5 ~ 9 はシクロヘキシル基の 1 位以外の水素の信号である。

以下、 ^1H NMR チャートにおける信号帰属は、各図中に示すとおりである。

各イミド化合物の ^1H NMR チャートは、日本電子社製の AL - 400 分光計（ ^1H 共鳴周波数：400 MHz）を用いて測定した。測定条件は、以下のとおりである。

- ・溶媒：重水素化クロロホルム（ CDCl_3 ）
- ・化学シフト基準：テトラメチルシラン

【0039】

図 23 は、イミド化合物（NTMC）の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

図 23 において、 $2950 \sim 2860 \text{ cm}^{-1}$ のピークはシクロヘキシル基の C - H 伸縮振動、 1760 cm^{-1} 付近のピークはイミド基に含まれる 2 つのカルボニル炭素の対称伸縮振動、 1700 cm^{-1} 付近のピークは同カルボニル炭素の非対称伸縮振動、 1370 cm^{-1} 付近のピークはイミド環窒素（N）とシクロヘキシル基 1 位炭素の単結合の伸縮振動に帰属される信号である。以下、粉末 IR スペクトルにおける信号帰属は、各図中に示すとおりである。

各イミド化合物の粉末 IR スペクトルは、日本分光社製の FT / IR - 4200 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、粉末 KBr 法により測定した。測定条件は、以下のとおりである。

- ・波数域： $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$
- ・分解能： 4 cm^{-1}
- ・積算回数：32 回

【0040】

次に、得られたイミド化合物（NTMC）の分散薄膜を作製した。

具体的には、まず、サンプル瓶中で、ポリメチルメタクリレート 0.9076 g に、クロロホルム 5 mL を加え、室温（20 付近）で半日攪拌後、イミド化合物（NTMC）0.002 g を加えた。このとき、NTMC の固形分濃度が 0.2 質量％になるように調製した。その後、室温で半日攪拌した。得られた液体を $10 \times 13 \text{ mm}$ の石英基板上に塗布し、真空条件下、90 で 1 時間加熱乾燥した。こうして、イミド化合物（NTMC）の分散薄膜を得た。

【 0 0 4 1 】

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 365 nm）の短時間（1 秒以下）照射によって、400 nm 付近に蛍光発光を示したが、燐光発光は示さなかった。一方、室温真空条件下では、525 nm 付近に燐光発光を示した。

ここで、発光スペクトル測定における蛍光と燐光との判別は、次のように行った。すなわち、紫外光源からの連続波光を光学チョッパー用いてパルス幅が約 2 ms の擬似パルス光に変換し、これを試料に照射した後、約 1 ms の遅延時間を設け、蛍光が消光した後に観測された発光成分を燐光とした。

【 0 0 4 2 】

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 $5.83 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、波長 365 nm の紫外光を室温大気中で 15 分照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が観測された。この結果を図 1 に示す。

図 1 は、発光スペクトルを示すグラフであり、より詳細には、励起光照射開始 0 分後、15 分後および励起光照射停止直後の発光スペクトルを示す。図 1 において、縦軸は発光強度、横軸は波長（nm）を示す。図 1 中には、450 ~ 650 nm の波長範囲の発光スペクトルの拡大図を載せている。

【 0 0 4 3 】

図 1 に示されるように、励起光照射停止直後に、波長 450 ~ 650 nm に残光を示した。光量 $5.83 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、波長 365 nm の励起光を 15 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、時定数 1.491 秒の残光が観測された。この結果を図 2 に示す。

図 2 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 2 に示すように、励起光を長時間照射することで、室温大気中で長寿命の残光を発現した。

【 0 0 4 4 】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、蛍光および燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が生じた。

また、発光強度の変化が生じるまでに、発光強度が変化しない誘導時間が観測された。この誘導時間の間は、励起光の照射停止後に残光は観測されず、誘導時間後、燐光強度が増大し始めると、励起光の照射停止後に図 2 で示されるような残光が観測された。この結果を図 3 に示す。

図 3 は、波長 400 nm の蛍光および波長 530 nm の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 3 は、光量 $5.83 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、波長 365 nm の紫外光を照射し続けたときの発光強度変化を示しており、誘導時間は 57.2 秒であった。

さらに、イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中における蛍光および燐光の発光強度の時間変化を、光量が $0.50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $1.58 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $3.00 \text{ mW} / \text{cm}^2$ および $11.05 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外光（波長はいずれも 365 nm）を用いて測定した。その結果、光量の増大に伴い、誘導時間の減少が観測された。この結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

また、光量が $0.50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $1.58 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $3.00 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $5.83 \text{ mW} / \text{cm}^2$ および $11.05 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外光（波長 365 nm）を用いて、イミド化合物の分散薄膜に対し 15 分間紫外線を照射し、その後、励起光の照射停止後に観測される発光強度減衰曲線を用い、残光の寿命の時定数を算出した。この結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

さらに、イミド化合物の分散薄膜に、室温真空条件下で紫外光を照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が即座に生じ、発光強度が変化しない誘導時間は観

10

20

30

40

50

測されなかった。この結果を図 4 に示す。

図 4 は、光量 0.50 mW/cm^2 、波長 365 nm の紫外光を照射し続けたときの蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。

【0047】

実施例 2

まず、実施例 1 と同様の手順で、上記式 (2) で表されるイミド化合物である N, N' -ジシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルジイミド (sBPDAMC) の固体粉末を得た。

得られたイミド化合物 (sBPDAMC) について、 ^1H NMR チャートおよび粉末 IR スペクトルを測定した。

図 24 は、イミド化合物 (sBPDAMC) の ^1H NMR チャートを示すグラフであり、図 25 は、イミド化合物 (sBPDAMC) の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【0048】

次に、実施例 1 と同様の手順で、イミド化合物 (sBPDAMC) の分散薄膜を得た。

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 340 nm ）の短時間照射によって、 390 nm 付近に蛍光発光を示したが、燐光発光は示さなかった。一方、室温真空条件下では、 520 nm 付近に燐光発光を示した。

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 0.50 mW/cm^2 、波長 340 nm の紫外光を室温大気中で 15 分照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が観測された。この結果を図 5 に示す。

図 5 は、発光スペクトルを示すグラフであり、より詳細には、励起光照射開始 0 分後、15 分後および励起光照射停止直後の発光スペクトルを示す。図 5 において、縦軸は発光強度、横軸は波長（nm）を示す。

【0049】

図 5 に示されるように、励起光照射停止直後に、波長 $450 \sim 650 \text{ nm}$ に残光を示した。光量 5.76 mW/cm^2 、波長 340 nm の励起光を 15 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、時定数 0.753 秒の残光が観測された。この結果を図 6 に示す。

図 6 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 6 に示すように、励起光を長時間照射することで、室温大気中で長寿命の残光を発現した。

【0050】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、蛍光および燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が生じた。

また、発光強度の変化が生じるまでに、発光強度が変化しない誘導時間が観測された。この誘導時間の間は、励起光の照射停止後に残光は観測されず、誘導時間後、燐光強度が増大し始めると、励起光の照射停止後に図 6 で示されるような残光が観測された。この結果を図 7 に示す。

図 7 は、波長 390 nm の蛍光および波長 525 nm の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 7 は、光量 2.99 mW/cm^2 、波長 340 nm の紫外光を照射し続けたときの発光強度変化を示しており、誘導時間は 23.9 秒であった。

さらに、イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中における蛍光および燐光の発光強度の時間変化を、光量が 0.50 mW/cm^2 、 1.00 mW/cm^2 、 5.76 mW/cm^2 および 11.03 mW/cm^2 の紫外光（波長はいずれも 340 nm ）を用いて測定した。その結果、光量の増大に伴い、誘導時間の減少が観測された。この結果を下記表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

また、光量が 0.50 mW/cm^2 、 1.00 mW/cm^2 、 2.99 mW/cm^2 、 5.76 mW/cm^2 および 11.03 mW/cm^2 の紫外光（波長 340 nm ）を用いて、イミド化合物の分散薄膜に対し 15 分間紫外線を照射し、その後、励起光の照射停止後に観測される発光強度減衰曲線を用い、残光の寿命の時定数を算出した。この結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

さらに、イミド化合物の分散薄膜に、室温真空条件下で紫外光を照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が即座に生じ、発光強度が変化しない誘導時間は観測されなかった。この結果を図 8 に示す。

10

図 8 は、光量 0.50 mW/cm^2 、波長 340 nm の紫外光を照射し続けたときの蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。

【 0 0 5 3 】

実施例 3

まず、実施例 1 と同様の手順で、上記式（3）で表されるイミド化合物である N, N' -ジシクロヘキシル-4, 4'-オキシジフタル酸ジイミド（ODPAMC）の固体粉末を得た。

得られたイミド化合物（ODPAMC）について、 ^1H NMR チャートおよび粉末 IR スペクトルを測定した。

20

図 26 は、イミド化合物（ODPAMC）の ^1H NMR チャートを示すグラフであり、図 27 は、イミド化合物（ODPAMC）の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【 0 0 5 4 】

次に、実施例 1 と同様の手順で、イミド化合物（ODPAMC）の分散薄膜を得た。

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 340 nm ）の短時間照射によって、 390 nm 付近に蛍光発光を示したが、燐光発光は示さなかった。一方、室温真空条件下では、 480 nm 付近に燐光発光を示した。

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 2.99 mW/cm^2 、 340 nm の紫外光を室温大気中で 15 分照射し続けたところ、蛍光強度の減少と燐光強度の増大が観測された。この結果を図 9 に示す。

30

図 9 は、発光スペクトルを示すグラフであり、より詳細には、励起光照射開始 0 分後、 15 分後および励起光照射停止直後の発光スペクトルを示す。図 9 において、縦軸は発光強度、横軸は波長（ nm ）を示す。

【 0 0 5 5 】

図 9 に示されるように、励起光照射停止直後に、波長 $450 \sim 650 \text{ nm}$ に残光を示した。光量 5.76 mW/cm^2 、波長 340 nm の励起光を 15 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、時定数 0.336 秒の残光が観測された。この結果を図 10 に示す。

図 10 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 10 に示すように、励起光を長時間照射することで、室温大気中で長寿命の残光を発現した。

40

【 0 0 5 6 】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、蛍光および燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が生じた。

また、発光強度の変化が生じるまでに、発光強度が変化しない誘導時間が観測された。この誘導時間の間は、励起光の照射停止後に残光は観測されず、誘導時間後、燐光強度が増大し始めると、励起光の照射停止後に図 10 で示されるような残光が観測された。この結果を図 11 に示す。

図 11 は、波長 390 nm の蛍光および波長 480 nm の燐光の発光強度の時間変化を

50

示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 1 1 は、光量 1.00 mW/cm^2 、波長 340 nm の紫外光を照射し続けたときの発光強度変化を示しており、誘導時間は 183.3 秒であった。

さらに、イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中における蛍光および燐光の発光強度の時間変化を、光量が 0.50 mW/cm^2 、 2.99 mW/cm^2 、 5.76 mW/cm^2 および 11.03 mW/cm^2 の紫外光（波長はいずれも 340 nm ）を用いて測定した。その結果、光量の増大に伴い、誘導時間の減少が観測された。この結果を下記表 1 に示す。

【0057】

また、光量が 0.50 mW/cm^2 、 1.00 mW/cm^2 、 2.99 mW/cm^2 、 5.76 mW/cm^2 および 11.03 mW/cm^2 の紫外光（波長 340 nm ）を用いて、イミド化合物の分散薄膜に対し 15 分間紫外線を照射し、その後、励起光の照射停止後に観測される発光強度減衰曲線を用い、残光の寿命の時定数を算出した。この結果を下記表 2 に示す。

【0058】

さらに、イミド化合物の分散薄膜に、室温真空条件下で紫外光を照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が即座に生じ、発光強度が変化しない誘導時間は観測されなかった。この結果を図 1 2 に示す。

図 1 2 は、光量 0.50 mW/cm^2 、波長 340 nm の紫外光を照射し続けたときの蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。

【0059】

実施例 4

まず、実施例 1 と同様の手順で、上記式（4）で表されるイミド化合物である N, N' -ジシクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ナフタレンジイミド（NPMC）の固体粉末を得た。

得られたイミド化合物（NPMC）について、 ^1H NMR チャートおよび粉末 IR スペクトルを測定した。

図 2 8 は、イミド化合物（NPMC）の ^1H NMR チャートを示すグラフであり、図 2 9 は、イミド化合物（NPMC）の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【0060】

次に、実施例 1 と同様の手順で、イミド化合物（NPMC）の分散薄膜を得た。

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 365 nm ）の短時間照射によって、 410 および 480 nm 付近に蛍光発光を示したが、燐光発光は示さなかった。一方、室温真空条件下では、 620 nm 付近に燐光発光を示した。

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 6.05 mW/cm^2 、 365 nm の紫外光を室温大気中で 15 分照射し続けたところ、燐光強度の増大が観測された。この結果を図 1 3 に示す。

図 1 3 は、発光スペクトルを示すグラフであり、より詳細には、励起光照射開始 0 分後、15 分後および励起光照射停止直後の発光スペクトルを示す。図 1 3 において、縦軸は発光強度、横軸は波長（ nm ）を示す。

【0061】

図 1 3 に示されるように、励起光照射停止直後に、波長 $600 \sim 800 \text{ nm}$ に残光を示した。光量 11.01 mW/cm^2 、波長 365 nm の励起光を 15 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、時定数 0.027 秒の残光が観測された。この結果を図 1 4 に示す。

図 1 4 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 1 4 に示すように、励起光を長時間照射することで、室温大気中で長寿命の残光を発現した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、蛍光および燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が生じた。

また、発光強度の変化が生じるまでに、発光強度が変化しない誘導時間が観測された。この誘導時間の間は、励起光の照射停止後に残光は観測されず、誘導時間後、燐光強度が増大し始めると、励起光の照射停止後に図 1 4 で示されるような残光が観測された。この結果を図 1 5 に示す。

図 1 5 は、波長 4 8 0 n m の蛍光および波長 6 2 0 n m の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 1 5 は、光量 $1.51 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、波長 3 6 5 n m の紫外光を照射し続けたときの

10

発光強度変化を示しており、誘導時間は 4 2 4 . 9 秒であった。

さらに、イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中における蛍光および燐光の発光強度の時間変化を、光量が $3.10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $6.05 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $11.01 \text{ mW} / \text{cm}^2$ および $20.04 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外光（波長はいずれも 3 6 5 n m）を用いて測定した。その結果、光量の増大に伴い、誘導時間の減少が観測された。この結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

また、光量が $1.51 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $3.10 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $6.05 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $11.01 \text{ mW} / \text{cm}^2$ および $20.04 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外光（波長 3 6 5 n m）を用いて、イミド化合物の分散薄膜に対し 1 5 分間紫外線を照射し、その後、励起光の照射停止後に観測される発光強度減衰曲線を用い、残光の寿命の時定数を算出した。この結果を下記表 2 に示す。

20

【 0 0 6 4 】

さらに、イミド化合物の分散薄膜に、室温真空条件下で紫外光を照射し続けたところ、蛍光強度の減少および燐光強度の増大が即座に生じ、発光強度が変化しない誘導時間は観測されなかった。この結果を図 1 6 に示す。

図 1 6 は、光量 $1.51 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、波長 3 6 5 n m の紫外光を照射し続けたときの蛍光および燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。

【 0 0 6 5 】

30

比較例 1

まず、実施例 1 と同様の手順で、ナフタレン部に臭素を含むイミド化合物である、下記式（X 1）で表される N , N ' - ジシクロヘキシル - 1 , 5 - ジブromo - 2 , 3 , 6 , 7 - ナフタレンジイミド（D B r N T M C）の固体粉末を得た。

【 0 0 6 6 】

【化 5】



【 0 0 6 7 】

得られたイミド化合物（D B r N T M C）について、 ^1H N M R チャートおよび粉末 I R スペクトルを測定した。

図 3 0 は、イミド化合物（D B r N T M C）の ^1H N M R チャートを示すグラフであり、図 3 1 は、イミド化合物（D B r N T M C）の粉末 I R スペクトルを示すグラフである。

【 0 0 6 8 】

次に、実施例 1 と同様の手順で、イミド化合物（D B r N T M C）の分散薄膜を得た。

50

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 365 nm）の短時間照射によって、415 nm 付近に蛍光発光を、525 nm 付近に燐光発光を示した。

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 0.50 mW/cm^2 、365 nm の紫外光を室温大気中で 20 分照射し続けたところ、発光スペクトルに変化は観測されなかった。光量 0.50 mW/cm^2 、波長 365 nm の励起光を 20 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、残光は観測されなかった。この結果を図 17 に示す。

図 17 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 17 に示すように、室温大気中で燐光発光を示す D B r N T M C の分散薄膜は、残光を発現しなかった。

10

【0069】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、蛍光および燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、蛍光強度および燐光強度の変化は観測されなかった。この結果を図 18 に示す。

図 18 は、波長 415 nm の蛍光および波長 525 nm の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 18 は、光量 0.50 mW/cm^2 、波長 365 nm の紫外光を照射し続けたときの発光強度変化を示す。

【0070】

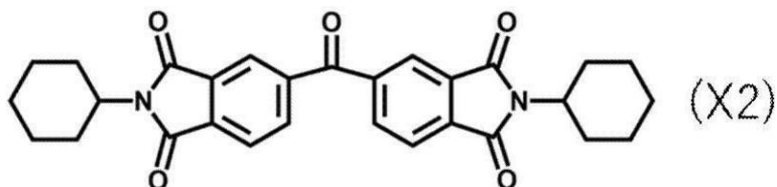
20

比較例 2

まず、実施例 1 と同様の手順で、下記式（X2）で表されるイミド化合物である N, N' - ジシクロヘキシル - 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンジイミド（BTDAMC）の固体粉末を得た。

【0071】

【化 6】



【0072】

得られたイミド化合物（BTDAMC）について、 ^1H NMR チャートおよび粉末 IR スペクトルを測定した。

図 32 は、イミド化合物（BTDAMC）の ^1H NMR チャートを示すグラフであり、図 33 は、イミド化合物（BTDAMC）の粉末 IR スペクトルを示すグラフである。

【0073】

次に、実施例 1 と同様の手順で、イミド化合物（BTDAMC）の分散薄膜を得た。

得られたイミド化合物の分散薄膜の発光スペクトル測定を、室温大気中で行ったところ、紫外線（波長 340 nm）の短時間照射によって蛍光発光は示さず、510 nm 付近に燐光発光を示した。

40

イミド化合物の分散薄膜に対し、光量 0.50 mW/cm^2 、340 nm の紫外光を室温大気中で 15 分照射し続けたところ、燐光強度の増大および燐光ピークの長波長化が観測された。この結果を図 19 に示す。図 19 は、発光スペクトルを示すグラフであり、より詳細には、励起光照射開始 0 分後、15 分後および励起光照射停止直後の発光スペクトルを示す。図 19 において、縦軸は発光強度、横軸は波長（nm）を示す。

【0074】

図 19 に示されるように、励起光照射停止直後に残光は示さなかった。光量 0.50 mW/cm^2 、波長 340 nm の励起光を室温大気中で 15 分照射し、照射停止前後における残光の発光強度減衰曲線を測定したところ、発光強度が即座に減衰することが確認され

た。この結果を図 2 0 に示す。

図 2 0 は、発光強度減衰曲線を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 2 0 に示すように、B T D A M C の分散薄膜においては、励起光を長時間照射しても、残光を発現しなかった。

【 0 0 7 5 】

イミド化合物の分散薄膜の励起光照射中に、燐光の発光強度の時間変化を測定したところ、燐光強度の増大が生じた。このとき、発光強度の変化は即座に生じ、発光強度が変化しない誘導時間は観測されなかった。この結果を図 2 1 に示す。

図 2 1 は、波長 5 1 0 n m の燐光の発光強度の時間変化を示すグラフであり、縦軸は発光強度、横軸は励起光照射開始からの経過時間（分）を示す。図 2 1 は、光量 0 . 5 0 m W / c m ²、波長 3 4 0 n m の紫外光を照射し続けたときの発光強度変化を示す。

10

【 0 0 7 6 】

【表 1】

表 1

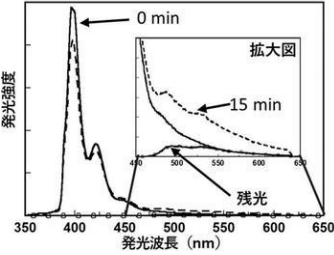
化合物名	光量 (mW/cm ²)	励起波長 (nm)	誘導時間 (秒)
実施例1 NTMC	0.50	365	655.7
	1.58	365	232.6
	3.00	365	114.1
	5.83	365	57.2
	11.05	365	27.8
実施例2 sBPDAMC	0.50	340	164.8
	1.00	340	75.8
	2.99	340	23.9
	5.76	340	12.6
	11.03	340	3.3
実施例3 ODPAMC	0.50	340	366.8
	1.00	340	183.3
	2.99	340	76.9
	5.76	340	20.9
	11.03	340	24.4
実施例4 NPMC	1.51	365	424.9
	3.10	365	194.1
	6.05	365	48.67
	11.01	365	12.3
	20.04	365	2.6

【 0 0 7 7 】

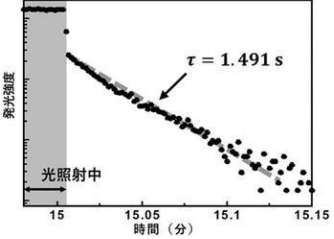
【表 2】
表2

化合物名	光量 (mW/cm ²)	励起波長 (nm)	時定数 (秒)
実施例1 NTMC	0.50	365	0.973
	1.58	365	1.298
	3.00	365	1.510
	5.83	365	1.491
	11.05	365	1.568
実施例2 sBPDAMC	0.50	340	0.830
	1.00	340	0.627
	2.99	340	0.763
	5.76	340	0.753
	11.03	340	1.395
実施例3 ODPAMC	0.50	340	0.334
	1.00	340	0.362
	2.99	340	0.324
	5.76	340	0.336
	11.03	340	0.337
実施例4 NPMC	1.51	365	—
	3.10	365	0.014
	6.05	365	0.031
	11.01	365	0.027
	20.04	365	0.028

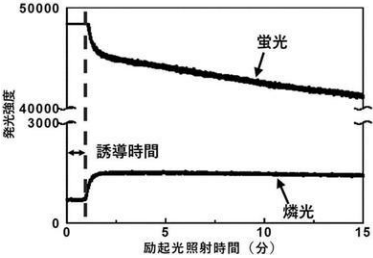
【図 1】



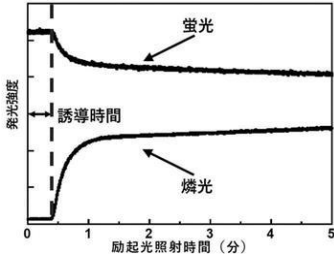
【図 2】



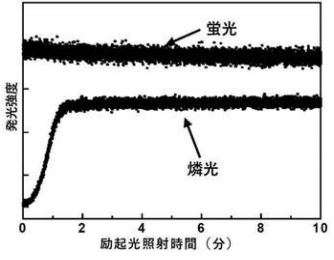
【図 3】



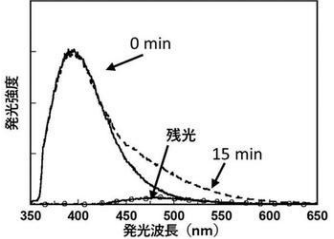
【図 7】



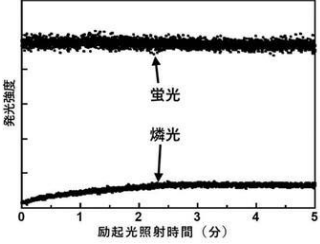
【図 8】



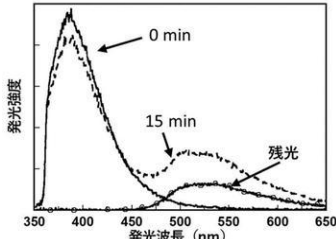
【図 9】



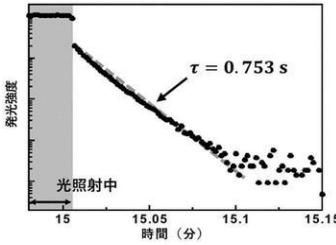
【図 4】



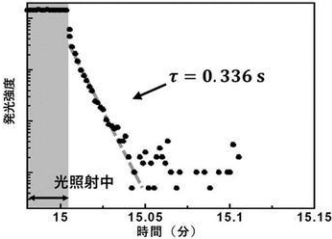
【図 5】



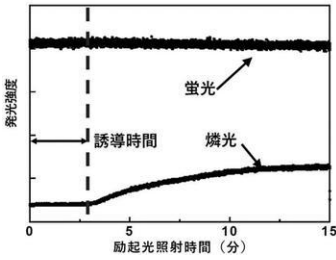
【図 6】



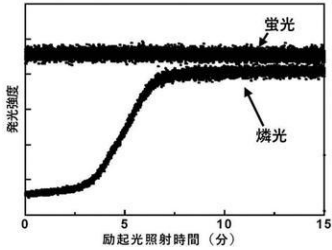
【図 10】



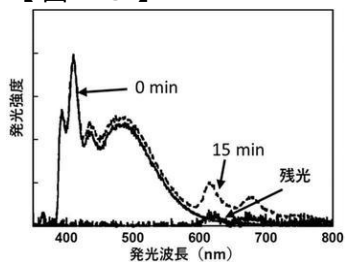
【図 11】



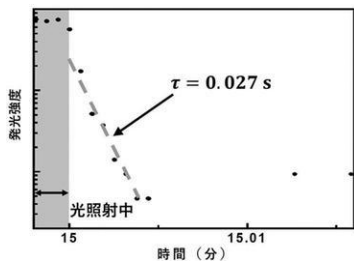
【図 12】



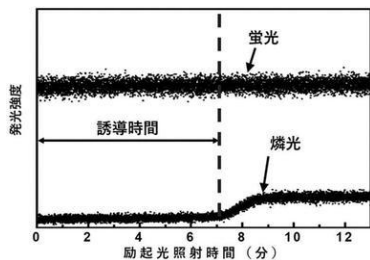
【図 1 3】



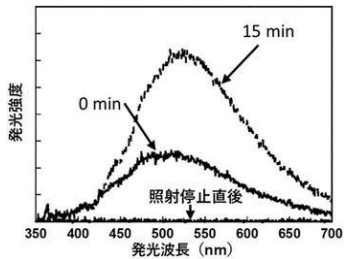
【図 1 4】



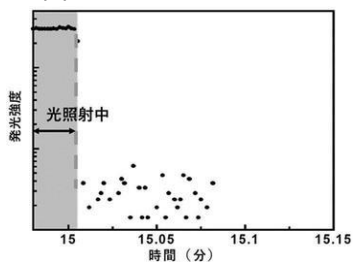
【図 1 5】



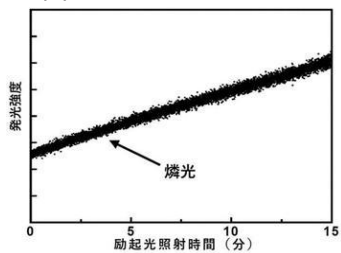
【図 1 9】



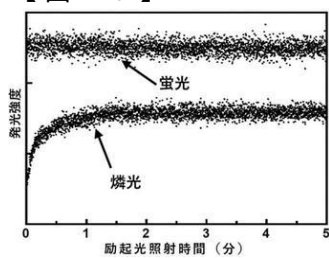
【図 2 0】



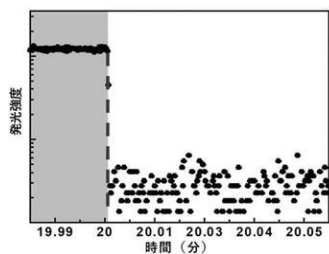
【図 2 1】



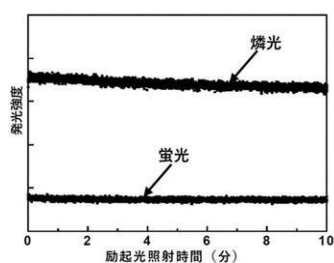
【図 1 6】



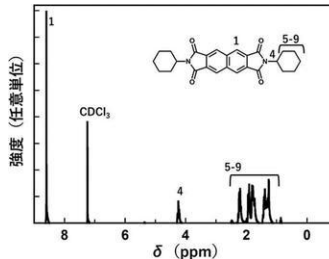
【図 1 7】



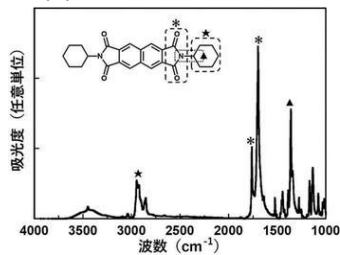
【図 1 8】



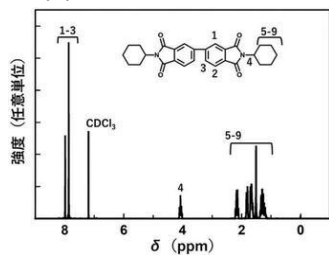
【図 2 2】



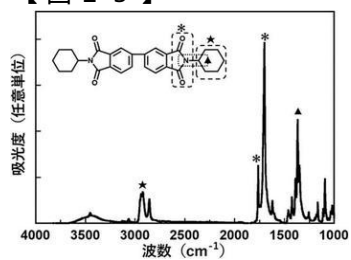
【図 2 3】



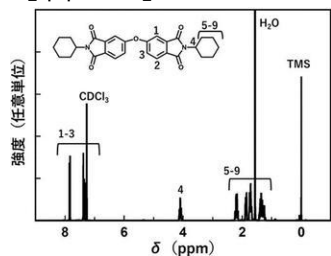
【図 2 4】



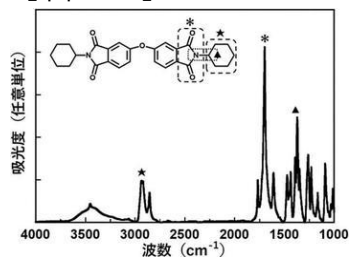
【図 25】



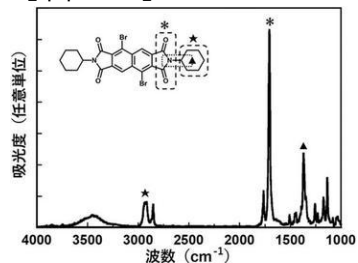
【図 26】



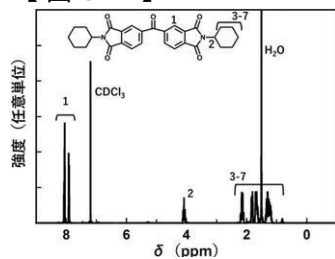
【図 27】



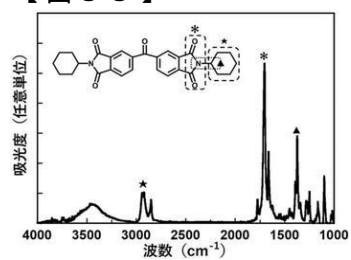
【図 31】



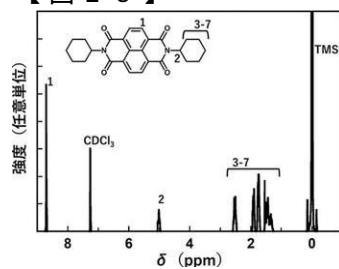
【図 32】



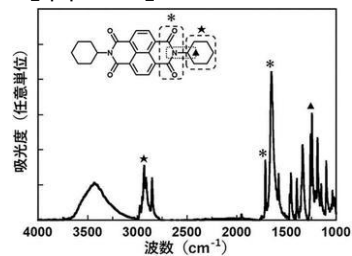
【図 33】



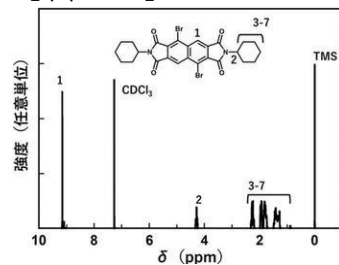
【図 28】



【図 29】



【図 30】



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 慎治
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 佐野 浩介
東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内
- (72)発明者 森 浩章
東京都台東区蔵前二丁目 1 7 番 4 号 J F E ケミカル株式会社内

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 1 1 2 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 4 4 0 7 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 0 6 3 8 1 8 (J P , A)
WAKITA, Junji et al. , Molecular Design, Synthesis, and Properties of Highly Fluorescent Polyimides , J. Phys. Chem. B , Vol. 113 , 2009年 , 15212-15224

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-------------|
| C 0 9 K | 1 1 / 0 6 |
| C 0 7 D | 2 0 9 / 4 8 |
| C 0 7 D | 4 8 7 / 0 4 |
| G 0 1 N | 2 1 / 6 4 |