

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2021～2023
課題番号：21H01995
研究課題名(和文) 高圧誘起の発光スペクトル変化を鍵とする耐熱透明・室温燐光ポリマーの創製と機構解明

研究課題名(英文) Development and mechanism elucidation of thermostable transparent room temperature phosphorescent polymers based on high pressure-induced change in emission spectrum

研究代表者
安藤 慎治 (ANDO, SHINJI)
東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：00272667
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,200,000円

研究成果の概要(和文)：特筆すべき成果の1つ目は、イミド化合物3種を非晶質媒体中に分散した薄膜が、室温・大気中で青色蛍光とともに、極めて長い(数秒以上)寿命の緑色燐光を発する現象を見だし、その後紫外線数分以上、照射した場合、分単位の「誘導時間」のあと、燐光発光が徐々に増大しながら飽和し、照射終了後、数秒以上の深緑色の残光を観測した。これをPIDLと名付け、光物理過程を解明した。2つ目は、臭素を含むイミド化合物およびポリイミドの室温燐光が、超高圧印加により発光強度の顕著な増強を示すことを確認した。これは「圧力誘起発光増強」(PIEE)と呼ばれる現象で、非晶性ポリマーの室温燐光におけるPIEEの初めての観測例である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温常圧での遅延燐光発光はこれまでも知られていたが、長時間照射遅延燐光(PIDL)においては、酸素存在下では燐光の発光開始までに明確な誘導時間が存在すること、真空中では誘導時間が観測されないこと、誘導時間は雰囲気中の酸素濃度に比例すること、そして燐光寿命が照射時間ともなって増強される蓄光性を示すことが新たな発見であり、高解像ナノイメージングや高感度センシングに応用可能である。また、超高圧印加による圧力誘起発光増強現象も知られていたが、対象は有機低分子結晶に限られており、高耐熱性を有する非晶性ポリイミドにおいて観測されたことは新たな発見であり、極端条件下での圧力センサーなどに応用可能である。

研究成果の概要(英文)：There are two notable achievements of this research project. First, we found that thin films of three imide compounds dispersed in a transparent matrix (PMMA) exhibit extremely long-lived green phosphorescence (more than a few seconds) as well as blue fluorescence emission at room temperature in air. After an "induction time" of several minutes, the phosphorescent emission gradually increases and approaches saturation, and a dark green afterglow of several seconds or more is emitted after the end of irradiation. Second, room-temperature phosphorescence of different imide compounds and polyimides containing bromine atoms showed a remarkable enhancement of luminescence intensity when ultrahigh pressure was applied (1-8.5 GPa). This phenomenon is known as pressure-induced emission enhancement (PIEE) and is the first observation of PIEE in room-temperature phosphorescence emitted by an amorphous polymer (polyimide).

研究分野：高分子物性・構造

キーワード：高圧誘起発光 ダイアモンド・アンビル・セル 顕微分光 時間依存密度汎関数法 高発光性ポリイミド 連続照射誘起遅延発光 室温燐光 酸素消光

1. 研究開始当初の背景

われわれはこれまで、ポリイミド (PI) を中心に、芳香族ポリマー材料の光・電子・熱物性制御と機能化に取り組んできたが、その過程で高分子の局所運動状態や凝集状態を意図的に強く変化させる外部摂動として「静水圧印加」が有効であることに着目し、高圧印加の方法として高分子薄膜への適用例が極めて少ないダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) 法に分光分析法を組み合わせ、高圧下での高分子薄膜のスペクトル解析法を開発して、各種 PI 薄膜の光学物性変化 (光吸収・蛍光・燐光スペクトルや屈折率・複屈折) を観測してきた。その結果、PI の高圧下での顕著な光物性変化が初めて観測され、その凝集状態と光学特性が密接な関係にあることが明らかとなった。特に重ハロゲンである臭素を導入したイミド化合物 (IC) 及び PI で高圧印加による燐光発光増強が観測されたが、しかしその光物理過程は明らかではなかった。

一方、近年、能動的な光機能を有する有機分子の中でも、励起光照射停止後、数秒以上の発光が観測される長寿命室温燐光が、高解像ナノイメージングや高感度センシングに利用可能なことから注目されている。われわれは、新規の室温燐光性 IC を発見し、これを PMMA 中に分散した薄膜が極めて長い燐光寿命 (数秒以上) を示し、かつその燐光は寿命が照射時間にもなって増強される"蓄光性"を示すとともに、燐光発光が始まるまでに明確な「誘導時間」を有することを確認した。この分子は室温・空气中で明確な残光を示すだけでなく、その燐光は蓄光性を有する。この分子は安価な原料から一段階で合成でき、しかも重原子を含まない特長がある。観測された燐光スペクトルやその寿命は、分子の凝集状態に敏感でかつ高濃度では観測されず、また低温下では増強されるという特徴を示す。つまり、この物質の長寿命室温燐光物性は a) 固体状態での分子の凝集状態、b) 局所的な分子振動状態、c) マトリクス高分子の酸素透過性に関係していることが強く示唆されるが、その詳細は明らかでなかった。

2. 研究の目的

高分子鎖の凝集状態と局所的な分子運動性ならびに分子間相互作用の関係を解明することは、機能性高分子の光物性、特に蛍光や燐光などの発光物性の理解と高性能化の鍵となる。中でも過酷な使用環境に耐える全芳香族 PI の分子鎖は、電子受容体

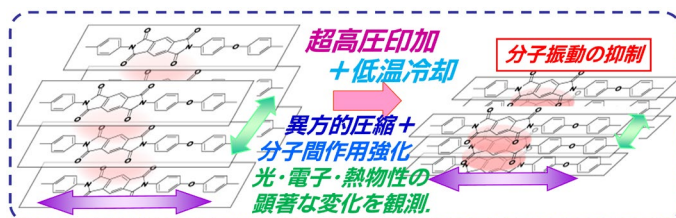


図 1. 極端条件による高分子の局所・秩序構造と物性の変化

として働く"酸無水物部分"と電子供与体として働く"ジアミン部分"が交互に繰り返す構造を有し、電荷移動 (CT) 相互作用の存在が知られている。この相互作用は分子間にも作用することから、PI の各種固体物性 (吸光・発光特性、屈折率・複屈折、熱伝導・熱膨張・体積圧縮、電気絶縁・光電導等) が分子鎖の凝集状態に依存して大きく変化している原因となっている。

本研究では、発光特性を有する芳香族ポリマーの発光・緩和挙動を、極端条件下すなわち高圧下および低温条件下においてその場観測し、それらに見られる物性変化を鍵として、励起状態における電子状態や立体構造の変化と、局所的な分子運動性や振動状態、固体状態での凝集状態との関係を解明することを目的とした。より具体的には、これまでにわれわれが開発した蛍光あるいは燐光発光性ポリイミドやそのモデル化合物の励起・発光スペクトル、量子収率、発光寿命、赤外吸収スペクトルを DAC による高圧下 (1 気圧~10 万気圧: 図 1) とクライオセルによる低温下 (-196°C~室温) で観測し、項間交差や三重項励起子拡散と局所振動や凝集状態変化との関連づけにより、新しい高分子光化学の開拓と新規耐熱発光材料の創製を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、上記のイミド系物質群を端緒に、室温長寿命燐光を示す発光性ポリマーとその関

連物質に対して、高圧（1気圧～10万気圧）と低温（液体窒素温度（-196℃）～室温）を印加しつつ、励起・発光スペクトル、量子収率、発光寿命を測定するとともに、分子の局所運動性に敏感な赤外吸収スペクトルや分子鎖の凝集状態を検知できる誘電スペクトルを観測することで、高圧下および低温下での発光強度増大の原因を解明した。特に、高圧下(>8 GPa)では10%以上の体積圧縮により非晶性高分子の局所振動は強制的に抑制され、コンホメーションや凝集状態変化も生じるため、振動緩和や項間交差に大きな摂動がかかる。これにより励起状態の光物理過程が変化し、発光特性に顕著な変化が観測され、それを解析することで発光機構の解明が可能となる。一方、低温下(-196℃)では、ICやPIの局所運動が抑制されるため、酸素消光がなければ、室温燐光発光が可能となる。酸素消光を防止する手段としては、酸素透過性の低い物質（ポリビニルアルコールやナイロンなど）で発光体を覆うことその他、燐光発光体への長時間露光により三重項酸素へのエネルギー移動を起し、一重項酸素を生成させることが考えられる。これらの検討後、得られた知見に量子化学計算（TD-DFT法）を組み合わせ、無色透明性を維持しながら、室温長寿命燐光や大きなPIEE性を示す新規の耐熱性芳香族ポリマー群を創製し、その実用化検討を行った。

4. 研究成果

初年度(2021)は、新規に合成した3種の芳香族イミド化合物を非晶高分子マトリクス(PMMA)中に分散した薄膜が、室温・大気中において青色の蛍光発光とともに、極めて長い寿命(数秒以上)の緑色燐光発光を示す現象を見いだした。さらにこの薄膜を数分以上、紫外線照射した場合、まず蛍光発光のみを示して燐光発光を示さない分単位の「誘導時間」があり、その後、燐光発光が徐々に増大しながら飽和に近づいていき、照射終了直後には数秒以上の深緑色の残光を発することを見いだした。加えて、真空中では誘導時間が観測されないこと、誘導時間は雰囲気中の酸素濃度に比例すること、そして燐光寿命が照射時間にもなって増強される蓄光性を示すことを確認した。われわれはこれを「長時間照射遅延燐光」(PIDL)と名付け、この特異な発光現象が、励起一重項からの項間交差で生じたイミド化合物(励起三重項)から周囲の酸素(基底三重項)にエネルギー移動が生じ、一重項酸素が生成(酸素消光)することで発現することを明らかにするとともに、その光物理過程を詳細に解析した。

われわれが発見したPIDL現象に対応した新たな光学観測システムを設計し、試料の雰囲気(酸素濃度や湿度)を変化させながら、長時間(~1時間)に渡る紫外線連続照射と光吸収・発光スペクトルの同時観測系を構築したことにより、芳香族イミド化合物への紫外光連続照射ともなう誘導時間の雰囲気中の酸素濃度の依存性の関係を定量化できた。PIDL現象は一般的なPI薄膜では観測されず、また重原子(臭素)を置換した燐光性イミド化合物でも観測されないことから、イミド化合物やPIの光励起状態とその周辺環境(酸素透過性)の極めて微妙なバランスの上に成り立っていると考えられる。

一方、臭素原子を含む別種のイミド化合物およびポリイミドの室温燐光が、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた超高圧印加(1~8.5 GPa)により発光強度の顕著な増強を示すことを確認した。これは"圧力誘起発光増強"(PIEE)と呼ばれる現象で、非晶性ポリマーにおける室温燐光のPIEE現象の最初の観測例と考えられる。この主な原因は、燐光の無輻射遷移を引き起こす局所的な分子運動が高圧印加によって抑制されるためと考えられる。イミド化合物においては、8.5 GPaにおいても発光増強が観測されたが、ポリイミドにおいては1.0 GPaに極大値を示し、1.0 GPa以上の高圧域では発光強度が減少した。これはPIにおいて、三重項励起子間のエネルギー移動が局所的な分子運動の抑制効果を上回ったためと考察できる。

また、これまで結晶性低分子化合物でのみ報告されてきた室温燐光の圧力誘起増強現象を、非晶性ポリイミドにおいて初めて観測することに成功し、DACを用いた非晶性高分子の超高圧での発光現象の解明に新たな扉を開くことができた。非晶性高分子は結晶格子を持たないため、この現象は分子間の相互作用を直接的に反映するものと考えられ、大きな進歩と言える。

なお、芳香族イミド化合物のPIDL現象および含臭素イミド化合物・ポリイミドのPIEE現象を詳細に分析するため、リトアニア物理科学研究所への出張観測(共同研究)を計画していたが、新型コロナウイルス(Covid-19)の影響で延期となったことから、観測対象の光学物性に加え、高分子薄膜の高周波域(10~20 GHz)での温度・湿度可変誘電物性もあわせて検討課題とした。

次年度（2022）は、室温・大気中のみならず、極端条件（低温や高圧下）において PIDL 現象を観測するための装置設計と構築を行った。また、連続照射誘起の長寿命室温遅延燐光現象（PIDL）における発光性分子と局所的な酸素濃度の関係を明らかにするため、酸素透過能の異なる複数の高分子マトリックス（PMMA、ポリスチレン、シクロオレフィンポリマー）を用いた試料作成と観測を行うとともに、蛍光・燐光の発光寿命や極低温での発光スペクトルなど種々の観測結果を総合して、PIDL 現象の光物理過程のモデル構築に成功した。このモデルにおいて個々の光物理過程を対応する微分方程式（反応速度式）で記述し、それらを連立して MatLab による数値シミュレーションを行った結果、実測の結果と極めて良い一致をみた。このことから PIDL 現象の全貌を明らかにすることができた。極低温においては、イミド化合物の分子運動とともに酸素分子の拡散も抑制されるため、室温では数 min であった誘導時間が大幅に短縮（ < 1 min）された。

また、含臭素イミド化合物・ポリイミドで観測された PIEE 現象が、他の重元素（塩素、ヨウ素、硫黄等）を導入した IC および PI でも生ずるかを明らかにするため、新規の含ヨウ素・含硫黄化合物を合成して、特にチアンスレン基を有するイミド化合物でストークスシフトの大きな室温燐光特性を観測した。

次いで、PIDL 現象の光物理過程の全体的なモデルを構築し、それを連立微分方程式（反応速度式）で記述して数値シミュレーションを行った結果、実測結果と極めて良い一致をみた。特に誘導時間の酸素濃度依存性が数値シミュレーションにより定量的に再現できたことは、理論モデルの正当性を強く支持しており、また PIDL 現象の誘導時間が繰り返し利用可能な酸素濃度センサーとして使用できる可能性を示唆している。次いで、室温燐光の圧力誘起増強（PIEE）現象をより広い範囲で観測するため、室温燐光性の発現が予想される新規の含ヨウ素・含硫黄化合物を合成に成功し、特に酸無水物の中央部にチアンスレン基やチオフェン基を有するイミド化合物で特異な燐光挙動を観測し、これらの IC や PI についても PIDL 現象や DAC を用いた PIEE 現象の観測を行った。

最終年度（2023）は、これまでの検討で得られた発光性イミド化合物（IC）とポリイミド（PI）の凝集構造・局所振動と、それらの特異な発光特性（PIDL 発光と PIEE 現象）の相関に関する知見を比較検討しつつ、それらを基盤として高い量子収率を示す室温燐光性 IC および PI の開発を目指した。まず、PIDL を示す IC として、フランおよびチオフェン含有 IC を新規に設計・合成した。また、PMMA 中に二重発光性（蛍光・燐光）IC を分散した薄膜の温度可変（ $100\sim 400$ K）発光スペクトルを酸素下で測定したところ、 140 K 付近で PMMA の局所モード緩和（ γ 緩和）が徐々に活発化して酸素の拡散が促進され、IC の燐光が酸素消光により徐々に減退した。また、セル内を真空条件または窒素、アルゴン、二酸化炭素、ヘリウムで充填し、発光スペクトルと発光寿命の温度変化を測定したところ、4 種の気体分子が PMMA に対して異なる可塑化効果を持つことが示された。加えて、分散媒体（非晶質ポリマー）を PMMA からポリスチレン（PS）、ポリスルホン（PSF）に拡張して、燐光強度の温度依存性を観測したところ、酸素消光により燐光強度が低下する温度が、個々のポリマーで報告されている局所緩和温度（ γ または β 緩和）とよく対応し、また低温での局所緩和挙動が報告されていないシクロオレフィンポリマー（COP）については、 130 K 付近において明確な燐光強度の低下が観測され、これを側鎖エチル基の回転緩和に帰属した。このように、非晶質ポリマー中に分散した IC の低温での燐光発光挙動から、非晶質ポリマー自体の局所緩和に関する情報を得る新手法として応用が可能である。次いで、PIDL の高分子化（PI 化）を目指して新規の二重発光性 PI 共重合体を合成し検討を行ったところ、PIDL は低温においても発現しなかったが、膜表面を酸素透過性の低い PVA で被覆したところ、明確な PIDL を観測した。PVA に助けられたとはいえ、単独の非晶質ポリマーで PIDL が観測された初めての例である。

他方、室温燐光の圧力誘起増強（PIEE）現象を多様な IC や PI で観測するため、室温燐光性が予想される新規の含硫黄化合物を合成し、酸無水物中央部にチアンスレン基を有する 2 種の二重発光性 IC を PMMA に分散した薄膜で、PIEE 現象とともに特異な蛍光・燐光の圧力依存効果（IC 分散濃度により、燐光の圧力増強効果が異なる現象）を観測した。これは IC の分散濃度が高い場合に凝集体が形成され、これが IC 分子の局所運動性を抑制したために、PIEE 現象が増強されたと考えられる。

最後に、3年間の検討で得られた知見を総括するとともに、国内外での学会発表、論文投稿を積極的に進め、研究成果のプライオリティ確保と学会・産業界への情報発信を行うとともに、次世代の耐熱高機能性発光材料の用途展開を進めた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 2023
2. 論文標題 Long-Lived Luminescence Emitted from Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrices after Continuous Ultraviolet Irradiation and its Relation to Oxygen Quenching	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 e202200310
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1QM01280K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinji ANDO	4. 巻 55
2. 論文標題 Characteristic Changes in the Structures and Properties of Polyimides Induced by Very High Pressure up to 8 GPa	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal (Focus review)	6. 最初と最後の頁 645-652
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-023-00759-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Jian LU, Yu ZHANG, Jing LI, Meifang FU, Guoxiang ZOU, Shinji ANDO, Yongbing ZHUANG	4. 巻 56
2. 論文標題 Troeger's Base (TB)-Based Polyimides as Promising Heat-Insulating and Low-K Dielectric Materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2164-2174
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.2c02148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shohei HARA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE	4. 巻 281
2. 論文標題 Vertically Aligned Polyimide Films Prepared from Lyotropic Liquid-crystalline Smectic Precursors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 126100
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2023.126100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ririka SAWADA, Shinji ANDO	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancing Optical, Dielectric, and Thermal Properties of Bio-based Polyimides Incorporating Isomannide with a Bent and Sterically Constrained Conformation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 15053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC02933F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ririka SAWADA, Shinji ANDO	4. 巻 128
2. 論文標題 Polarization Analysis and Humidity Dependence of Dielectric Properties of Aromatic and Semialicyclic Polyimides Measured at 10 GHz	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 6979-6990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.4c01201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mayuko NARA, Eisuke FUJIWARA, Aurimas VYSNIAUSKAS, Vidmantas GULBINAS, Shinji ANDO	4. 巻 26
2. 論文標題 Photophysical Analysis of Dual Fluorescence and Phosphorescence Emissions Observed for Semi-Aliphatic Polyimides at Lower Temperatures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 TBD
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4CP00538D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Naiqiang LIANG, Shigeki KUWATA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 5
2. 論文標題 Large-Stokes-shifted Yellow Photoluminescence Emission from an Imide and Polyimides Forming Multiple Intramolecular Hydrogen Bonds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front	6. 最初と最後の頁 24-32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1QM01280K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ririka SAWADA, Shinji ANDO	4. 巻 55
2. 論文標題 Colorless, Low Dielectric, and Optically Active Semialicyclic Polyimides Incorporating a Biobased Isosorbide Moiety in the Main Chain	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6787-6800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01288	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryohei ISHIGE, Kazuyuki TANAKA, Shinji ANDO	4. 巻 53
2. 論文標題 Quantitative Analysis of Stereoscopic Molecular Orientations in Thermally Reactive and Heterogeneous Noncrystalline Thin Films via Variable-Temperature Infrared Pairs and GI-XRD	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer J.	6. 最初と最後の頁 603-617
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00458-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Eisuke FUJIWARA, Ryoji ORITA, Aurimas VYSNIAUSKAS, Marius FRANCKEVICIUS, Ryohei ISHIGE, Vidmantas GULBINAS, Shinji ANDO	4. 巻 125
2. 論文標題 Ultrafast-Spectroscopic Analysis of Pressure-Induced Variations of Excited-State Energy and Intramolecular Proton Transfer in Semi-Aliphatic Polyimide Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B. (ACS)	6. 最初と最後の頁 2425-2434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c11500	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Marina DOI, Koichiro MUTO, Mayuko NARA, Naiqiang LIANG, Kosuke SANO, Hiroaki MORI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 34
2. 論文標題 Photoluminescence Properties of Copolyimides Containing Naphthalene Core and Analysis of Excitation Energy Transfer between the Dianhydride Moieties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 423-430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Atsuko TABUCHI, Teruaki HAYAKAWA, Shigeki KUWATA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 5
2. 論文標題 Full-Colour Solvatochromic Fluorescence Emitted from a Semi-Aromatic Imide Compound Based on ES IPT and Anion Formation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mater. Adv. (RSC)	6. 最初と最後の頁 5629 - 5638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ma00308a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Naiqiang LIANG, Eisuke FUJIWARA, Mayuko NARA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 3
2. 論文標題 Colorless Copolyimide Films Exhibiting Large Stokes-Shifted Photoluminescence Applicable for Spectral Conversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Polym. Mater.	6. 最初と最後の頁 3911-3921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.1c00474	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Eisuke FUJIWARA, Ryohei ISHIGE, D. Alonso CERRON-INFANTES, M. Josef TAUBLAENDER, Miriam M. UNTERLASS, Shinji ANDO	4. 巻 54
2. 論文標題 Compression and Thermal Expansion Behaviors of Highly Crystalline Polyimide Particles Prepared from Poly(amic acid) and Monomer Salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8714-8725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00779	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Atsuko TABUCHI, Teruaki HAYAKAWA, Shigeki KUWATA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of White-Light Luminescent End-Capped Polyimides Based on FRET and Excited State In-tramolecular Proton Transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers (MDPI)	6. 最初と最後の頁 4050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13224050	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Haonan LIU, Ririka SAWADA, Shana YANAGIMOTO, Yoshiyuki YANAGIMOTO, Shinji ANDO	4. 巻 124
2. 論文標題 Frequency-Dependent Dielectric Properties of Aromatic Polyimides in the 25-330 GHz Range	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 232903
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0205692	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Shinji ANDO, Atsuko TABUCHI, Teruaki HAYAKAWA, Shigeki KUWATA, Ryohei ISHIGE,
2. 発表標題 Photophysical Processes and Sensor Properties of a Multicolor Fluorescent Polyimide with ESIPT Ability
3. 学会等名 STEP1-12 (Montpellier, France) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ririka SAWADA, Mitsutaka OZAKI, Kazuhisa YAJIMA, Shinji ANDO
2. 発表標題 Relationships between Molecular Structure and Optical, Dielectric, and Thermal Properties of Novel Semi-alicyclic Polyimides Containing Bio-derived Isohexides
3. 学会等名 STEP1-12 (Montpellier, France) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO
2. 発表標題 Analysis of Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrix
3. 学会等名 STEP1-12 (Montpellier, France) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shinji ANDO, Hiroka YAMAMATSU
2. 発表標題 Large-Stokes-shifted Dual Photoluminescence of Thianthrene-containing Imide Compounds and Polyimides Undergoing Transient Conformational Changes
3. 学会等名 Polycondensation 2024 (Lyon, France) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yuka ANDO, Marina DOI, Atsuko TABUCHI, Haonan LIU, Shinji ANDO
2. 発表標題 Optical Properties of Thiol-containing Imide Compound via Excited State Intramolecular Proton Transfer
3. 学会等名 Polycondensation 2024 (Lyon, France) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Ririka SAWADA, Haonan LIU, Shinji ANDO
2. 発表標題 Polarization Analysis and Humidity Dependence of Dielectric Properties of Aromatic/Semi-Aromatic Polyimides at 10 GHz
3. 学会等名 Polycondensation 2024 (Lyon, France) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Haonan LIU, Ririka SAWADA, Shana YANAGIMOTO, Yoshiyuki YANAGIMOTO, Shinji ANDO
2. 発表標題 Dielectric Properties of Various Polyimides in the mmWave Range
3. 学会等名 Polycondensation 2024 (Lyon, France) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Shinji ANDO
2. 発表標題 Analysis and Applications of Anisotropic Structure and Properties of Polyimides Generated under Extreme Conditions (Plenary Lecture)
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (Seoul, Korea) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO
2. 発表標題 Photophysical Mechanism of Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrices
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (Seoul, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryuichi ISODA, Koichiro MUTO, Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO
2. 発表標題 Pressure-Induced Enhancement of Phosphorescence from Bromine-Containing Imide Compound and Polyimide
3. 学会等名 Polycondensation 2022 (Seoul, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 イミド化合物分散薄膜の紫外線連続照射により誘起される特異な遅延発光の生成機構
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 磯田 隆一・武藤 江一朗・土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 燐光発光を示す含臭素イミド化合物およびポリイミドの圧力誘起発光増強現象の解明
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 土井 真里奈・武藤 江一朗・奈良 麻優子・梁 乃強・石毛 亮平・安藤 慎治・佐野 浩介・森 浩章
2. 発表標題 ナフタレンおよびピフェニル骨格を有する発光性イミド化合物の遅延発光特性
3. 学会等名 高分子学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯田 隆一・武藤 江一朗・土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 燐光性含臭素ポリイミドの高圧印加による凝集状態と発光特性変化の相関解析
3. 学会等名 高分子学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 真里奈・武藤 江一朗・奈良 麻優子・梁 乃強・森 浩章・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 ナフタレン、ピフェニルおよびオキシジフタル酸骨格を有する発光性イミド化合物の遅延発光特性
3. 学会等名 光化学若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安藤 慎治
2. 発表標題 高圧・高温下における耐熱性高分子の異方的な構造・物性変化の観測と機能開拓
3. 学会等名 高分子学会予稿集（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山松 寛華・田淵 敦子・梁 乃強・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 アダマンチル基を主鎖骨格に有する含硫黄ポリイミドの蛍光・燐光特性
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 真里奈・石毛 亮平・安藤 慎治
2. 発表標題 イミド化合物分散薄膜への紫外光連続照射により誘起される遅延発光の解析
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安藤 慎治
2. 発表標題 ポリイミドを中心とした有機・高分子材料の高周波誘電特性
3. 学会等名 日本ナノファイバー学会予稿集
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Marina DOI, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO
2. 発表標題 Prolonged Irradiation-induced Delayed Luminescence of Imide Compounds Dispersed in Polymer Matrix and its Relation to Oxygen Quenching
3. 学会等名 光化学討論会要旨集
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haonan LIU, Hiroka YAMAMATSU, Ryuichi ISODA, Megumi MATSUDA, Naoki MATSUDA, Tomoya HIGASHIHARA, Shinji ANDO
2. 発表標題 Photoexcitation and High Pressure-Induced Stereostructural Changes and Optical Properties of Polyimide with a Thianthrene Backbone
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土井 真里奈・安藤 慎治
2. 発表標題 低温域での紫外光連続照射によるイミド化合物分散膜の発光挙動と酸素消光過程の解析
3. 学会等名 日本ポリイミド・芳香族系高分子会議要旨集
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 劉 浩男・澤田 梨々花・柳本 舎那・柳本 吉之・安藤 慎治
2. 発表標題 25-330 GHz における各種ポリイミドの誘電分散と双極子・電子分極との関係
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会予稿集
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 安藤 慎治
2. 発表標題 含フッ素ポリイミドの光・熱・誘電特性と機能化
3. 学会等名 フッ素相模セミナー2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Haonan LIU, Ririka SAWADA, Shana YANAGIMOTO, Yoshiyuki YANAGIMOTO, Shinji ANDO
2. 発表標題 Correlation between the Molecular Structures and Frequency-Dependent Dielectric Properties of Aromatic Polyimides in the 25-330 GHz Range
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 澤田 梨々花・劉 浩男・安藤 慎治
2. 発表標題 バイオベースポリイミド群におけるGHz帯誘電物性の湿度依存性と赤外分光分析を用いた吸湿性の定量評価
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Liangkang YU, Hiroka YAMAMATSU, Ryuichi ISODA, Haonan LIU, Shinji ANDO
2. 発表標題 Correlation between the Photophysical Properties and Structural Changes of Thianthrene-Containing Imide Compound and Polyimide Generated by High Pressure
3. 学会等名 高分子学会予稿集
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 安藤 慎治・澤田梨々花・劉 浩男
2. 発表標題 高周波域 (10, 25 ~ 330 GHz) における芳香族ポリイミドの誘電特性
3. 学会等名 高分子学会フォトニクスポリマー研究会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学物質理工学院 安藤研究室 http://www.ando-cap.mac.titech.ac.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石毛 亮平 (Ishige Ryohei) (20625264)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
リトアニア	ビルニユス物理科学研究所		
ドイツ	コンスタンツ大学		