

有機/無機ハイブリッド形 EL 材料の発光特性

庄山昌志*, 井上幸司*, 杉浦祐哉**, 宇野貴浩**, 久保雅敬**, 伊藤敬人**

Luminescence Properties of Organic/Inorganic Hybrid Electroluminescent Materials

Masashi SHOYAMA, Koji Inoue, Hiroya SUGIURA, Takahiro UNO, Masataka KUBO and Yoshihito ITOH

Red, green and blue fluorescent poly(arylene vinylene)s were prepared by Wittig reaction. Polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) was carried out in the presence of a mixed solution of these polymers to give a silica hybrid in which RGB fluorescent polymers were immobilized without phase separation. White light emission was observed from the ternary polymer blend/silica hybrid.

Key words: Poly(arylene vinylene), Sol-Gel Method, Organic/Inorganic Hybrid, White Emission

1. はじめに

有機/無機ハイブリッドは、有機化合物と無機化合物の特徴を融合させた新しい複合材料として注目されている^{1,2)}。我々は、有機/無機ハイブリッドの特徴を生かした新しい機能性複合材料を創製することを試み、シリカと複合化する有機ポリマーとして、共役ポリマーに注目した。共役ポリマーは、EL特性や非線形光学特性を有するオプトエレクトロニクス用材料として知られているので^{3,4)}、シリカと複合化することによって、種々の機能発現が期待される。すでに我々は、代表的な共役ポリマーであるポリアリレンビニレンをWittig法によって調製し、ゾル-ゲル法によって、

シリカとの均一なハイブリッドが得られることを見出している⁵⁾。この場合、ポリマーの末端に導入されているホスホニウム塩部位とシリカ中のシラノール官能基との間に静電相互作用が発現し、均一な混和が可能になったと考えられる(図1)。

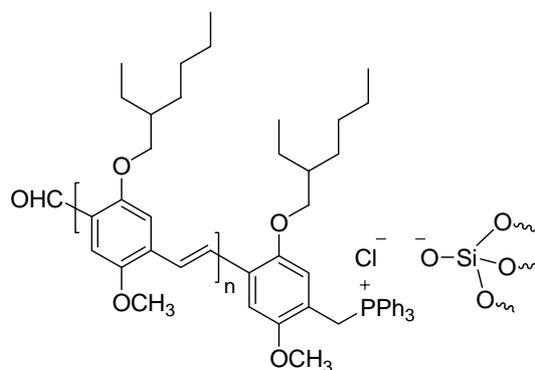


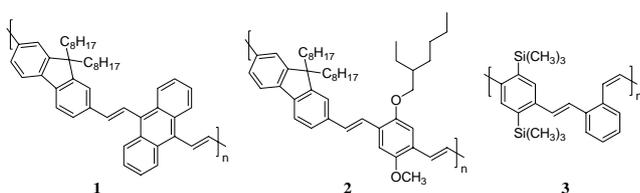
図1 ポリマーとシリカの相互作用の模式図

* 電子・機械情報グループ

** 三重大学工学部分子素材工学科

一方、有機EL素子は、次世代フラットパネルディスプレイとして注目されているが、白色照明としての用途も研究されている。原理的には、三原色(Red, Green, Blue : RGB)の発色分子が同時に発光することで、白色発光が得られるはずであるが、低分子系発光分子の共蒸着や高分子系発光ポリマーのブレンドフィルムの場合、分子間の接触によるエネルギー移動のために、白色発光の実現は容易ではない。これまでのところ、ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンのような不活性透明ポリマー中に発色分子を分散させ、白色発光を実現している研究が報告されている⁶⁻⁸⁾。そこで、本研究では、白色発光を得るための技術として、シリカ中にRGBの発光ポリマーを均一に分散することを考えた。それぞれの発光ポリマーは、シリカマトリクス中に孤立分散された状態で固定化されているので、分子間のエネルギー移動が抑制され、結果として白色発光が観測されると期待される。本報告においては、その基礎的な知見を得るために、RGB発光ポリマーとシリカから成るハイブリッド材料の光学的性質を調べた。

具体的な RGB 発光ポリマーとしては、Wittig 法によって調製したポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイルピニレン)-*alt*-(アンスラセン-9,10-ジイルピニレン)] (1), ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイルピニレン)-*alt*-(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンピニレン)] (2) 及びポリ[(2,5-ビス(トリメチルシリル)-1,4-フェニレンピニレン)-*alt*-(1,2-フェニレンピニレン)] (3) を、それぞれ、赤、緑及び青色発光 共役発光ポリマーとして用いた (図 2)。



赤 (1), 緑 (2), 青 (3)

図 2 実験に用いた発光ポリマー

2. 実験方法

ポリマー 1 (2.0 mg), ポリマー 2 (1.0 mg), ポリマー 3 (3.0 mg), テトラエトキシシラン (TEOS)(4 mL), 四フッ化フラン (THF)(5 mL), 1 M 塩酸 (1 mL) 及びジメチルスルホキシド DMSO (1 mL) の混合物を、ポリプロピレン製プラスチック試験管 (内径: 15 mm, 長さ: 150 mm) に入れ、よく攪拌した。試験管を 60 °C の恒温機内で 48 時間放置してから、徐々に温度を 100 °C まで上げ、さらに 48 時間放置した。得られたゲルを真空乾燥することで、透明な薄オレンジ色固体を得た。

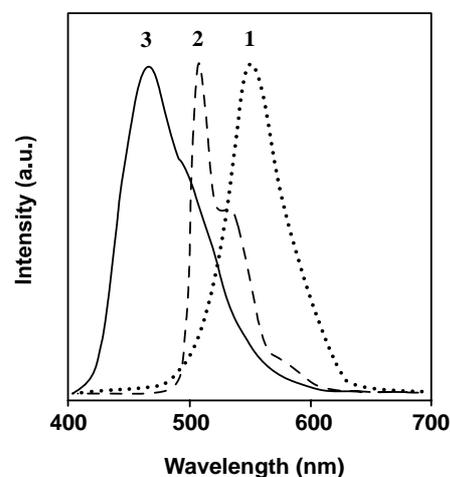
3. 結果と考察

3-1. ゾル-ゲル反応によるハイブリッド化

RGB の発色ポリマーとシリカとのハイブリッド化は、ポリマー 1~3 を THF 溶液の存在下で TEOS の共加水分解反応により行った。代表的な例として、ポリマー 1, 2 及び 3 の重量比が 2 : 1 : 3 のハイブリッドを調製した。また、比較のために、ポリマー 1, 2 及び 3 のブレンドフィルムを石英基板上にキャスト法で作製した (1 : 2 : 3 = 2 : 1 : 3 by weight)。

3-2. 発光特性

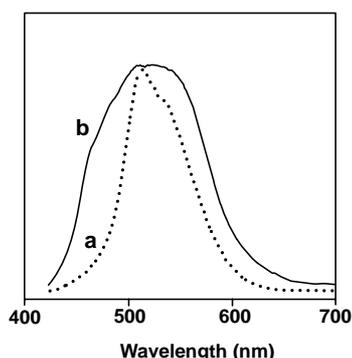
図 3 は、ハイブリッド形成に用いたポリマー 1, 2 及び 3 の THF 溶液の蛍光スペクトルを示している (励起波長: 365 nm)。ポリマー 1 (点線), 2 (破線) 及び 3 (実線) の最大発光波長は、それぞれ、565, 515 及び 470 nm であった。



1: ポリマー1, 2: ポリマー2, 3: ポリマー3

図 3 THF 溶液中での RGB 各ポリマーの発光特性

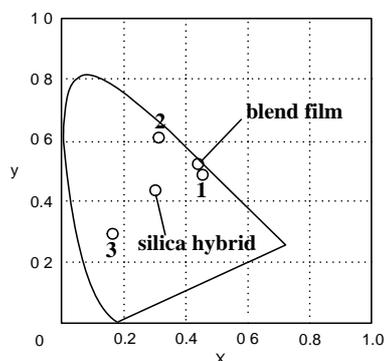
図4は、シリカハイブリッド（実線）とブレンドフィルム（点線）の蛍光スペクトルを示している（励起波長：365 nm）。ブレンドフィルムは幅の狭いスペクトルを与えた。一方、シリカハイブリッドは、450 nmから600 nmにかけて、幅の広いスペクトルが観測され、分子サイズの小さい発光ドメインがシリカマトリクス中で独立に発光していることを示唆している。



(a)ブレンドフィルム (b)シリカハイブリッド

図4 発光スペクトルの比較

図5は、各発光ポリマーの溶液、ブレンドフィルム及びシリカハイブリッドの CIE 色度図を示している。ポリマー 1, 2 及び 3 の溶液発光の色度座標は、それぞれ、(0.44, 0.47), (0.32, 0.61) 及び (0.17, 0.28) であった。ブレンドフィルムの色度座標は、(0.47, 0.48) であり、これは、オレンジ～黄色に相当する。このような発光色の長波長シフトは、発色高分子同士が直接接触することによる短波長側から長波長側へのエネルギーシフトの結果の結果生じたものと考えられる。一方、RGB ポリマーを含んだシリカハイブリッドの色度座標は (0.30, 0.42) であり、1, 2 及び 3 の溶液発光から得られた三角形のほぼ中心に位置している。これはヒトの眼には白色に見える。



1:ポリマー-1, 2:ポリマー-2, 3:ポリマー-3

図5 得られた試料の CIE 色度図

4. まとめ

ゾル - ゲル法により作製された発光ポリマーとシリカのハイブリッド材料の発光スペクトルはブロードなものであり、白色発光であった。このようなシリカハイブリッドを用いて EL 素子を構築することにより、演色性の高い白色発光素子が得られると期待される。

参考文献

1. Novak BM et al.: Hybrid Nanocomposite Materials - between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.* 5, p422-433 (1993).
2. Wen J. et al.: Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, *Chem Mater* 8, p1667-1681 (1996).
3. Bredas JL. Et al.: *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1991).
4. Farchioni R. et al.: *Organic Electronic Materials*, Springer, New York (2001).
5. Kubo M. et al.: Incorporation of π -Conjugated Polymer into Silica: Preparation of Poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]/Silica and Poly(3-hexylthiophene)/Silica Composites, 38, p7314-7320 (2005).
6. Granström M. et al.: White light emission from a polymer blend light emitting diode, *Appl. Phys. Lett.*, 68, p147-149 (1996).
7. He G. Et al.: Enhanced electroluminescence using polystyrene as a matrix, *Appl. Phys. Lett.*, 80, p4247-4249 (2002).
8. Ananthakrishnan N. et al.: Tuning Polymer Light-Emitting Device Emission Colors in Ternary Blends Composed of Conjugated and Nonconjugated Polymers, *Macro molecules*, 38, p7660-7669 (2005).

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています。)