

ゾルゲル法による有機/無機ハイブリッドEL材料の合成

庄山昌志* , 井上幸司* , 久保雅敬** , 伊藤敬人**

Preparation of Organic/Inorganic Hybrid Electroluminescent Materials by the Sol-Gel Method

By Masashi SHOYAMA, Koji INOUE, Masataka KUBO and Yoshihito ITOH

Organic/inorganic hybrid electroluminescent materials were successfully synthesized by the sol-gel method. Poly(3-hexylthiophene) (P3HexTh) was focused as a novel electroluminescent material. Tetra-ethoxy-silane (TEOS) was used as glass matrix material and it was hybridized with P3HexTh in order to improve the durability towards oxidation reaction or humidity. Introduction of -OH groups to the alkyl chains in the P3HexTh was very effective to proceed the interaction between TEOS and P3HexTh.

Key words : electroluminescence, organic/inorganic hybrid, sol-gel method

1. はじめに

有機ELは、分子中の電荷の再結合に由来する発光現象を利用するものであり、自発光性・広視野角・高い応答速度を兼ね備えた次世代平面ディスプレイとして注目されている。しかし、有機EL材料は、空気中の湿気や酸素による加水分解や酸化反応を受けやすく、寿命が短い欠点が指摘されている。

我々のグループはこれまでに、有機EL分子をシリカガラス中に固定化することで、空気との接触を遮断し、有機EL分子の化学的な劣化反応を抑制することを目的として、有機無機ハイブリッド型

のEL薄膜材料について提案をしてきた¹⁾。共役高分子は、代表的な高分子系有機EL分子で、これまでに、さまざまな発光特性を有するものが合成されてきている。したがって、有機共役高分子とガラスとの複合体を調製することで、興味深い発光材料が得られると考えられる。しかし、有機高分子と無機ガラスは親和性が低く相分離しやすいことから、均一な混和を可能とする工夫が必要である。有機EL分子とガラスとの複合化に関する研究例は少なく、わずかに、スルホニウム塩前駆体のゾル-ゲル法を利用して、有機EL分子であるpoly(1,4-phenylene vinylene) (PPV) をシリカと複合させた例のみが報告されているにすぎない²⁻⁵⁾。しかも、この場合、シラノール官能基との相互作用のために共役平面が切断されるので、

* 電子材料研究グループ

** 三重大学工学部分子素材工学科

結果として、良好な発光特性を得ることができないという問題点が指摘されてきた。

我々はこれまでに、代表的な有機 EL 高分子である poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) について、有機無機ハイブリッド化を行い、その EL 材料としての可能性を報告してきた。本報告では、図 1 に示す新たな EL 材料として、poly(3-hexylthiophene) (P3HexTh) について検討を行い、この共役高分子への極性官能基の導入とそのゾル-ゲル法による複合化について報告する。

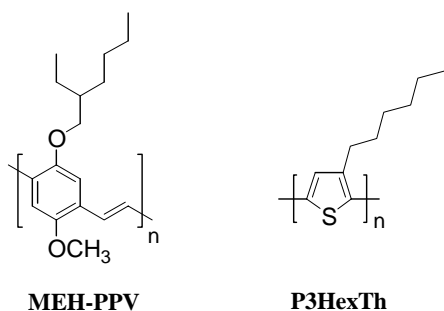


図 1 有機 EL 材料

2. 実験方法

有機EL材料には、新たな共役高分子材料として、poly(3-hexylthiophene) (P3HexTh)を用い、Tetra-ethoxy-silane (TEOS)との混合溶液(ゾル液)を作製し、その後の加熱反応によって有機無機ハイブリッド材料の合成を行った。実施経過としては、まず、P3HexTh/SiO₂複合体の合成について検討し、その後P3HexTh/SiO₂複合体の光学的性質について、分光光度計により評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 P3HexTh/SiO₂複合体の合成

ポリチオフェンは、チオフェンの電界重合による薄膜形成が見出されて以来、代表的な共役高分子として研究が進められている。チオフェン環上にアルキル基やアルキルオキシ基を導入することで生成ポリマーの有機溶媒への溶解性が向上し、

加工性が向上した。また、近年では、3-位にアルキル置換基を有するチオフェンの位置規則的な重合が可能となっている。しかし、いずれの方法においても、得られるポリチオフェンは中性有機分子であり、シラノール基との相互作用が可能となる極性官能基は存在しない。そこで、本研究では、図 2 に示すように、アルキル基の一部に水酸基を導入することで均一な混和を可能にすることを考えた。すなわち、3-hexylthiophene と 3-(6-hydroxy) hexylthiophene の共重合体を用いて、SiO₂とのハイブリッド化を行うこととした。

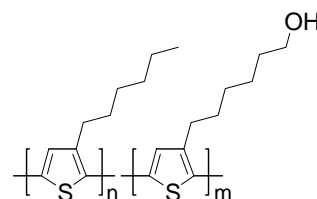


図 2 有機無機ハイブリッド化に用いた共重合体

まず、図 3 に示す反応によってヒドロキシヘキシル基へ変換可能な基を有するチオフェン誘導体 14 を調製した。すなわち、6-chlorohexanol (11) の水酸基をテトラヒドロピラン基で保護してから、3-bromothiophene とのカップリング反応を行い、13 を合成した。酢酸中、NBS を用いることで、2-位に臭素を導入した。得られた 14 の構造は、¹H NMR、¹³C NMR、及び IR スペクトルによって確認した。

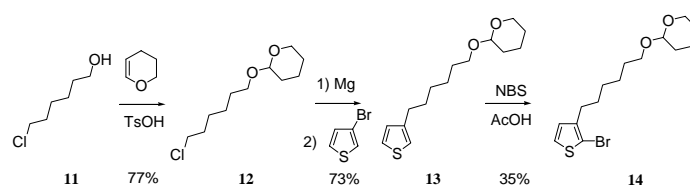


図 3 チオフェン誘導体の合成反応

続いて、図 4 に示すように、McCullough の方法⁶⁾により、14 と 3-hexylthiophene (15) との共重合を行った。ヘキサンを溶媒としたソックスレー抽出によってオリゴマーを除いた後、溶媒をクロロホルムに変えてポリマーを抽出した。

図 5 にポリマー 16 の¹H NMR を示す。チオフェンのプロトンは主に 6.95 ppm に観測され、H-T 結合が 95% 以上生成していることがわかった。

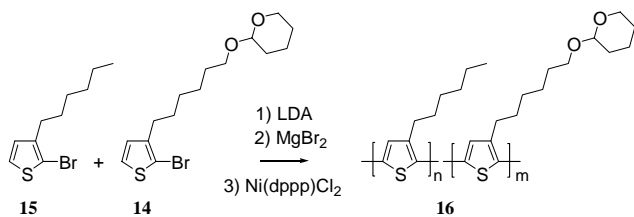


図4 チオフェン誘導体の共重合反応

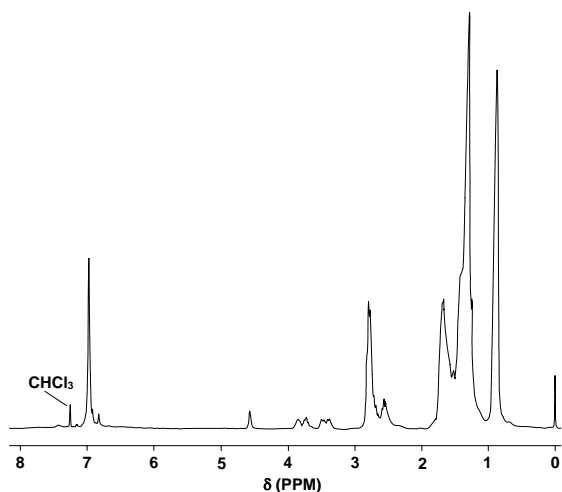


図5 ポリマー16の¹H NMR スペクトル

続いて、得られたポリマー 16 をTHFに溶解させ、少量の希塩酸を加えて室温で攪拌し、水酸基の脱保護を行った。反応後、反応混合物を大量のメタノールに注ぐことによって、ポリマー 17 を単離した(図6)。その結果、表1に示す 17a及び 17bのいずれも、定量的な収率で得ることができた。一例として、17bの¹H NMRスペクトルを図7に示す。テトラヒドロピラニル基のメチンプロトンが完全に消失しており、脱保護反応が定量的に進行したことがわかった。得られた 17 は、金属光沢を有する青紫色固体で、クロロホルム及び THFによく溶解した。

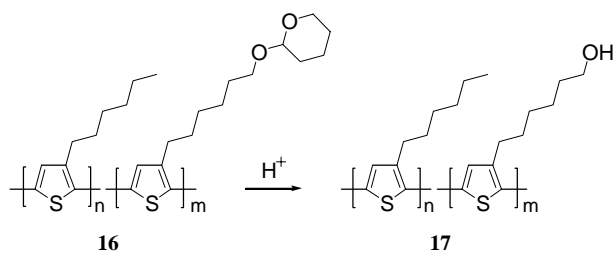


図6 ポリマー17の合成反応

表1 P3HexTh,17a,17bのSiO₂との複合体組成

run	polymer (mg)	Poly./SiO ₂ ratio	appearance
1	P3HexTh(1)	100:0	phase separated
2	17a(1)	89:11	transparent
3	17b(1)	78:22	transparent

得られた 17 のポリマーについて、ゾル - ゲル法により、SiO₂ガラス成分とのハイブリッド化を行った。比較のために 15 の単独重合によって得られるP3HexThについての結果も併せて示した(表1)。P3HexThの場合、得られたゲル中には紫色のポリマーの析出が肉眼ではっきりと確認でき、ゲル化の過程で相分離することがわかった。

一方、全アルキル基の10%以上に水酸基を導入した場合、ほぼ均一な透明ゲルが得られた。すなわち、10mol%程度の水酸基をP3HexThに導入すれば、ポリマー鎖とシリカガラス(シラノール官能基)との間に十分な相互作用が発現し、均一な複合体が得られることがわかった。

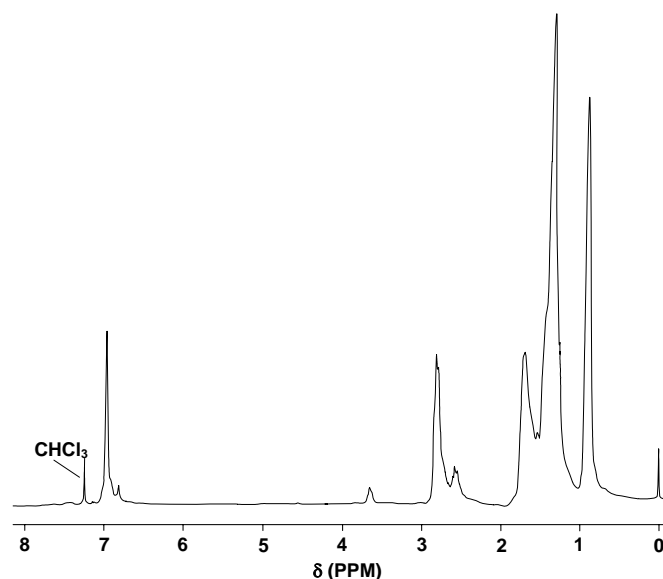


図7 ポリマー17の¹H NMR スペクトル

3.2 P3HexTh/SiO₂複合体の光学的性質

図8に、P3HexTh, 17a及び17bのTHF溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す。いずれも、似たようなスペクトルであるが、P3HexTh, 17a及び17bの最大吸収波長はそれぞれ、450 nm、

440 nm 及び 430 nm となり，アルキル鎖末端に導入された水酸基の割合が増加するにつれ，短波長シフトが観測された．このことから，末端の水酸基同士の立体反発によって，主鎖の共役平面が若干影響を受けていることがわかった．

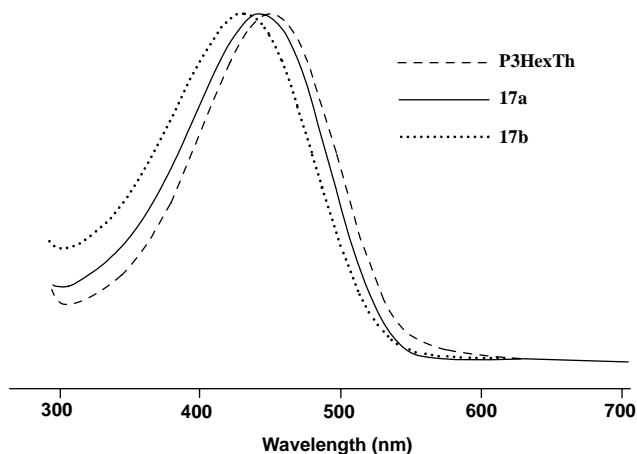


図 8 P3HexTh, 17a 及び 17b の紫外・可視吸収スペクトル(THF 溶液)

図 9 に，P3HexTh, 17a 及び 17b の THF 溶液の蛍光スペクトルを示した．P3HexTh, 17a 及び 17b の最大発光波長は，それぞれ，571 nm, 569 nm 及び 566 nm となり，アルキル鎖に導入された水酸基の割合の増加によって，わずかではあるが短波長シフトが観測された．

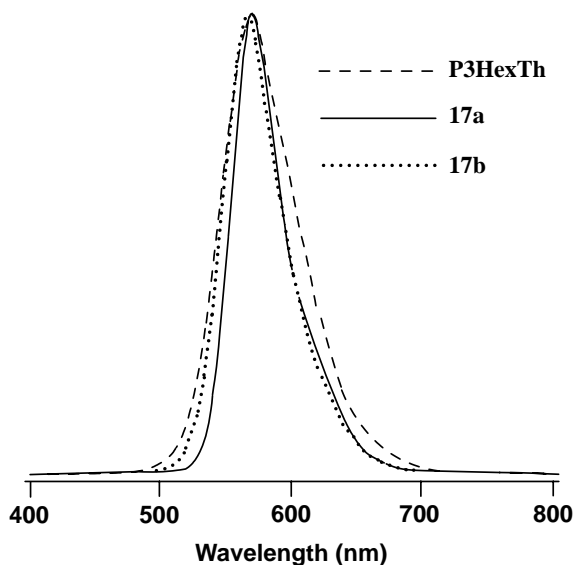


図 9 P3HexTh, 17a 及び 17b の PL スペクトル (THF 溶液)

図 10 に，17a 及び 17b と SiO_2 との複合体の蛍光スペクトルを示す．比較のために P3HexTh の THF 溶液の蛍光スペクトルも一緒に示した (破線)．17a/ SiO_2 複合体の場合は，P3HexTh の溶液スペクトルと類似したスペクトルを与えた (実線)．

しかし，17b/ SiO_2 複合体の発光スペクトルでは大きな短波長シフトが観測され，最大発光波長はおよそ 500 nm であった (点線)．すなわち，水酸基の含量が少ない場合に限って，ポリマーが希薄溶液状態の構造を保持したままガラス中に固定化されていることがわかった．すなわち， SiO_2 の添加により水酸基の含量を多くすると，有機高分子とシリカガラスとの均一な混和が容易となるが，ヒドロキシアルキル側鎖とシリカネットワークとの相互作用のために，チオフェン環のねじれが生じ，結果として共役構造が溶液状態のそれと異なることがわかった．今回の系では，10% の水酸基含量が，均一な混和と共役構造の保持を両立するために適切であることが明らかとなった．

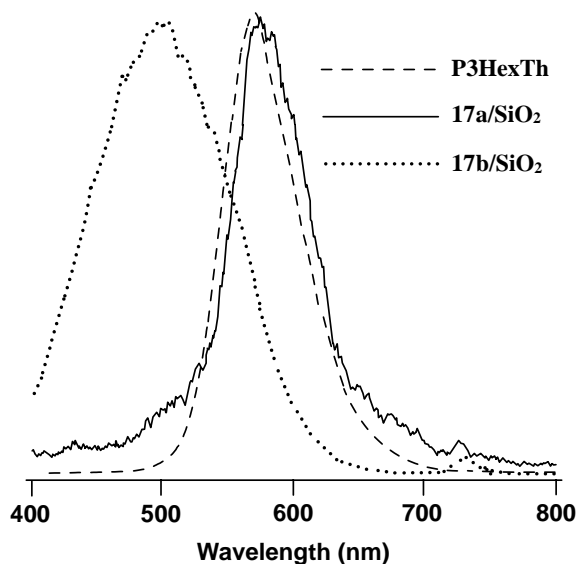


図 10 P3HexTh, 17a 及び 17b の SiO_2 との複合体の PL スペクトル

4 . まとめ

P3HexTh のアルキル側鎖に約 10%の水酸基を導入することで，P3HexTh とシリカとの均一な複合化が可能になることがわかった．水酸基含量を増加すると，希薄溶液状態で存在するポリマー構造と異なる構造で複合化されることがわかった．

本研究の結果により，共役高分子の鎖末端もしくは側鎖の一部にシラノール基と相互作用する官能基を導入することで，共役高分子としての性質を保持したままガラス中に固定化できることが明らかになった．今後は，得られた複合体の有機 EL 材料としての発光特性及び発光寿命について検討していく予定である．

参考文献

- 1) 庄山昌志、他：“ゾルゲル法を用いた有機無機ハイブリッドEL薄膜の開発”，平成15年度三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告，p.1-5(2004)
- 2) Wung, C. Et al. : "Poly(p-phenylene vinylene)-silica composite: a novel sol-gel processed non-linear optical material for optical waveguides", *Polymer*, p.605-608(1991)
- 3) Luther-Davies, B. et al. : "Comparison of the Linear and Nonlinear Optical Properties of Poly(p-phenylenevinylene) /Sol-Gel Composites Derived from Tetramethoxysilane and Methyltrimethoxysilane", *Chem. Mater.*, P.2586-2594(1996)
- 4) Faraggi, E. Z. et al. : "New conjugated polymer/sol-gel glass composites: Luminescence and optical waveguides", *Adv. Mater.*, p.833-837(1996)
- 5) Donval, A. et al. : "Photo-luminescence in a conjugated polymer/glass composite film", *Synthetic Metals*, p.59-61(2001)
- 6) McCullough, R. D. et al. : "Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)", *J. Org. Chem.*, p.904-912(1993)