

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550211

研究課題名（和文） 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目発光ゲルの開発と平面発光素子への応用

研究課題名（英文） Development of fluorescent organic-inorganic IPN hybrid gels and its application for plane emission device

研究代表者

永 直文（NAGA NAOFUMI）

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40314538

研究成果の概要(和文):本研究では、有機-無機ハイブリッドゲルの高機能化の一つとして、高分子系発光材料との相互侵入網目による光機能性の付与を検討した。具体的には、直鎖状の $\sigma-\pi$ 共役系高分子との相互侵入網目ゲルを合成し、その構造制御を行なった。また、相互侵入網目ゲル中の $\sigma-\pi$ 共役系高分子の発光特性を利用し、同ゲルの電気化学発光特性を評価し、この有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルのフレキシブルディスプレイ素子への可能性を検討した。

研究成果の概要(英文): Development of organic-inorganic IPN hybrid gels with fluorescent properties were investigated for a plane flexible electro-generated chemi-luminescence display. The organic-inorganic hybrid gels were synthesized in the presence of linear  $\sigma-\pi$  conjugated luminescent linear polymers in organic solvent. Network structure and luminescent properties of the resulting hybrid semi-IPN gels were studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ゲル・共役高分子・発光素子

## 1. 研究開始当初の背景

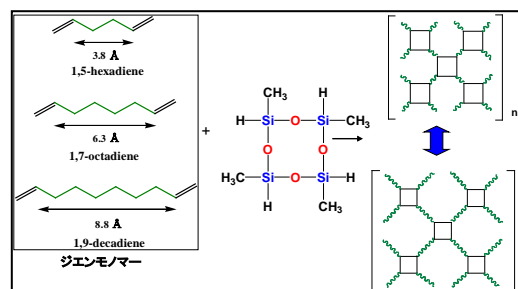
(1) 三次元網目構造体は、ゲル、コーティング材、フィルター、多孔質構造材など機能性材料として様々な用途で使用されている。さ

らに、ナノスケールで構造が制御された三次元網目構造体は、同構造材料の高性能化、高機能化を可能にする次世代の材料としての発展が期待されている。近年、ゾルーゲルハ

イブリッド法をはじめとする種々の方法を用いて、網目構造を有する有機-無機ハイブリッド材料が開発されている。有機-無機ハイブリッド材料は、軽量かつ耐衝撃性に優れた有機系高分子材料と、耐熱性に優れ硬度の高いセラミックスのような無機系材料の両方の特性を併せ持つ材料として注目されている。

(2)ゾルーゲルハイブリッド法は、熔融高分子あるいは高分子溶液中に、アルコキシシランに代表される金属アルコキシドを混合し、ゾルーゲル硬化反応を利用して有機高分子中に粒子化した極めて微細なシリカや金属をナノスケールで分散する方法である。これに対し、著者らは網目構造を有する有機-無機ハイブリッド材料の網目サイズ、分布などの網目構造制御について検討してきた。別途検討している、遷移金属触媒による種々のオレフィンの(共)重合の検討の中で見出した、 $\alpha$ ,  $\omega$ -非共役ジエンの高い反応性と架橋構造形成能に着目し、同ジエン化合物と環状シロキサン、キュービックスルセスキオキサン化合物に代表される平面構造、三次元立体構造を有する架橋剤とを炭化水素溶媒中で白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により付加重合し、効率的な有機-無機ハイブリッドゲルの合成に成功した。同ゲルの走査型顕微光散乱によるゲルの網目サイズ分布の側定により、この合成法で作製したゲルは、化学的に合成されたゲルの中では比類のない極めて欠陥構造の少ない網目構造を形成していることを明らかにした。また、ゲル合成時に用いるジエンの分子鎖長を変更することにより、網目サイズを制御することも報告している(N. Naga, E. Oda, A. Toyota, K. Horie, H. Furukawa, *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 627-635)。最近の検討では、付

加重合の際に特定波長の紫外線の照射によりヒドロシリル化反応を進行する(フォトヒドロシリレーション)白金触媒を用いた合成法も見出している。さらに、この有機-無機ハイブリッドゲルの高性能化を目指して、直鎖状高分子との相互侵入網目の合成を検討し、力学的強度の改良についてもその効果をj確認している。



有機-無機ハイブリッドゲルの網目構造モデル

(3) 上述のように、これまでの検討で網目構造の制御された有機-無機ハイブリッドのゲルの合成については様々な知見が得られてはいるものの、同ゲルの具体的な利用、応用については未検討であった。そこで、著者らが別途検討している、ケイ素を含む $\sigma$ - $\pi$ 共役系高分子の有機溶媒に対する良好な溶解性、発光特性と組み合わせることにより、有機-無機ハイブリッドゲルのフレキシブルディスプレイ素子への応用が可能であると考え、本研究を提案した。

## 2. 研究の目的

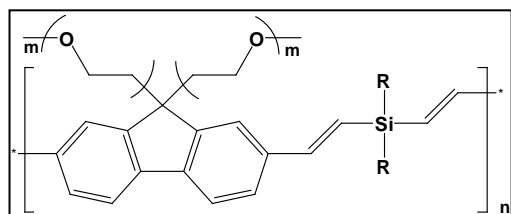
本研究では、この有機-無機ハイブリッドゲルの高機能化の一つとして、高分子系発光材料との相互侵入網目による光機能性の付与を検討する。具体的には、直鎖状の $\sigma$ - $\pi$ 共役系高分子との相互侵入網目ゲルを合成し、その構造制御を検討する。また、相互侵入網目ゲル中の $\sigma$ - $\pi$ 共役系高分子の発光特性を利用し、同ゲルの電気化学発光(E C

L) 特性について評価する。さらには、この有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルのフレキシブルディスプレイ素子への可能性についても検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) $\sigma-\pi$ 共役系高分子の分子設計と合成

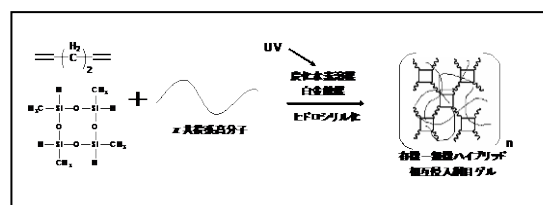
網目構造に侵入して発光特性を示す  $\sigma-\pi$  共役系高分子の合成を検討した。これまでの有機ELおよび、有機ECL発光で高い発光性能を示すことが報告されている、置換基を側鎖に有するフルオレン系  $\pi$  共役系高分子発光材料の構造を基に、著者らが検討してきたフルオレン系交互共重合体について、主鎖構造、置換基構造を設計し、かつ分子量の制御された高分子を合成した。具体的には、有機-無機ハイブリッド網目構造体との親和性と、発光素子に用いた際に電極近傍において発生するラジカルの安定性を考慮して、主鎖にケイ素、側鎖に酸素を含むフルオレン系  $\sigma-\pi$  共役系交互共重合体の合成を検討した。合成した  $\sigma-\pi$  共役系高分子の構造解析は核磁気共鳴 (NMR) を用いて、分子量、分子量分布については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて、熱的性質については示差走査熱量測定 (DSC) を用いて行った。また、光学的特性については、紫外可視吸収スペクトル (UV) と蛍光スペクトルを用いて測定した。



$\sigma-\pi$  共役系高分子の分子構造 ( $m = 1-3$ , R: 置換基)

#### (2) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの合成

(1) で合成した  $\sigma-\pi$  共役系高分子の炭化水素化合物溶液中で  $\alpha, \omega$ -非共役ジエンと架橋点となるスクエアシロキサンおよびキュービックシルセスキオキサン化合物とを白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により付加し、網目構造に直鎖状の  $\sigma-\pi$  共役系高分子が貫通した種々の有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの合成を検討した。 $\sigma-\pi$  共役系高分子の分子構造、 $\alpha, \omega$ -非共役ジエンの分子サイズ、架橋点の構造、ゲル中でのこれらの重量分率、およびヒドロシリル化反応に用いる触媒の濃度など、構成要素の組み合わせについて詳細に検討した。



$\sigma-\pi$  共役系高分子が貫通した有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルのモデル

#### (3) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの構造解析、物性測定

走査型顕微光散乱装置を用いて (2) で合成した相互侵入網目ゲルの網目構造を検討した。同装置は、ゲルを合成する際に溶液中で起こった構造のゆらぎに起因する不均一性を空間的に平均化し、定量的に評価することができる装置である。 $\sigma-\pi$  共役系高分子の分子構造、 $\alpha, \omega$ -非共役ジエンの分子サイズ、架橋点の構造、相互侵入網目ゲル中でのこれらの重量分率、およびヒドロシリル化反応に用いる触媒の濃度が、相互侵入網目ゲルの網目サイズ、網目サイズ分布に及ぼす影響について定量的に調査する。また、ゲルの力学的特性について、圧縮試験機を用いて測定し、相互侵入網目ゲルの構成要素との相関を検討した。

#### (4) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの光機能性評価

紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを用いて、(2)で合成した種々の有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの光機能性について検討した。また、主鎖構造、側鎖構造、分子量の異なる $\sigma-\pi$ 共役系高分子を含む相互侵入網目ゲルの蛍光量子収率を求め、発光効率と分子構造の相関について調査し、発光効率の向上を目指した高分子構造の分子設計についても検討した。

#### (5) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルを用いた発光素子の作製とフレキシブルディスプレイへの応用

微小なマイコルロッド（ガラスビーズ）を分散した2枚のITO（Indium Tin Oxide）透明電極間で(2)の有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルを合成し、電気化学発光（ECL）のモデル素子の作製を検討した。ついで作製した素子に電圧を印加し、ECL発光特性について評価した。

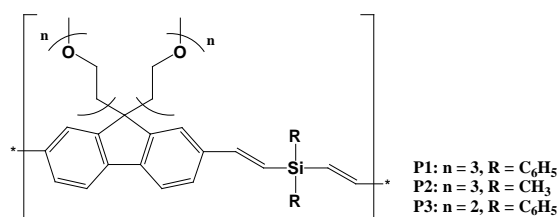
発光材料については、 $\sigma-\pi$ 共役系高分子のみならず、相互侵入網目ゲル中での溶解性、分散性を満たす高分子材料、低分子材料についても適宜検討に加えた。

### 4. 研究成果

#### (1) $\sigma-\pi$ 共役系高分子の合成と特性解析

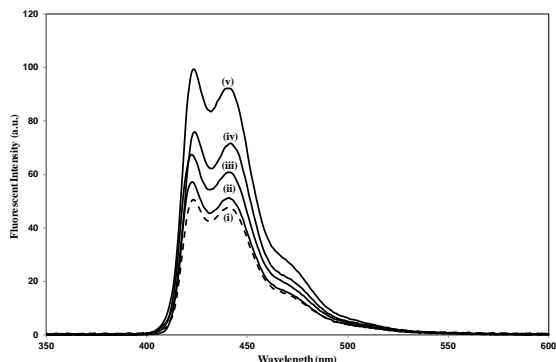
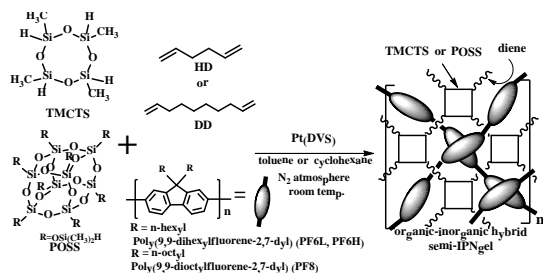
研究計画に従って、パラジウム触媒を用いた溝呂木-Heck反応を用いて、主鎖にケイ素-ビニレン構造、側鎖にエーテル基を有するフルオレン系 $\sigma-\pi$ 共役系交互共重合体を合成した。低分子量体ではあるが、目的とする共重合体が比較的高い収率で得られた。また、同共重合体の蛍光量子収率は比較的高く、

種々の有機溶媒に易溶であり、イオンセンサーとしての機能を有することも明らかになった。



#### (2) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの合成と網目構造、特性評価

共役系高分子の炭化水素化合物溶液中で $\alpha, \omega$ -非共役ジエンと架橋点となるシロキサンおよびシルセスキオキサン化合物とのヒドロシリル化反応により付加し、網目構造に直鎖状の共役系高分子が貫通した種々の有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルの合成を検討した。共役系高分子には、上述の $\sigma-\pi$ 共役系高分子他に、既存のジアルキルポリフルオレンを用いた検討も行なった。溶媒に共役系高分子に対し良溶媒のトルエンを用いた系では、透明で均質な相互侵入網目ゲルが生成した。走査型顕微光散乱装置を用いた構造解析より、網目サイズが約2nmで、サイズ分布が極めて狭い均質な網目構造を形成していることが明らかになった。また、蛍光スペクトル測定では、ゲル中の共役系高分子の蛍光強度が、単なる溶液中のそれに比べて高くなることが明らかになった。さらに、圧縮試験による力学特性の評価を行なったところ、比較対照としての共役高分子を含まないゲルに比べて、力学強度の増加が確認された。一方、溶媒に共役系高分子に対して貧溶媒であるシクロヘキサンをを用いた場合は、ゲル中で共役高分子の凝集が起り、発光強度の低下、ゲルの収縮に伴う溶媒の染み出しが確認された。



PL spectra of TMCTS-HD, -DD, POSS-HD, -DD semi-IPN gels containing PF6L in toluene, fluorene unit of PF6L = 1.0 mM, (i: dot line) PF6L solution, (ii) TMCTS-HD: 13.9 wt%, (iii) POSS-HD: 9.0 wt%, (iv) TMCTS-DD: 13.5 wt%, (v) POSS-DD: 9.9 wt%, excitation wavelength = 380 nm.

### (3) 有機-無機ハイブリッド相互侵入網目ゲルのECL発光特性評価

発光素子としては、スペーサーを有する2枚の透明電極間で支持塩を添加した同ゲルを合成することにより作製した。発光素子について、直流電流を印加したところ、輝度が低いものの、発光現象が確認された。しかしながら、輝度が低く、また発光も安定しないため、現有の簡易的な輝度計では定量的な評価にはいたらなかった。また、 $\sigma$ - $\pi$ 共役系高分子の代わりに低分子蛍光物質を含有するゲルを用いた発光素子についても、発光現象を確認した。

発光性が不安定である要因の一つとして、これまでの検討で用いた溶媒のトルエンは揮発性が高く、評価中に徐々に気化していることが考えられる。また、共役系高分子の発光性能がECL発光素子に用いるには不十分であることも推測される。相互侵入網目ゲルの

分子設計のコンセプト自体は適切である結果が得られていることから、今後の発光素子としての高性能化には、溶媒の選択とさらに発光性能の高い材料の選択、さらには、発光素子自体の構造の工夫が重要であると考えられる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① N. Naga, Y. Ohkura, N. Tagaya, H. Tomoda, "Synthesis and Chemosensing Behavior of Fluorene-Based Alternating Copolymers Containing Si and Vinylene Units in the Main Chain", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 49, 2011, 4925-4940.
- ② N. Naga, T. Miyayaga, H. Furukawa "Synthesis and optical properties of organic-inorganic hybrid gels containing fluorescent molecules" 査読有, *Polymer* Vol. 51, 2010, 5095-5099.

[学会発表] (計4件)

- ① 永見陽佑, 永直文, 古川英光, 「多官能チオール化合物を用いたゲルの合成と特性解析」, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月27日, 大阪国際会議場
- ② 永直文, 宮永朋治, 古川英光, 「ポリフルオレンを含有する有機-無機ハイブリッドsemi-IPNゲルの合成と光学的特性解析」, 第22回高分子ゲル研究討論会, 2011年1月12日, 東京大学山上開館
- ③ N. Naga, T. Miyayaga, H. Furukawa, "Synthesis and optical properties of organic-inorganic hybrid gels containing conjugated polymers", *PACIFICHEM 2010*, 2010年12月17日, ハワイコンベンションセンター
- ④ 宮永朋治, 永直文, 古川英光, 「 $\pi$ 共役系高分子/有機-無機ハイブリッドsemi-IPNゲルの合成と光学的特性解析」, 第18回ポリマー材料フォーラム, 2009年11月26日, タワーホール船堀(東京)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永 直文 (NAGA NAOFUMI)  
芝浦工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：40314538

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：