

発光性 π 共役系高分子の新素材化を実現する 発光団集積 POSS ハイブリッド化

所属：京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

助成対象者：権 正行

概要

かご型シルセスキオキサン (POSS) の各頂点に青色発光色素を修飾し、橙色発光性 π 共役系高分子と混合することで、耐熱性・耐光性に優れた白色発光性有機-無機ハイブリッド新材料の合成に成功した。以前はテトラフェニルエテンを青色発光色素として利用していたが、加熱条件下における光耐久性に課題があった。本研究では、フルオレン誘導体に変更することで課題を解決することができた。POSS を用いた白色発光ハイブリッド材料の一般性を示したとともに、単純な色素混合によって作製可能かつ塗料としても有用な材料の性能を大きく向上させることに成功した。

abstract

By modifying each vertex of a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with a blue luminophore and mixing it with an orange-emissive π -conjugated polymer, a new white light-emitting organic-inorganic hybrid material with excellent heat and light resistance has been synthesized. In a previous study, tetraphenylethene was used as a blue luminophore, but there was a problem with its light durability under heating conditions. In this study, we were able to solve the problem by changing to a fluorene derivative. In addition, we demonstrated the generality of white-light-emitting hybrid materials using POSS and great improvement of the performance of materials.

研究内容

「背景」

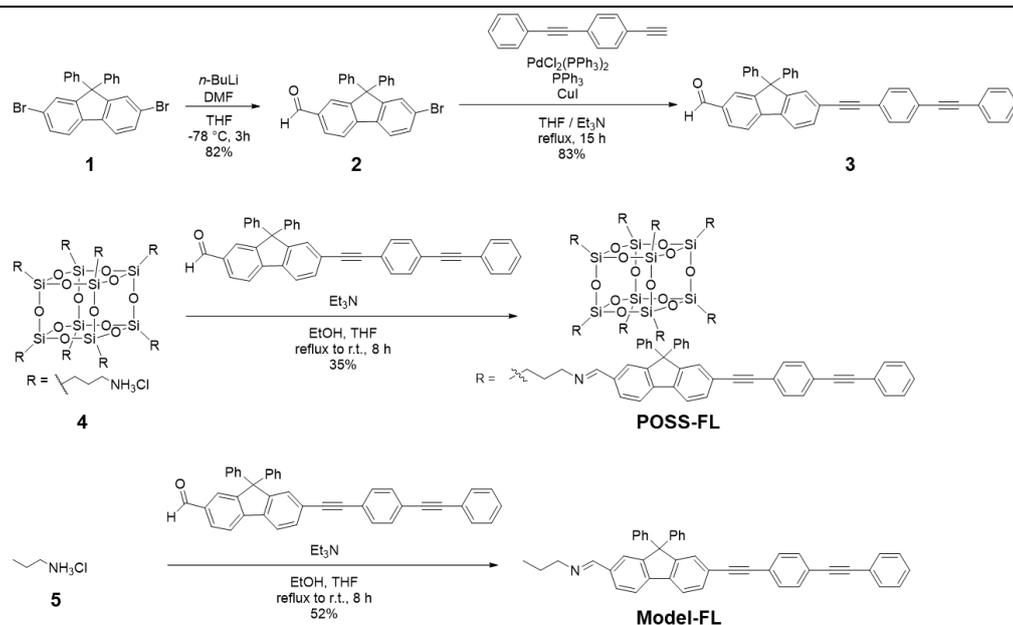
発光材料はディスプレイや照明器具の光源として利用価値が高い。中でも有機材料は塗料としての利用が可能のため、インクジェット印刷によるカラーテレビの作成やロール・ツー・ロール方式による大面積化を低コストで実行できることから、研究開発が盛んに行われている。中でも、 π 共役系高分子は優れた導電性、発光性、成膜性という工業的利点を有しているため次世代材料として大きく注目されているが、フィルム状態では強すぎる分子間相互作用により発光性を著しく低下（濃度消光）させ、実用化を困難にしている。添加剤を導入することで濃度消光を抑制する試みは行われているが、 π 共役系高分子の分子間相互作用に打ち勝つことができず相分離を引き起こし、性能を大きく低下させてしまう。そこで、立体的にかさ高いが対称性が高く、高耐久性を有するかご型シルセスキオキサン（POSS）に着目した。POSS に発光団を集積させることで、耐久性維持しつつも機能化が実現でき、結晶性の低下による π 共役系高分子との相溶性の向上を期待した。具体的には、 π 共役系高分子に混ぜるだけで高機能・高輝度・高耐久性を実現する有機－無機ハイブリッド新素材化が作製可能であると考えた。本研究の遂行によって、発光性 π 共役系高分子の実用化に大きな革新をもたらすことを期待した。

「目的」

有機－無機ハイブリッド添加剤を加えるだけで、 π 共役系高分子の多機能化を実現する。発光団を集積させた POSS を用いることで、 π 共役系高分子の均一分散を行い、有機－無機ハイブリッド新素材の創出を行う。材料の高機能化・高輝度化・高耐久化による既存の問題解決を図り、塗布可能な新素材として実用化へ大きく前進させることを目的とする。

「結果」

以前の研究において、2 色の単純混合による耐熱性白色発光材料の創出という簡便かつ有用な成果を得ていたが、用いた色素であるテトラフェニルエテン誘導体が 100 °C で光照射することによって徐々に発光強度が低下する現象が観測され、高耐久化に課題を残していた⁽¹⁾。ベンゼン環同士が隣接することによる光環化反応が原因ではないかと考え、光耐久性のある色素の探索から調査を開始することにした。その結果、ジフェニルフルオレン誘導体では加熱条件下による光劣化が抑制され、有用な発光団であることが示唆された。POSS 誘導体と POSS の効果を確認するためのモデル化合物は式 1 に従い、合成した。



得られた化合物の特性を評価するため、光学測定を行った。**POSS-FL** の希薄溶液・フィルム状態における吸収・発光スペクトル測定の結果を図 1 に示す。フィルムはスピコート法 (1000 rpm) によって、クロロホルム溶液 (300 μ L/1 mg) を石英基板上に塗布することで作製した。その結果、溶液・フィルム状態において吸収特性に大きな変化は見られなかったが、発光スペクトルはフィルム状態で長波長シフトし、476 nm に極大発光を有する青色発光 (絶対発光量子収率: $\Phi_{PL} = 20\%$) を示すことが分かった。

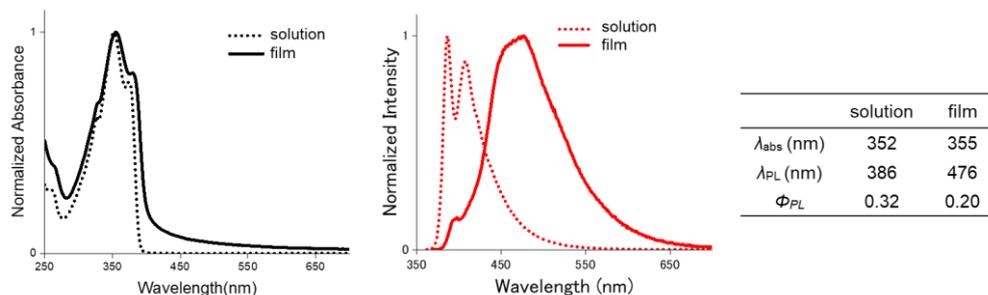


図 1 . **POSS-FL** の吸収スペクトル (左)、発光スペクトル (中) および数値データ (右)。

青色発光は橙色発光と適切な割合で混合することによって白色発光を作り出すことができる。そこで、橙色発光を示す π 共役系高分子である **MEH-PPV** ($M_n = 7,300$, $M_w/M_n = 1.5$) とクロロホルム中にて混合し、同様のスピコート法によってハイブリッドフィルムを作製した。また、POSS の効果を確認するため、モデル化合物である **Model-FL** についても同

様の実験を行った。π共役系高分子に対する POSS やモデル化合物の含有量の異なるハイブリッドフィルムをそれぞれ作製し、発光色の変化を観察した。ハイブリッドフィルムはいずれの混合割合においても、均一なフィルムとして得ることができた。

続いて、作製したハイブリッドフィルムの光学特性を評価した。発光スペクトルの結果を図 2 に示す。POSS 誘導体において、橙色発光を示すポリマー成分に対して青色発光成分を増加させていくことによって 2 色発光性が見られ、99 wt%の青色発光成分を含む場合に明瞭な白色発光が得られることが分かった。さらに発光効率の大幅な改善 ($\Phi_{PL} = 23\%$) にも成功し、フィルム条件下における濃度消光の問題を解決可能であることが分かった。ポリマー成分が 1 wt%と非常に少ないながらも橙色発光が主に観測された理由は、青色発光成分から橙色発光成分へのエネルギー移動が考えられる。橙色発光成分である MEH-PPV は青色発光領域である 470 nm 付近に光吸収帯を有する。さらに混合フィルムというお互いの色素が隣接する状況にあるため、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) が効率よく進行したのだと考えられる。FRET とは 2 つの色素において色素 1 の発光帯と色素 2 の吸収帯が重なり、お互いが隣接する (10 nm 以下) 場合に色素 1 →色素 2 へのエネルギーの受け渡しが高速かつ高効率に進行する現象のことで、POSS のかさ高さ故に色素間の距離が離れやすく、モデル化合物に比べて 2 色発光が明確に観測されたのだと考えられる。

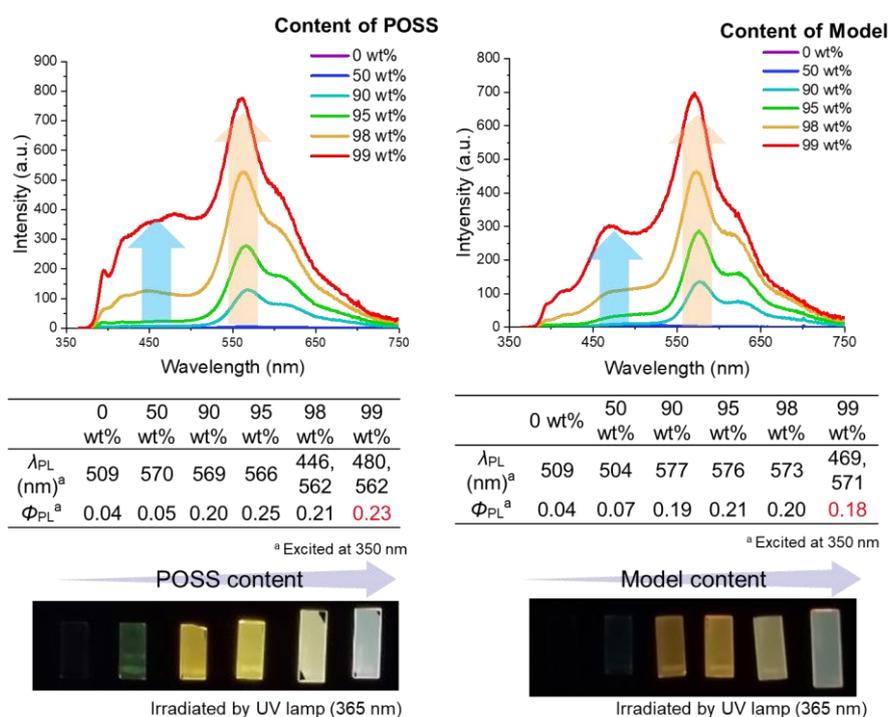


図 2. POSS-FL (左) および Model-FL (右) と MEH-PPV のハイブリッドフィルムにおける発光スペクトルと紫外光 (365 nm) での観察結果、および数値データ。

続いて、99wt%ハイブリッドフィルムにおいて、温度可変発光スペクトルを測定することで耐熱性を評価した（図3）。POSS誘導体では450 K（177 °C）付近まで発光スペクトルの形状を維持したまま減衰しているのに対し、モデル化合物では375 K（102 °C）付近から形状が変化した。これは、POSSは大きく動きづらい構造を有することから π 共役系高分子との均一系を維持し続けるが、モデル化合物では相分離が進行したためであると考えられる。加熱による発光強度の減衰は加熱によるエネルギー損失であり、冷却すると元の強度が回復するため、ハイブリッドフィルムが劣化している訳ではない。

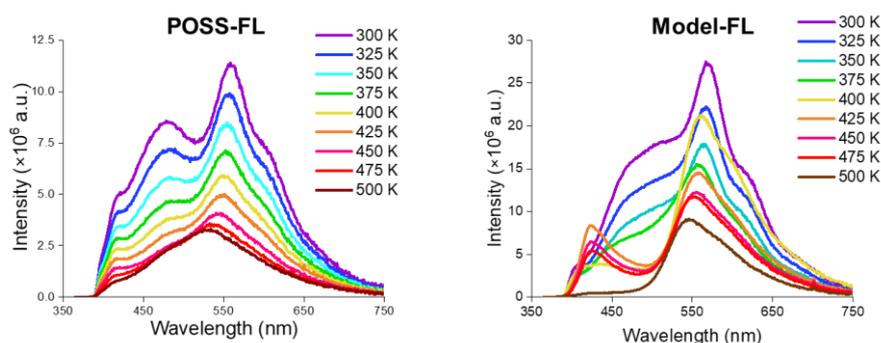


図3. POSS-FL（左）または Model-FL（右）と MEH-PPV のハイブリッドフィルム（青色発光/橙色発光色素 = 99/1 w/w）における温度可変発光スペクトル測定の結果。

白色発光を示した POSS-FL と MEH-PPV の 99wt%ハイブリッドフィルムにおいて、加熱条件下における光耐久試験を行った（図4）。400 K（127 °C）で温度を維持し、連続的に発光スペクトル測定を行うことで、その経時変化を観察した。最初に熱アニーリングの影響と思われる発光強度の変化が観測されたが、それ以降は大きな低下は見られず、発光強度を維持できることが分かった。以前の光劣化の恐れのある色素では同様の条件において100分後には発光強度が68%まで低下していたため、改善に成功したと言える。

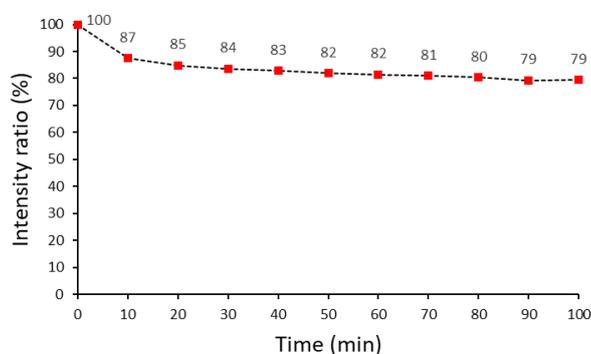


図4. 加熱条件下における光耐久試験の結果。極大発光波長をモニタリング。

「今後」

本研究成果によって色素修飾 POSS と π 共役系高分子のハイブリッドフィルムが単純混合と塗布によって白色発光性を示すこと、および加熱下においても相分離せずカラーバランスを維持し得るという一般性を証明したとともに、光劣化にも耐えられる新しい材料の創出に成功した。色素設計としては、フルオレンに修飾する共役系を変化させることによって、発光色を変化させることが可能である。現在、本研究で得られた青色発光色素以外にも、当初の研究目標であった緑色や黄色、赤色といったフルカラー化に着手している。ジフェニルフルオレン誘導体以外の設計においても、当研究室で開発している重元素を含む小分子長波長発光体が POSS へ導入可能な発光団として有用である結果も得られており、現在、橙色発光 POSS 誘導体の合成に成功しつつある。様々な可能性を考えながら、POSS に導入可能な発光色素をこれからも検討し、耐熱性の向上や固体状態における発光性の維持、 π 共役系高分子を含む混和困難なポリマーへの均一混合等、有機-無機ハイブリッド新素材の創出に着手する予定である。

最後に、本研究の遂行に関しまして研究助成を頂きました住友電工グループ社会貢献基金の皆様に厚く御礼申し上げます。

引用文献

(1) Paintable Hybrids with Thermally Stable Dual Emission Composed of Tetraphenylethene-Integrated POSS and MEH-PPV for Heat-Resistant White-Light Luminophores, Gon, M.; Saotome, S.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 12483-12490.

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

1. 発光団集積 POSS を利用した π 共役系高分子ハイブリッドフィルムの高耐久化、田口雄介、権正行、田中一生、第 71 回高分子討論会、北海道大学 札幌キャンパス、2022 年 9 月 5~7 日、1J13