

# $\pi$ 共役高分子と無機材料とのハイブリッド：合成と機能

三重大学大学院地域イノベーション学研究科 久保雅敬

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577 E-mail: kubo@chem.mie-u.ac.jp

## 1. はじめに

有機/無機ハイブリッドは、有機化合物の性質（光学的性質、電氣的性質、酵素活性など）と無機材料の性質（耐熱性、堅牢性）を兼ねそなえた複合材料であり、未来材料の一つとして注目されている<sup>1,2)</sup>。有機化合物と無機材料を混和する手法として最も良く用いられているのは、金属アルコキシドの共加水分解反応（ゾルーゲル法）である。ゾルーゲル法は、比較的低温で金属酸化物を調製できるので、有機化合物を分解することなく、無機材料の中に組み入れることができる。これまでに数多くの有機分子とシリカを中心とする無機材料とのハイブリッドに関して報告されている。有機成分が高分子である有機/無機ハイブリッドについても、多くの報告例があり、無機材料と混和することで、耐熱性や機械的強度の向上を目指した研究が行われている。こうした状況下、筆者らの研究グループは、無機材料とハイブリッドを形成する高分子として、光機能性材料あるいは電子機能性材料として知られる  $\pi$  共役高分子に注目した。本講演では、種々の無機材料とハイブリッドを形成可能な  $\pi$  共役高分子の分子設計及び得られた有機/無機ハイブリッドの機能発現について紹介する。

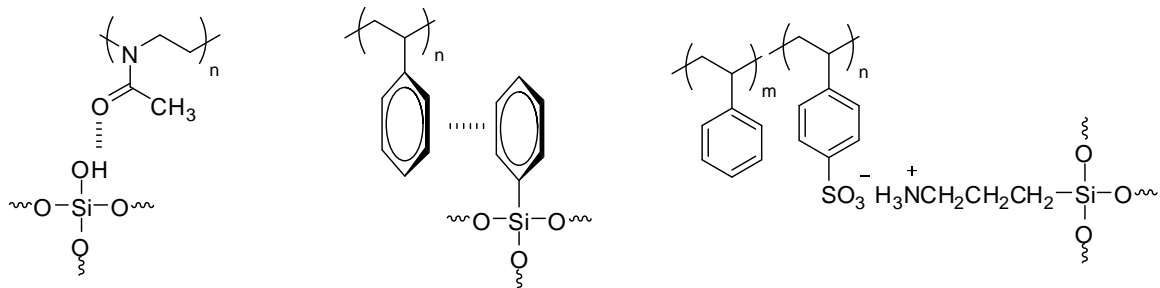
## 2. $\pi$ 共役高分子とシリカとのハイブリッドに関する研究

$\pi$  共役高分子は、炭素-炭素二重結合と炭素-炭素単結合が、交互に結合した構造を有している。このような高分子は、ポリアセチレンをドーピングすることによって、電導性が発現する事実が見出されて以来、「電気を通すプラスチック」として注目されてきたが、1990年に、ポリフェニレンビニレン（PPV）薄膜を用いた EL 発光が報告されてからは、高輝度・フルカラー化を目指したフラットパネルディスプレイ用発光材料として脚光を浴びるようになった<sup>3)</sup>。このような電子・光機能性高分子である  $\pi$  共役高分子をガラスとハイブリッド化させ、新しい材料を創製する試みは 1990年ごろにすでに報告されている。ただし、 $\pi$  共役高分子は、中性有機分子であるので、ガラスとの混和性が低く、低温でガラスを作製できるゾルーゲル法を用いても、ガラス中で高分子鎖同士の凝集が起り、均一なハイブリッドを得ることは困難である。そこで、水溶性の前駆体高分子を利用する方法<sup>4)</sup>や高分子同士の相溶性を利用する方法<sup>5)</sup>で、ハイブリッドを形成することが考案されており、導波路への応用などが試みられてきた。しかし、これまでのところ、 $\pi$  共役高分子と無機材料とのハイブリッドに関する報告は限られたものであった。

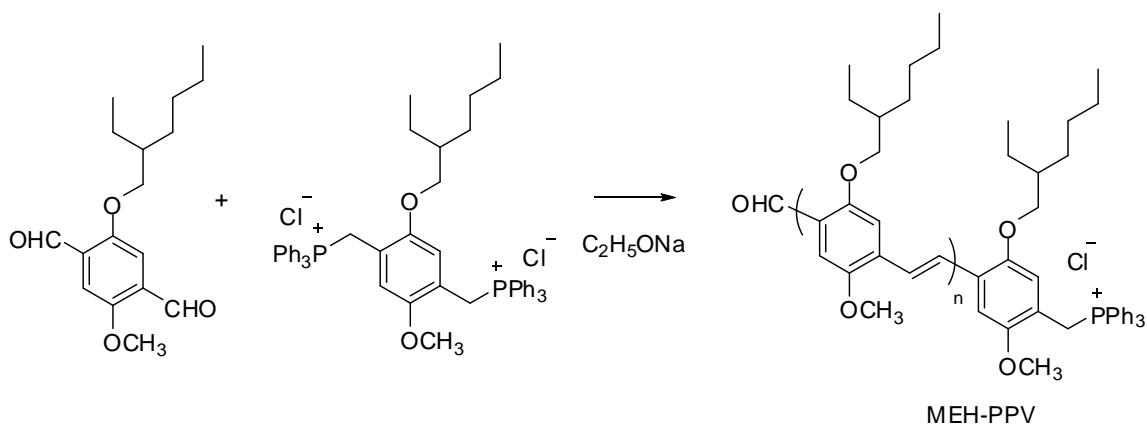
## 3. シリカとのハイブリッド形成可能な $\pi$ 共役高分子の分子設計

これまでに、多くの有機高分子と無機材料、特に、シリカとのハイブリッドが報告

されてきている。この場合、均一なハイブリッドを形成する条件として、有機ポリマーとシリカとの間に何らかの相互作用が存在することが必要である。すなわち、有機成分と無機成分との間に、水素結合、疎水相互作用、あるいは、静電的な相互作用が働くことによって、両者の混和性が向上する。



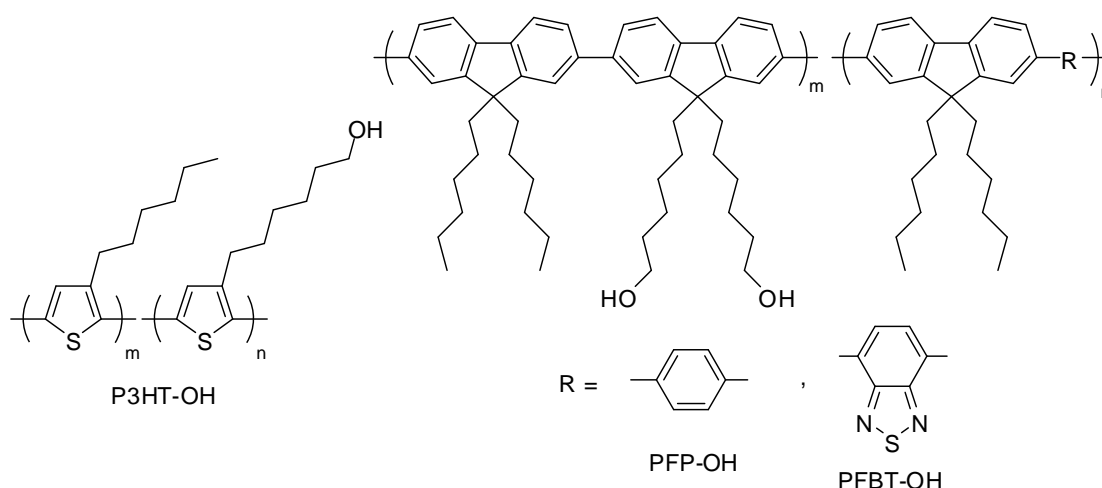
$\pi$  共役高分子の場合、通常、上述したようなシリカ中のシラノール基 (-SiOH) との相互作用が可能な官能基が存在しないので、このままでは、均一なハイブリッドを形成することは困難である。そこで、私たちはシリカとの相互作用が可能な適当な官能基を  $\pi$  共役高分子に導入することを考えた。最初に検討したのは、ポリアリーレンビニレンである。ポリアリーレンビニレンは、芳香環あるいはヘテロ環と  $\text{CH}=\text{CH}$  部位から成る高分子であり、ポリフェニレンビニレン (PPV) が最も代表的なものである。この化合物については、透明電極上に薄膜を作製し、直流電圧を印加することで発光が観測されて以来、高分子系有機 EL 材料として注目されるようになった。特に、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (MEH-PPV) に代表されるように、芳香環に置換基を導入することで、有機溶媒に可溶となり、スピンコート法による薄膜化が可能になった。通常、MEH-PPV は、対応するキシリレンジクロリド誘導体の Gilch 反応によって得られるが、私たちはジホスホニウム塩化合物とジアルデヒド化合物との Wittig 反応によって MEH-PPV を調製した。このようにして得られた MEH-PPV 鎖の片末端には、統計的には、トリフェニルホスホニウム塩部位が含まれているはずであり、静電的な相互作用によって、シラノール官能基との間の相互作用が期待できる。



そこで、このポリマーの存在下でテトラエトキシシラン (TEOS) のゾルーゲル法を

行った。その結果、シリカ中にポリマーの析出が見られず、均一で透明なゲルが得られた。また、そのゲルを暗所において 365 nm の紫外光を照射したところ、ゲル全体から黄色の発色が均一に観測され、MEH-PPV がシリカガラス中に均一に混和していることが示唆された。実際に、紫外・可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、MEH-PPV の溶液スペクトルとハイブリッドのスペクトルは一致し、MEH-PPV が希薄溶液状態の構造をほぼ保持したまま、シリカガラス中に固定化されていることがわかった。一方、市販の MEH-PPV を用いて、同様なゾルーゲル法を行ったところ、得られたシリカ中には、ポリマーの凝集が肉眼ではっきりと確認できた。すなわち、MEH-PPV の鎖末端に存在する極性官能基が、均一なハイブリッド形成に重要な役割を果たしていることがわかった<sup>6)</sup>。

次に検討したのが、ポリチオフェン及びポリフルオレンである。これらは、高分子系有機 EL 材料として注目されている。通常、無置換のポリチオフェンやポリフルオレンは有機溶媒に溶解しない。そこで、適当なアルキル基を導入することで、有機溶媒への可溶性を付与し、フィルム成形を可能にしている。私たちは、アルキル鎖の末端に水酸基を導入することで、シリカとの混和性を付与することを考えた。このような発想によって新規に調製したポリチオフェン及びポリフルオレンの例を示す。



これらの水酸基含有π共役高分子の存在下で TEOS のゾルーゲル法を行ったところ、ポリマーの析出がない均一なハイブリッドが得られ、その蛍光スペクトルも中に含有しているポリマーの溶液スペクトルと一致した。一方、水酸基が導入されていないポリチオフェンやポリフルオレンの場合は、シリカ中にポリマーの析出が観測されたことから、水酸基とシラノール基との間の水素結合の存在が均一なハイブリッド形成に必要であることがわかった<sup>7)</sup>。

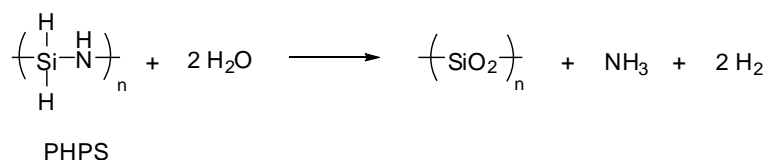
### 3. 球状微粒子ハイブリッドの調製とその応用

有機蛍光高分子とシリカとのハイブリッドは、有機ポリマー単体で利用するのに比べ、多彩な成形加工性やシリカによる封止効果に由来する耐久性向上が特徴として考

えられる。また、有機蛍光体からの発光は、無機蛍光体と異なり、輝線のないブロードなスペクトルを示すので、太陽光スペクトルを人工的に再現するのに有利である。すなわち、高い演色性を有する白色照明用の光源として優れていると思われる。そこで、白色発光ダイオード (LED) 用の蛍光体としての可能性を調べてみた。乳化条件下における TEOS のゾルーゲル法を利用して、ポリフルオレン系水酸基含有黄色蛍光体 (PFP-OH) とシリカとのハイブリッド微粒子 (平均粒子径: 0.4 μm) を作製した。得られたハイブリッド微粒子を、青色発光ダイオード ( $\lambda_{\max} = 470 \text{ nm}$ ) の蛍光体として、シリコン系 LED 封止剤の中に分散させて LED を作製した。その結果、励起光である LED からの青色の発光と蛍光ポリマーである PFP-OH に由来する黄色の発光が観測され、結果として、白色発光 (色度座標:  $x = 0.27$ ,  $y = 0.33$ ) を実現できることが確認できた。有機蛍光体の場合、その構成元素は、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などであり、希少元素を必要としないことから、元素戦略といった観点からも興味深いと思われる。

#### 4. 薄膜ハイブリッドの調製とその応用

高分子発光分子をシリカとハイブリッド化する特徴の一つは、分子を希釈状態で透明媒体であるシリカ中に孤立分散することであるが、有機分子がシリカとのハイブリッド化によって、機械的強度が向上するばかりでなく、発光分子の周囲がシリカで覆われているので、空気中の酸素や水分との接触を遮断する封止効果も期待できる。すなわち、長寿命化を目指した有機 EL 素子の封止技術としても魅力あるものと思われる。次に問題となるのが、有機 EL 素子の作製に欠かせないハイブリッドの薄膜成型である。われわれは、シリカ前駆体として、ペルヒドロポリシラザン (PHPS) に着目した。PHPS は Si-N 結合を有する無機高分子であるが、大気中で焼成すると、水分と反応し、高純度シリカに転化する。この場合、揮発する分子がアンモニアと水素であり、比較的小さい分子である。したがって、エタノール分子が揮発する TEOS のゾルーゲル法に比べると、膜がより緻密であるので、優れた封止効果が発現するものと期待される。PHPS はキシレン溶液として市販されているので、その溶液に極性官能基が導入された  $\pi$  共役高分子を溶解することで、プレゲル溶液を容易に調製することができる。しかも、PHPS のキシレン溶液濃度と溶解させる  $\pi$  共役高分子の量を調節することによって、シリカ中に含有される有機成分の含量をコントロールすることが可能である。

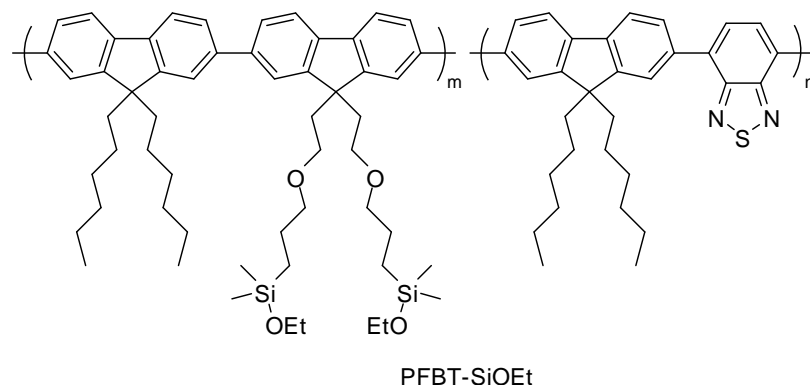


発光分子をシリカとハイブリッド化させる特徴として、有機分子が溶媒に対して不溶となるので、薄膜発光層の積層化技術としても興味深い。薄膜発光層の積層化技術

として有効であることを確認するために、青色発光層と黄色発光層から構成される二層型ハイブリッド蛍光体を作製した。具体的には、石英板上に、まず、黄色発光ポリマーである PFBT-OH とシリカとのハイブリッド薄膜を形成させ、その上に、青色発光ポリマーである PFP-OH とシリカとのハイブリッド薄膜を積層させた。得られた二層型ハイブリッド薄膜からの蛍光スペクトルを測定したところ、青色発光ポリマーからの発光と黄色発光ポリマーからの発光が独立に観測され、結果として、白色発光を実現することができた<sup>7)</sup>。有機高分子の薄膜を積層する場合、スピコートを行ったときに、最初に塗布した層から有機高分子が溶け出すことが起こり得る。ハイブリッドの場合は、不溶・非膨潤の性質を利用することで、積層型素子を作成することが容易であることを確かめることができた。

### 5. $\pi$ 共役高分子とシリコン樹脂とのハイブリッド

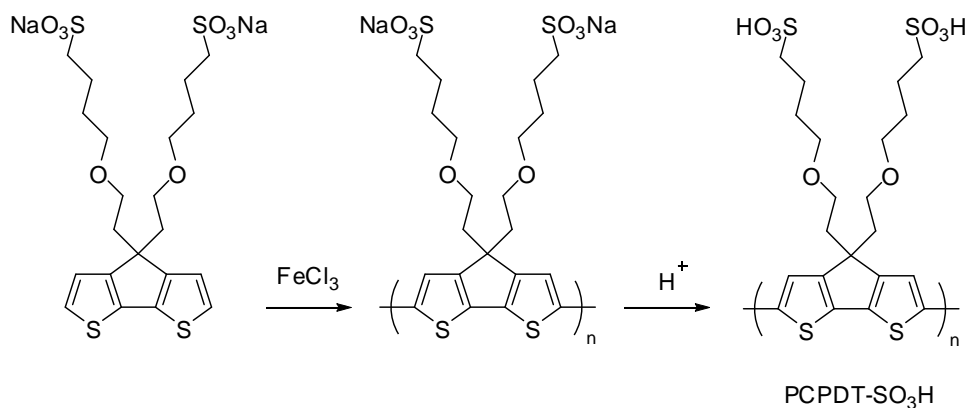
シリコン樹脂は、高透明性、長期耐久性、高温安定性、高接着性、高屈折率の特徴を有しており、LED の封止剤として用いられている。また、高効率照明や省エネ液晶ディスプレイ用の白色光源などに用いられる LED の場合、半導体チップを封止する際に、蛍光体と混合して用いられている。有機蛍光体分子がシリコン樹脂中に均一に混和すると、樹脂全体からの発光が可能となるので、LED の点光源としての性質を変え、照明用光源として優れた発光特性を示すと期待される。ただし、シリコン樹脂を構成するポリジメチルシロキサン (PDMS) と有機  $\pi$  共役高分子は、相溶性が低く、両者が均一に混和することはできない。そこで、ポリフルオレンに PDMS 鎖をグラフト化することで、均一なハイブリッドの形成を実現することを考えた。最初に検討したのは、ポリフルオレンの側鎖にアリル基を導入し、Si-H 末端を有する PDMS をヒドロシリル化反応によってグラフト化させ、その後、過酸化存在下で加熱することで PDMS 鎖の架橋を行った。しかし、この場合、Si-H 末端を有する PDMS の合成など、反応ステップが多く、手間がかかるのが難点であった。そこで、エトキシシリル基が導入された黄色発光ポリフルオレン、PFBT-SiOEt、を合成した。PFBT-SiOEt の存在下、シラノール末端 PDMS とアルコキシシランのゾルーゲル法を行い、PDMS 鎖のグラフト化反応とネットワーク化を同時に行うことで、発光ポリマーが均一に分散した透明ハイブリッド蛍光体を得ることができた。



## 6. 自己ドーピング型電導性高分子とシリカとのハイブリッド

透明導電膜は、タッチパネルや液晶パネルをはじめ、有機 EL ディスプレイ、有機薄膜太陽電池、あるいは、有機薄膜トランジスタなどのような次世代エレクトロニクスデバイスにとっても必須の電子材料である。これまでのところ、透明導電膜は、酸化インジウムスズ (ITO) が使用されている。しかし、インジウムは希少金属であり、資源埋蔵量に限りがある。このような背景から、ITO 代替材料の探索研究が近年注目されている。ITO の代替材料として注目されているのが、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンなどのような金属酸化物であるが、導電性高分子に着目した研究も進められている。ITO 代替材料としての導電性高分子で最も開発が進んでいるのが、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) である。PEDOT はポリスチレンスルホン酸 (PSS) をドーパントとすることで、水分散性が向上し、1988 年にドイツの BAYER 社から BAYTRON の名称で市販されている。私たちが注目したのは、ポリシクロペンタジチオフェン (PCPDT) である。PCPDT は、高い電気伝導度を示すばかりでなく、ドーピングによって、可視光領域の吸収が減少することが知られているので、透明導電材料として興味深いと考えた。

そこで、私たちは、PCPDT のアルキル側鎖にドーパント部位であるスルホン酸部位を導入した PCPDT-SO<sub>3</sub>H を下記の経路に従って新規に合成した。PCPDT-SO<sub>3</sub>H はメタノールや水に対し、高い溶解性を示すと同時に、フィルム状態でおおよそ 5 S/cm の電気伝導度を示した。

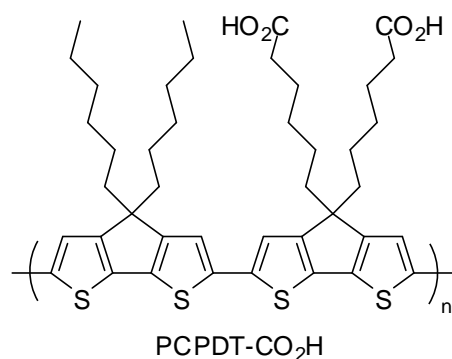


PCPDT-SO<sub>3</sub>H のスルホ基はポリマー主鎖へのドーピングを行うと同時に、TEOS を用いたゾルーゲル法においては、酸触媒として作用するので、PCPDT-SO<sub>3</sub>H と TEOS を適当なアルコール溶媒に溶解してプレゲル溶液を作製し、そのプレゲル溶液をキャストするだけで共加水分解縮合が進行した。シリカ中に PCPDT-SO<sub>3</sub>H を 30%程度含有させたハイブリッドは、おおよそ 0.3 S/cm の電気伝導度を示した。さらに、ゾルーゲル法において、外部ドーパントとして、PSS を共存させることにより、得られたハイブリッドの可視光領域の吸収が減少すると同時に電気伝導性が向上することがわかった。

## 7. $\pi$ 共役高分子と二酸化チタンとのハイブリッド

これまでは、 $\pi$  共役高分子とハイブリッド化する無機材料として、透明なシリカに注目し、有機/無機ハイブリッド蛍光体やプリンティング用有機/無機ハイブリッド EL 材料、あるいは、有機/無機ハイブリッド導電材料としての可能性を提案してきた。次に、 $\pi$  共役高分子とハイブリッド化する無機材料として着目したのが二酸化チタンである。二酸化チタンに太陽光や蛍光灯の光を当てると、その表面で強力な酸化力が生じ、接触している有機化合物や細菌を分解・除去することができる。したがって、二酸化チタンは光触媒として、環境浄化の分野で利用されている。しかし、二酸化チタンは可視光を吸収しないので、太陽光を照射しても利用できる紫外光はおよそ 3% 程度であり、太陽光の利用効率は極めて低い欠点を有している。そこで、二酸化チタンに色素や金属イオンをドーピングすることで、二酸化チタンを着色し、可視光応答性を付与する試みが注目されている。近年になって、ポリチオフェンなどの可視光領域に大きな吸収を示す有機  $\pi$  共役高分子を吸着させることで、可視光応答を目指した研究も出現してきた。

そのような背景から、私たちが注目したのがカルボキシル基含有ポリシクロペンタジチオフェン (PCPDT-CO<sub>2</sub>H) である。PCPDT-CO<sub>2</sub>H の場合、二酸化チタン中のチタナール基 (-TiOH) と相互作用可能なカルボキシル基を含有しているので、二酸化チタンとの均一な混和が可能になると期待される。また、カルボキシル基が主鎖へのドーピングが起こると、主鎖の電子状態が変化して近赤外領域に吸収を示すことから、近赤外増感効果によって太陽光の利用効率がさらに向上することも考えられる。PCPDT-CO<sub>2</sub>H と二酸化チタンとのハイブリッドは、テトラブトキシチタンのブタノール溶液に、PCPDT-CO<sub>2</sub>H のメタノール溶液を加え、さらに、市販のアナターゼ型二酸化チタンを添加することで、二酸化チタン表面に PCPDT-CO<sub>2</sub>H のハイブリッドコーティングを行った。得られた二酸化チタンの紫外・可視吸収スペクトルを測定した結果、近赤外領域における吸収を確認した。ただし、カルボキシル基がハイブリッド形成のために使われ、ドーピング剤としての機能が低下することがわかった。そこで、ハイブリッド形成の際に、さらに外部ドーパントとして PSS を添加することで、近赤外領域の吸収を増大できることがわかった。



## 8. おわりに

無機材料との親和性に欠ける  $\pi$  共役高分子であっても、高分子の鎖末端あるいは高分子の鎖中に適当な極性官能基を導入することによって、シリカ中のシラノール基あるいは二酸化チタン中のチタナール基との相互作用が可能となり、結果として、金属アルコキシド中に  $\pi$  共役高分子を均一に分散できることがわかった。また、無機材料中に固定化されていても、 $\pi$  共役構造に大きな変化をもたらすことなく、溶液状態に相当する光学特性を示すことがわかった。粉体として得られる無機蛍光体と異なり、ハイブリッド蛍光体は形態の多様性が特徴である。すなわち、バルク体の他に、薄膜（コーティング）、球状微粒子形態、あるいは繊維状の発光体を得ることができるので、広範囲な用途へ対応することができる材料と考えられる。また、発光高分子に PDMS 鎖をグラフト化することで、シリコン樹脂とのハイブリッド化も可能になることがわかった。一方、 $\pi$  共役高分子は、PL 発光や EL 発光などの発光材料としてばかりでなく、ドーピングにより電導性を示すことから、有機/無機ハイブリッド電子材料としての展開も可能であることがわかった。例えば、自己ドーピング型ポリマーをシリカとハイブリッド化することにより、シリカに電気伝導性を付与することができた。さらに、 $\pi$  共役高分子とハイブリッドを形成する無機材料として二酸化チタンを用いることで、二酸化チタンに対する近赤外増感の機能を付与する可能性があることがわかった。このように、 $\pi$  共役高分子とさまざまな材料とのハイブリッドは、未来材料として多くの可能性を秘めていると考えられる。

## 参考文献

- 1) B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422 (1993).
- 2) J. Wen *et al.*, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
- 3) J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- 4) C. J. Wung *et al.*, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
- 5) Y. Wei *et al.*, *Chem. Mater.*, **7**, 969 (1995).
- 6) M. Kubo *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 7314 (2005).
- 7) A. Miyao *et al.*, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5322 (2010).