

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4640711号
(P4640711)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06 680

C08G 77/52 (2006.01)

C08G 77/52

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 B

請求項の数 13 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2006-512055 (P2006-512055)
 (86) (22) 出願日 平成17年3月25日 (2005.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/006440
 (87) 国際公開番号 W02005/097944
 (87) 国際公開日 平成17年10月20日 (2005.10.20)
 審査請求日 平成19年12月11日 (2007.12.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-88702 (P2004-88702)
 (32) 優先日 平成16年3月25日 (2004.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 番地の1
 (74) 代理人 110001047
 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
 (74) 代理人 100107191
 弁理士 長濱 範明
 (72) 発明者 稲垣 伸二
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 - 1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 大谷 修
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 - 1 株式会社豊田中央研究所内
 最終頁に続く

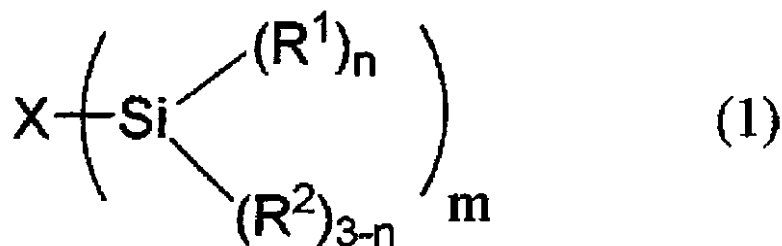
(54) 【発明の名称】 発光材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) :

【化 1】



[式中、X は蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、n は 1 ~ 3 の整数を示し、m は 1 ~ 4 の整数を示す。]

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなり中心細孔直径が 1 ~ 30 nm のメソ多孔体と、前記多孔体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっている他の発光性化合物とを備える、シロキサン結合を有する光励起可能な発光材料。

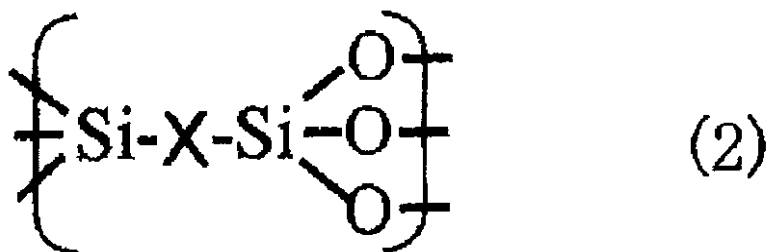
【請求項 2】

前記 R¹ が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基及び / 又はヒドロキシル基、前記 n が 3 である請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

前記 R¹ が炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、前記 n が 3、前記 m が 2 であり、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式 (2) :

【化 2】



10

[式中、X は蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。]

で表される繰り返し単位を有するものである請求項 1 又は 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

前記蛍光又は燐光を示す有機分子が、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が 40 ~ 140 kcal/mol のものである請求項 1 ~ 3 のうちのい

20

ずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 5】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する 5 nm 以下の周期構造を有するものである請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 6】

前記メソ多孔体が、X 線回折パターンにおいて 1.5 ~ 30.5 nm の d 値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有するものである請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 7】

界面活性剤を更に備える請求項 1 ~ 6 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

30

【請求項 8】

前記他の発光性化合物が燐光材料である請求項 1 ~ 7 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 9】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が 1 μm 以下の粒子状のものである請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 10】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均膜厚が 1 μm 以下の薄膜状のものである請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

40

【請求項 11】

前記有機ケイ素化合物の重合体が、1 層の厚さが 10 nm 以下のナノシートが積層してなる層状物質である請求項 1 ~ 8 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

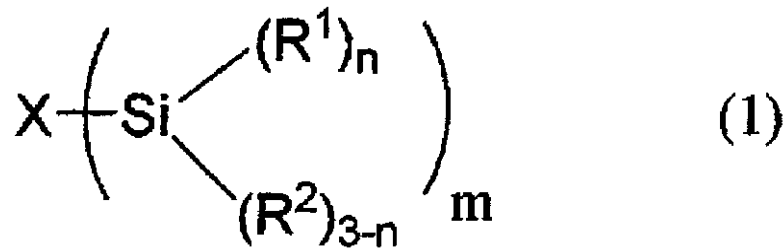
【請求項 12】

電荷輸送材料を更に備える請求項 1 ~ 11 のうちのいずれか一項に記載の発光材料。

【請求項 13】

下記一般式 (1) :

【化 3】



[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は炭素数1～5のアルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は炭素数1～5のアルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、nは1～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。]

で表される有機ケイ素化合物を他の発光性化合物と界面活性剤との存在下で重合せしめて、前記有機ケイ素化合物の重合体からなり中心細孔直径が1～30nmのメソ多孔体と、前記多孔体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっている他の発光性化合物とを備えるシロキサン結合を有する光励起可能な発光材料を得る工程を含む発光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、発光材料及びその製造方法に関し、より詳しくは、蛍光又は燐光を示す有機分子を含む有機系の発光材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

従来、有機系の発光材料は低分子系と高分子系に分類することができ、前者の低分子系発光材料としては、アントラセン類、ベンゼン類、ビフェニル類等の芳香族蛍光色素、アルミニウム錯体、イリジウム錯体、希土類等の錯体があり、後者の高分子系発光材料としては、ポリフェニレンビニレン類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、色素含有非共役系ポリマー等がある〔例えば、堀江一之ら、「光機能分子の科学 - 分子フォトニクス -」、(株)講談社発行、2001年8月10日第7刷発行、第58頁(文献1)参照〕。しかしながら、このような従来の有機系の発光材料においては、分子間の相互作用により濃度消光による発光輝度の低下が見られ、十分な発光輝度、発光効率が得られないという問題点があった。また、有機系の発光材料の寿命は一般的に他の発光材料と比べると短く、長期間に渡って安定な発光特性を維持することが困難であった。

一方、ナノ構造を有する材料としてベンゼン等の有機物とケイ素化合物等の無機物との各種有機無機複合材料が近年開発されており、報告されている〔例えば、R. J. P. Corriu, "Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors", Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 1376-1398(文献2)参照〕。また、本発明者らにより、このような有機無機複合材料からなるメソ多孔体も開発されている〔例えば、特開2001-114790号公報(文献3)参照〕。しかしながら、このような有機無機複合材料の発光特性に関して研究がなされた報告はなく、発光材料となることを示唆する報告すらなかった。

【発明の開示】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ベンゼン、ビフェニル等の蛍光又は燐光を示す有機分子を含む特定の有機ケイ素化合物を重合せしめて得られる重合体においては、驚くべきことに、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料となる

10

20

30

40

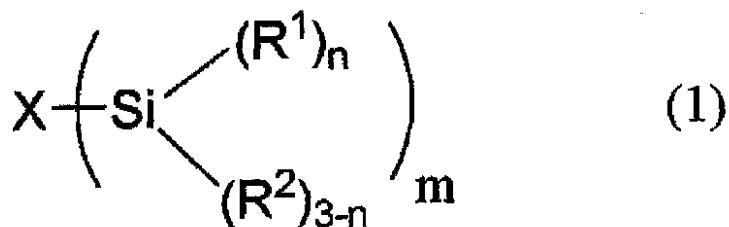
50

ことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の発光材料は、下記一般式（１）：

【化１】

化１



10

〔式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、 R^1 は低級アルコキシ基、ヒドロキシル基、アリル基、エステル基及びハロゲン原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 R^2 は低級アルキル基及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示し、 n は１～３の整数を示し、 m は１～４の整数を示す。〕

で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

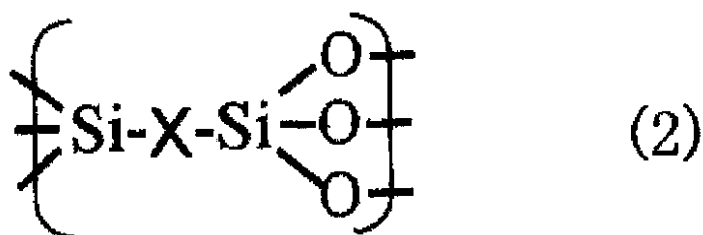
上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基及び／又はヒドロキシル基、前記 n が３であるものが好ましい。また、上記本発明にかかる有機ケイ素化合物としては、前記 R^1 が低級アルコキシ基、前記 n が３、前記 m が２であるもの

20

がより好ましく、この場合、前記有機ケイ素化合物の重合体が下記一般式（２）：

【化２】

化２



30

〔式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示す。〕

で表される繰り返し単位を有するものとなる。

上記本発明にかかる蛍光又は燐光を示す有機分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が４０～１４０ｋｃａｌ／ｍｏｌのものが好ましい。

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、前記蛍光又は燐光を示す有機分子の規則的な配列に起因する５ｎｍ以下の周期構造を有するものであることが好ましい。

また、本発明の発光材料が他の発光性化合物（好ましくは燐光材料）を更に備えていてもよく、このような他の発光性化合物は前記発光材料に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっていることが好ましい。

40

また、本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が多孔体であることが好ましく、中心細孔直径が１～３０ｎｍのメソ多孔体であることがより好ましい。この場合、前記多孔体が他の発光性化合物（好ましくは燐光材料）を更に備えていてもよく、このような他の発光性化合物は前記多孔体に対して吸着、結合、充填及び混合からなる群から選択されるいずれかの状態となっていることが好ましい。さらに、この場合、前記多孔体が界面活性剤を更に備えていてもよい。

本発明の発光材料においては、前記有機ケイ素化合物の重合体が、平均粒径が１μｍ以下の粒子状のもの或いは平均膜厚が１μｍ以下の薄膜状のものであることが好ましく、ま

50

た、1層の厚さが10nm以下のナノシートが積層してなる層状物質であってもよい。さらに、本発明の発光材料は、前記有機ケイ素化合物の重合体に加えて電荷輸送材料を更に備えていてもよい。

また、本発明の発光材料の製造方法は、前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を他の発光性化合物の存在下で重合せしめて発光材料を得る工程を含む方法である。このような本発明の発光材料の製造方法においては、前記有機ケイ素化合物を前記他の発光性化合物と界面活性剤との共存下で重合せしめてもよい。

なお、本発明の発光材料において発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れて長寿命となる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従来の蛍光又は燐光を示す有機分子(以下、「蛍光分子」という)は、高濃度の状態では分子間の相互作用により消光し効率的に発光しないため、濃度を高めることによる輝度の向上には限界があった。ところが、本発明の発光材料においては、疎水的な蛍光分子と親水的なケイ素含有基とが化学的に結合されていることにより、分子間の相互作用(疎水性-親水性相互作用或いは π - π 相互作用)に基づき蛍光分子とシリカが規則的に並んだ特異な配列構造が形成される。本発明の発光材料においては、蛍光分子の濃度が通常では濃度消光を起こす高濃度状態にあっても、蛍光分子の特異な配列構造のため消光が抑えられ、それぞれの蛍光分子が効率的に発光するようになっていないと推察される。更に、本発明の発光材料においては、蛍光分子と安定性に優れる無機物であるシリカとが化学的に結合することにより、蛍光分子の耐熱性が向上し、長期間に渡って安定な発光特性が維持されるようになると本発明者らは推察する。

本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の発光材料を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

図1は、各種の低分子系の正孔輸送材料を示す図面である。

図2は、実施例1で得られたPh-HMM-cと実施例2で得られたPh-SiのX線回折パターンを示すグラフである。

図3は、実施例1~3で得られた試料のN₂吸着等温線を示すグラフである。

図4は、実施例3で得られたPh-HMM-aのX線回折パターンを示すグラフである。

図5は、実施例2で得られたPh-SiのSEM写真である。

図6は、実施例1~3で得られた各試料の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図7は、実施例1~3で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図8は、実施例4で得られたBiPh-HMM-cのX線回折パターンを示すグラフである。

図9は、実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sのX線回折パターンを示すグラフである。

図10は、実施例4で得られたBiPh-HMM-cのN₂吸着等温線を示すグラフである。

図11は、実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのX線回折パターンを示すグラフである。

図12は、実施例7で得られたBiPh-Si-AcidのX線回折パターンを示すグラフである。

図13は、実施例6で得られたBiPh-Si-BaseのSEM写真である。

図14は、実施例8で得られたBiPh-HMM-aのX線回折パターンを示すグラフである。

図15は、実施例9で得られたBiPh-HMM-a-sのX線回折パターンを示すグラフである。

図16は、実施例8で得られたBiPh-HMM-aの窒素吸着等温線を示すグラフである。

10

20

30

40

50

図 17 は、実施例 8 で得られた B i P h - H M M - a の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図 18 は、実施例 4 で得られた B i P h - H M M - c の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

図 19 は、実施例 4 ~ 9 で得られた各試料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 20 は、実施例 10 で得られた B i P h - H M M c - s - f i l m の X 線回折パターンを示すグラフである。

図 21 は、実施例 10 で得られた B i P h - H M M c - s - f i l m の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 22 は、実施例 10 で得られた B i P h - H M M c - s - f i l m の薄膜の発光状態を示す写真である。

図 23 は、実施例 11 ~ 13 で得られた試料 1 ~ 3 の薄膜の発光状態を示す写真である。

図 24 は、実施例 11 ~ 13 で得られた試料 1 ~ 3 のそれぞれの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 25 は、実施例 5 で得られた発光材料の粉末と比較例 1 ~ 3 の発光材料の粉末の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 26 は、実施例 10 で得られた発光材料の薄膜と比較例 1 ~ 3 の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 27 は、B T E B 溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 28 は、B T E B P 溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 29 は、ベンゼン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 30 は、ピフェニレン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 31 は、最大蛍光強度と濃度との関係を示すグラフである。

図 32 は、最大発光波長 (λ_{max}) を濃度に対してプロットした結果を示すグラフである。

図 33 は、実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及び B T E B P の溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 34 は、実施例 5 及び 9 で得られた発光材料及び B T E B P 溶液の蛍光強度の濃度変化を示すグラフである。

図 35 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

図 36 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示すグラフである。

図 37 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の構造を示す模式図である。

図 38 は、実施例 14 で得られた層状フェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 39 は、実施例 15 で得られた層状ピフェニルシリカ複合材料の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

図 40 は、実施例 15 で得られた層状ピフェニルシリカ複合材料にトルエンを垂らした状態の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

図 41 は、実施例 15 で得られた層状ピフェニルシリカ複合材料の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 42 は、実施例 16 ~ 18 で得られた各試料及び実施例 1 で得られた P h - H M M - c の X 線回折パターンを示す

図 43 は、実施例 1 で得られた P h - H M M - c の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 44 は、実施例 16 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 45 は、実施例 17 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 46 は、実施例 18 で得られた試料の N_2 吸着等温線を示すグラフである。

図 47 は、実施例 18 で得られた試料の ^{13}C - C P - NMR の結果を示すグラフである

10

20

30

40

50

。

図48は、実施例18で得られた試料の ^{29}Si -MAS-NMRの結果を示すグラフである。

図49は、実施例1で得られたPh-HMM-cの吸収スペクトルを示すグラフである。

図50は、実施例16で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

図51は、実施例17で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

図52は、実施例18で得られた試料の吸収スペクトルを示すグラフである。

図53は、BTEAの検量線を示すグラフである。

図54は、BTEAのモノマーでの吸収スペクトルを示すグラフである。

図55は、励起波長260nmにおけるPh-HMM及びBTEAの蛍光スペクトルを示すグラフである。

10

図56は、実施例16～18で得られた各試料に対して励起波長260nmで蛍光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

図57は、Ph-HMM-c、BiPh-HMM-c、Al-TPPEt/Ph-HMM及びAl-TPPEt/BiPh-HMMのX線回折パターンを示すグラフである。

図58は、Al-TPPEt/Ph-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。

図59は、Al-TPPEt/BiPh-HMMのUV-visスペクトルを示すグラフである。

図60は、Al-TPPEt/Ph-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。

20

図61は、Al-TPPEt/BiPh-HMMの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図62は、Al-TPPEt粉末の発光状態を示す写真である。

図63は、Al-TPPEt/Ph-HMM粉末の発光状態を示す写真である。

図64は、Ph-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。

図65は、BiPh-HMM-c粉末の発光状態を示す写真である。

図66は、Al-TPPEt/BiPh-HMM粉末の発光状態を示す写真である。

図67は、実施例22で得られたBiPh-HMMc-s-film2のX線回折パターンを示すグラフである。

図68は、実施例22で得られたBiPh-HMMc-s-film2の蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

30

図69は、実施例23で得られたPh-HMM膜の焼成前後のX線回折パターンを示すグラフである。

図70は、実施例24で得られたBiPh-HMM膜の焼成前後のX線回折パターンを示すグラフである。

図71は、実施例23で得られたPh-HMM膜の焼成前後の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図72は、実施例24で得られたBiPh-HMM膜の焼成前後の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図73は、実施例25で得られたBiPh-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

40

図74は、実施例25で得られたBiPh-acid-filmのUVスペクトルを示すグラフである。

図75は、実施例26で得られたTPh-HMMc-s-filmのX線回折パターンを示すグラフである。

図76は、実施例26で得られたTPh-HMMc-s-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図77は、実施例27で得られたTPh-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図78は、実施例28で得られたPyr-HMMc-s-filmのX線回折パターンを示すグラフである。

50

図79は、実施例28で得られたPyr-HMMc-s-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図80は、実施例29で得られたPyr-acid-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図81は、実施例29で得られたPyr-acid-filmのUVスペクトルを示すグラフである。

図82は、実施例30で得られたAnt-HMMc-s-filmのX線回折パターンを示すグラフである。

図83は、実施例30で得られたAnt-HMMc-s-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

10

図84は、実施例30で得られたAnt-HMMc-s-filmのUVスペクトルを示すグラフである。

図85は、実施例31で得られたオクタフルオロビフェニルシリカの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図86は、実施例32で得られたTph-HMM-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図87は、実施例33で得られたPyr-HMM-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図88は、実施例34で得られたAnt-HMM-Acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

20

図89は、実施例35で得られたTph-acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図90は、実施例36で得られたPyr-Acidの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図91は、実施例37で得られた試料1(BiPh-HMM粉末)のX線回折パターンを示すグラフである。

図92は、実施例37で得られた試料2(F1(0.5mg)/BiPh-HMM粉末)のX線回折パターンを示すグラフである。

図93は、実施例37で得られた試料5(F1(5mg)/BiPh-HMM粉末)のX線回折パターンを示すグラフである。

30

図94は、実施例37で得られた試料1~5の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図95は、実施例37で得られた試料(F1/BiPh-HMM粉末)の構造模式図である。

図96は、実施例38で得られた試料2(F1(2mol%)/BiPh-HMM薄膜)のX線回折パターンを示すグラフである。

図97は、実施例38で得られた試料1~3の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図98は、実施例38で得られた試料2の蛍光スペクトルの励起波長依存性を示すグラフである。

図99は、実施例39で得られた各試料(ローダミン/BiPh-HMM薄膜)の蛍光スペクトルを示すグラフである。

40

図100は、実施例40で得られた各試料(ピレン/BiPh-HMM薄膜)の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図101は、EuCl₃及びTbCl₃のエタノール溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図102は、実施例41で得られたEuCl₃/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図103は、実施例42で得られたTbCl₃/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図104は、BiPh-HMM-filmのX線回折パターンを示すグラフである。

図105は、実施例43で得られたクマリン(3mol%)/BiPh-HMM-film

50

mのX線回折パターンを示すグラフである。

図106は、種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh-HMM-filmの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図107は、BiPh-HMM-film、クマリンのエタノール溶液及びクマリン/BiPh-HMM-filmの蛍光及び励起スペクトルを示すグラフである。

図108は、種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh複合膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図109は、Ir(ppy)₃/BiPh-HMM薄膜、Ir(ppy)₃/PMMA薄膜及びPMMA薄膜の励起スペクトルを示すグラフである。

図110は、実施例45で得られた各Ir(ppy)₃/BiPh-HMM薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

10

図111は、実施例46~48で得られたR6GとBiPh-HMMとの混合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図112は、実施例49で得られたDANSとBiPh-HMMとの混合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図113は、実施例51~53で得られたクマリンとBiPh-HMMとの混合物及び実施例50で得られたBiPh-HMM-c2-sの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図114は、実施例51~53で得られたクマリンとBiPh-HMMとの混合物及び実施例50で得られたBiPh-HMM-c2-sの蛍光スペクトルを示すグラフである。

図115は、実施例54で得られたローダミンとクマリンを導入したBiPh-HMM薄膜の蛍光スペクトルを示すグラフである。

20

図116は、実施例54で得られたローダミンとクマリンを導入したBiPh-HMM薄膜が白色発光している状態を示す写真である。

図117は、実施例55で得られたBiPh-HMM-a-filmのX線回折パターンを示すグラフである。

図118は、実施例56で合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

図119は、実施例56で合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

図120は、実施例56で合成したビフェニルシリカ微粒子のX線回折パターンを示すグラフである。

30

図121は、実施例56で合成したビフェニルシリカ微粒子の粉末状態における蛍光スペクトルを示すグラフである。

図122は、ビフェニルシリカ微粒子/2-プロパノール分散液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図123は、ビフェニルシリカ微粒子/2-プロパノール分散液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図124は、9,10-ジフェニルアントラセン/シクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図125は、9,10-ジフェニルアントラセン/シクロヘキサン溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

40

図126は、積分蛍光強度を吸光度との関係を示すグラフである。

図127は、BTBP/2-プロパノール溶液の吸収スペクトルを示すグラフである。

図128は、BTBP/2-プロパノール溶液の蛍光スペクトルを示すグラフである。

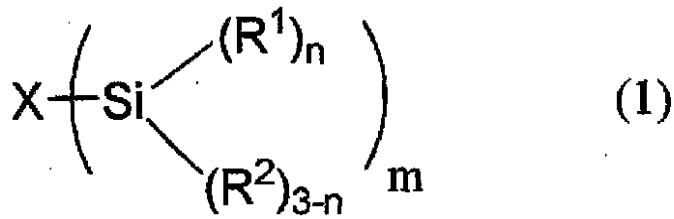
【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

本発明の発光材料は、下記一般式(1)：

【化3】

化3



で表される有機ケイ素化合物の重合体からなることを特徴とするものである。

上記一般式(1)中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子(以下、「蛍光分子」という)を示し、このような蛍光分子としては、一重項励起状態又は三重項励起状態と基底状態とのエネルギーの差が40~140 kcal/molのものが好ましい。このエネルギー差が上記下限未満では蛍光又は燐光の波長が長すぎるため、利用が困難となる傾向にあり、他方、上記上限を超えると蛍光又は燐光の波長が短すぎて利用が困難となる傾向にある。

このような本発明にかかる蛍光分子としては、具体的には、ベンゼン、ピフェニル、ベンゾフェノン、フルオレン、アントラキノン、ナフタレン、アセナフテン、カルバゾール、トリフェニレン、フェナントレン、アクリジン、アズレン、クリセン、ピレン、アントラセン、ペリレン、ピアセチル、ベンジル、フルオレセイン、エオシン、ローダミンB、それらのフッ素化物等が挙げられ、中でもベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレンが好ましい。

上記一般式(1)中、R¹は、低級アルコキシ基{好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基(RO-)}、ヒドロキシル基(-OH)、アリル基(CH₂=CH-CH₂-)、エステル基(好ましくは炭素数1~5のエステル基(RCOO-))及びハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子、沃素原子)からなる群から選択される少なくとも一つを示し、中でも縮合反応が制御し易いという観点から低級アルコキシ基及び/又はヒドロキシル基が好ましい。なお、同一分子中に複数のR¹が存在する場合、R¹は同一でも異なってもよい。

また、上記一般式(1)中、R²は、低級アルキル基{好ましくは炭素数1~5のアルキル基(R-)}及び水素原子からなる群から選択される少なくとも一つを示す。なお、同一分子中に複数のR²が存在する場合、R²は同一でも異なってもよい。

さらに、上記一般式(1)中のn及び(3-n)はそれぞれケイ素原子(Si)に結合しているR¹及びR²の数であり、このようなnは1~3の整数を示すが、縮合した後の構造が安定であるという観点からn=3であることが特に好ましい。また、上記一般式(1)中のmは前記蛍光分子(X)に結合しているケイ素原子(Si)の数であり、このようなmは1~4の整数を示すが、安定なシロキサンネットワークを形成し易いという観点からm=2であることが特に好ましい。

本発明の発光材料は、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめてなるものであり、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物として一種のモノマーを重合せしめても、二種以上のモノマーを共重合せしめてもよい。また、本発明の発光材料は、(i)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、上記一般式(1)中のXが蛍光又は燐光を示さない有機分子である有機ケイ素化合物とを共重合せしめてなるものであってもよく、また、(ii)上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物と、それ以外のモノマーとを共重合せしめてなるものであってもよい。以下、前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、並びに必要に応じて共重合に供されるモノマーを総称して「モノマー」という。

このような蛍光又は燐光を示さない有機分子としては、アルカン、アルケン、アルキン、シクロアルカン等の炭化水素から1以上の水素がとれて生じる1価以上の有機基が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、アミド基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、スルホン基、カルボキシル基、エーテル基、アシル基、ビニル基等を有するものであってもよい。また、上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物以外のモノマーとしては、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等のケイ素化合物が挙げられ、更

にはアルミニウム、チタン、マグネシウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、ハフニウム、スズ、鉛、バナジウム、ホウ素等の無機系成分を含む金属化合物であってもよい。なお、前記(i)又は(ii)のような共重合の場合、共重合せしめる全モノマー中の上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の割合が30%以上であることが好ましい。

上記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物を重合せしめると、一般式(1)中のSiにR¹が結合している部分においては、加水分解とその後の縮合反応によりシロキサン結合(Si-O-Si)が形成される。この時、一部はシラノール基(Si-OH)となる場合があるが、シラノール基が形成されても発光特性に影響はない。例えば、上記一般式(1)におけるR¹がエトキシ基、nが3、mが2である有機ケイ素化合物を重合せしめる場合の反応式は、以下の一般式(3)：

【化4】

化4



[式中、Xは蛍光又は燐光を示す有機分子を示し、pは繰り返し単位の数に相当する整数を示す。]

のようになる。なお、pの数は特に制限されないが、一般的には10~1000程度の範囲であることが好ましい。

このように上記モノマーを重合せしめてなる重合体は、蛍光分子(X)とケイ素原子(Si)と酸素原子(O)とを主成分として骨格が形成されている有機シリカ系材料であり、蛍光分子に結合しているケイ素原子が酸素原子を介して結合した骨格(-X-Si-O-)を基本とし、高度に架橋した網目構造を有している。

上記モノマーを重合せしめる方法は特に制限されないが、水又は水と有機溶媒との混合溶媒を溶媒として使用し、酸又は塩基触媒の存在下で前記モノマーを加水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。ここで好適に用いられる有機溶媒としてはアルコール、アセトン等が挙げられ、混合溶媒とする場合の有機溶媒の含有量は5~50重量%程度であることが好ましい。また、使用される酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸といった鉱酸等が挙げられ、酸触媒を使用する場合の溶液はpHが6以下(より好ましくは2~5)の酸性であることが好ましい。さらに、使用される塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム等が挙げられ、塩基触媒を使用する場合の溶液はpHが8以上(より好ましくは9~11)の塩基性であることが好ましい。

このような重合工程における前記モノマーの含有量は、ケイ素濃度換算で0.0055~0.33mol/L程度であることが好ましい。また、上記重合工程における諸条件(温度、時間、等)は特に制限されず、用いるモノマーや目的とする重合体等に応じて適宜選択されるが、一般的には0~100程度の温度で1~48時間程度の時間前記有機ケイ素化合物を加水分解及び縮合反応せしめることが好ましい。

(蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有する発光材料)

前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)は、通常はアモルファス構造であるが、合成条件により前記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を有することが可能である。このような周期性は使用するモノマーの分子長に依存するが、5nm以下の周期構造であることが好ましい。この周期構造はモノマーが重合した後も保持される。そして、この周期構造の形成は、X線回折(XRD)測定によりd=5nm以下の領域にピークが出現することにより確認することができる。なお、X線回折測定においてこのようなピークが確認されない場合であっても、部

10

20

30

40

50

分的に周期構造が形成されている場合がある。このような周期構造は、後述する層状構造に伴って形成されるのが一般的であるが、その場合に限定されるものではない。

本発明の発光材料において前記蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造が形成されると、発光強度が大幅に向上する傾向にある。このように周期構造の形成により発光強度が大幅に向上する機構については必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、通常、蛍光分子は高濃度（高密度）状態になると濃度消光を起こし、発光効率が低下する。しかしながら、上記のように蛍光分子が規則的に配列すると、均一なバンド構造が形成されかつ維持され、高濃度でも効率的な発光が可能となり、濃度消光の発生がより十分に抑制されるものと本発明者らは推察する。

このような蛍光分子の規則的な配列に起因する周期構造を形成するための好適な合成条件としては、以下の諸条件が挙げられる。

(i) 前記周期構造はモノマー間に働く相互作用により形成されるため、モノマー間の相互作用が大きくなる有機基(X)、すなわちベンゼン、ピフェニル、ナフタレン、アントラセンを用いることが好ましい。

(ii) 溶液のpHが1~3(酸性)又は10~12(塩基性)であることが好ましく、10~12(塩基性)であることがより好ましい。

また、このような周期構造は、S. Inagaki et al., Nature, (2002年) 416巻, 304~307頁等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

(多孔体である発光材料)

前記モノマーを重合せしめる際の合成条件を制御することにより、或いは原料に界面活性剤を混合することにより、得られる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)に細孔を形成させることが可能である。前者の場合は溶媒が鑄型となり、後者の場合は界面活性剤のミセル又は液晶構造が鑄型となり、細孔を有する多孔体が形成される。

特に、後述する界面活性剤を用いると、細孔径分布曲線における中心細孔直径が1~30nmのメソ孔を有するメソ多孔体を得られるので好ましい。なお、前記中心細孔直径とは、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を細孔直径(D)に対してプロットした曲線(細孔径分布曲線)の最大ピークにおける細孔直径であり、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、多孔体を液体窒素温度(-196℃)に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

このようなメソ多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の±40%の範囲に全細孔容積の60%以上が含まれることが好ましい。この条件を満たすメソ多孔体は、細孔の直径が非常に均一であることを意味する。また、メソ多孔体の比表面積については特に制限はないが、700m²/g以上であることが好ましい。比表面積は、吸着等温線からBET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出することができる。

さらに、このようなメソ多孔体は、そのX線回折(XRD)パターンにおいて1.5~30.5nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークを有することが好ましい。X線回折ピークはそのピーク角度に相当するd値の周期構造が試料中にあることを意味する。したがって、1.5~30.5nmのd値に相当する回折角度に1本以上のピークがあることは、細孔が1.5~30.5nmの間隔で規則的に配列していることを意味する。

また、このようなメソ多孔体が有する細孔は、多孔体の表面のみならず内部にも形成される。かかる多孔体における細孔の配列状態(細孔配列構造又は構造)は特に制限されないが、2d-ヘキサゴナル構造、3d-ヘキサゴナル構造又はキュービック構造であることが好ましい。また、このような細孔配列構造は、ディスオーダーの細孔配列構造を有するものであってもよい。

ここで、多孔体がヘキサゴナルの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が六方構造であることを意味する (S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 680 (1993)、S. Inagaki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, p. 1449 (1996)、Q. Huo et al., Science, 268, p. 1324 (1995) 参照)。また、多孔体がキュービックの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が立方構造であることを意味する (J. C. Vartuli et al., Chem. Mater., 6, p. 2317 (1994)、Q. Huo et al., Nature, 368, p. 317 (1994) 参照)。また、多孔体がディスオーダーの細孔配列構造を有するとは、細孔の配置が不規則であることを意味する (P. T. Tanev et al., Science, 267, p. 865 (1995)、S. A. Bagshaw et al., Science, 269, p. 1242 (1995)、R. Ryoo et al., J. Phys. Chem., 100, p. 17718 (1996) 参照)。また、前記キュービック構造は、Pm-3n、Ia-3d、Im-3m又はFm-3m対称性であることが好ましい。前記対称性とは、空間群の表記法に基づいて決定されるものである。

このように本発明の発光材料中に細孔がある場合、その多孔体に後述する他の発光性化合物を吸着 (物理的吸着及び/又は化学的結合) させることが可能となる。その場合、前述の蛍光分子から他の発光性化合物へのエネルギー移動が起こるようになり、その蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光が生じることとなる。それにより、導入する蛍光分子と発光性化合物との組み合わせに応じて多色発光が可能となる。また、このような多孔体の細孔壁に前述の周期構造を形成せしめれば、細孔壁中の蛍光分子から他の発光性化合物へより効率良くエネルギー移動が起こるようになり、異なる波長の強い発光を達成することが可能となる。さらに、このような多孔体の細孔内に後述する電荷輸送材料を導入することにより、細孔壁中の蛍光分子をより効率的に発光させることが可能となる。前記メソ多孔体を得るためには、本発明のモノマーに界面活性剤を添加して重縮合することが望ましい。前記モノマーが重縮合する際、添加した界面活性剤が鑄型となってメソ孔ができるからである。

前記メソ多孔体を得る際に用いられる界面活性剤は、特に限定されるものではなく、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性のうちのいずれであってもよく、具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルトリエチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウム等の塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物；脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤、一級アルキルアミン等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上混合して用いられる。

上記の界面活性剤のうち、ポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤としては、疎水性成分として炭化水素基、親水性部分としてポリエチレンオキサイドをそれぞれ有するポリエチレンオキサイド系非イオン性界面活性剤等が挙げられる。このような界面活性剤としては、例えば、一般式 $C_n H_{2n+1} (OCH_2CH_2)_m OH$ で表され、 n が $10 \sim 30$ 、 m が $1 \sim 30$ であるものが好適に使用できる。また、このような界面活性剤としては、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸とソルビタンとのエステル、あるいはこれらのエステルにポリエチレンオキサイドが付加した化合物を用いることもできる。

さらに、このような界面活性剤としては、トリブロックコポリマー型のポリアルキレンオキサイドを用いることもできる。このような界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド (EO) とポリプロピレンオキサイド (PO) からなり、一般式 $(EO)_x (PO)_y (EO)_x$ で表されるものが挙げられる。 x 、 y はそれぞれ EO、PO の繰り返し数を表すが、 x は $5 \sim 110$ 、 y は $15 \sim 70$ であることが好ましく、 x は $13 \sim 106$ 、 y は $29 \sim 70$ であることがより好ましい。上記のトリブロックコポリマーとしては、 $(EO)_{19} (PO)_{29} (EO)_{19}$ 、 $(EO)_{13} (PO)_{70} (EO)_{13}$ 、 $(EO)_5 (PO)_{70} (EO)_5$ 、 $(EO)_{13} (PO)_{30} (EO)_{13}$ 、 $(EO)_{20} (P$

10

20

30

40

50

$(EO)_3(O)_0$ 、 $(EO)_2(O)_0$ 、 $(EO)_2(O)_6$ 、 $(PO)_3(O)_9$ 、 $(EO)_2(O)_6$ 、 $(EO)_1(O)_7$ 、 $(PO)_5(O)_8$ 、 $(EO)_1(O)_7$ 、 $(EO)_2(O)_0$ 、 $(PO)_7(O)_0$ 、 $(EO)_2(O)_0$ 、 $(EO)_8(O)_0$ 、 $(PO)_3(O)_0$ 、 $(EO)_8(O)_0$ 、 $(EO)_1(O)_6$ 、 $(PO)_7(O)_0$ 、 $(EO)_1(O)_6$ 、 $(EO)_1(O)_0$ 、 $(PO)_3(O)_9$ 、 $(EO)_1(O)_0$ 、 $(EO)_1(O)_9$ 、 $(PO)_3(O)_3$ 、 $(EO)_1(O)_9$ 、 $(EO)_2(O)_6$ 、 $(PO)_3(O)_6$ 、 $(EO)_2(O)_6$ が挙げられる。これらのトリブロックコポリマーは BASF 社、アルドリッチ社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望の x 値と y 値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。

また、エチレンジアミンの 2 個の窒素原子にそれぞれ 2 本のポリエチレンオキサイド (EO) 鎖 - ポリプロピレンオキサイド (PO) 鎖が結合したスターダイブロックコポリマーも使用することができる。このようなスターダイブロックコポリマーとしては、一般式 $((EO)_x(PO)_y)_2NCH_2CH_2N((PO)_y(EO)_x)_2$ で表されるものが挙げられる。ここで x 、 y はそれぞれ EO、PO の繰り返し数を表すが、 x は 5 ~ 110、 y は 15 ~ 70 であることが好ましく、 x は 13 ~ 106、 y は 29 ~ 70 であることがより好ましい。

このような界面活性剤の中では、結晶性の高いメソ多孔体を得ることができることから、アルキルトリメチルアンモニウム $[C_pH_{2p+1}N(CH_3)_3]$ の塩 (好ましくはハロゲン化物塩) を用いることが好ましい。また、その場合は、アルキルトリメチルアンモニウム中のアルキル基の炭素数は 8 ~ 22 であることがより好ましい。このようなものとしては、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化デシルトリメチルアンモニウム、臭化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化ドコシルトリメチルアンモニウム等が挙げられる。

前記モノマーの重合体としてメソ多孔体を得る場合、前記界面活性剤を含有する溶液中で前記モノマーを重合反応せしめるが、その溶液中の界面活性剤の濃度は 0.05 ~ 1 mol/L であることが好ましい。この濃度が前記下限未満であると細孔の形成が不完全となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると未反応で溶液中に残留する界面活性剤の量が増大して細孔の均一性が低下する傾向にある。

また、このようにして得られたメソ多孔体に含まれる界面活性剤を除去してもよい。このように界面活性剤を除去する方法としては、例えば、(i) 界面活性剤に対する溶解度が高い有機溶媒 (例えば、エタノール) 中に前記メソ多孔体を浸漬して界面活性剤を除去する方法、(ii) 前記メソ多孔体を 300 ~ 1000 °C で焼成して界面活性剤を除去する方法、(iii) 前記メソ多孔体を酸性溶液に浸漬して加熱し、界面活性剤を水素イオンに交換せしめるイオン交換法、等を挙げることができる。

また、このようなメソ多孔体は、特開 2001-114790 号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

このように本発明の発光材料を多孔体にするメリットとしては、(i) 細孔内に他の発光性化合物を導入することにより、細孔壁の励起エネルギーが効率的に発光性化合物に移動して多色発光が可能になること、(ii) 細孔内に導入された発光性化合物の耐久性が向上すること、更には (iii) 発光層の屈折率が小さくなることにより光の取り出し効率を向上させることができるというメリットがある。例えば、ガラス基板上に ITO 電極層とその上に発光層を形成した場合、発光層から発した光が、発光層と ITO 層との界面、ITO 層とガラス基板との界面、あるいはガラス基板と空気との界面で反射し、外への取り出し効率が低下するという問題がある。一般に、発光層の屈折率が空気の屈折率に近い方が光の取り出し効率が高いと言われており、発光材料を多孔体化することで、屈折率を空気に近づけることができる。

(他の発光性化合物を更に備える発光材料)

本発明の発光材料が他の発光性化合物を更に備える構造としては特に限定されないが、非多孔質又は多孔質の本発明の発光材料において、他の発光性化合物が、吸着、結合、充填、混合のいずれかの状態となってもよい。吸着とは、非多孔質の発光材料の場合は発光材料の粒子あるいは膜の表面、多孔質の発光材料の場合は、発光材料の細孔内あるいは

は細孔外表面に発光性化合物が付着した状態を言う。結合とは、この付着が化学結合を伴う場合をさす。充填とは、多孔質の発光材料の細孔内に他の発光性化合物が存在する状態で、この場合細孔内表面に付着していなくてもよい。細孔内に他の発光性化合物以外の物質が充填されており、その物質中に他の発光性化合物が含まれていてもよい。他の発光性化合物以外の物質には界面活性剤等がある。混合とは、非多孔質又は多孔質の発光材料と他の発光性化合物が物理的に混ざった状態をさす。この時に、発光材料と他の発光性化合物以外の別の物質を更に混合してもよい。

他の発光性化合物を更に備える方法としては特に限定されないが、非多孔質又は多孔質の発光材料と他の発光性化合物を混合する方法がある。この時に他の発光性化合物を適当な溶媒に溶解させてから混合するとより均一な混合ができ、効率的に発光させることができる。

10

また、発光材料を合成すると同時に他の発光性化合物を導入する方法がある。すなわち、前記モノマーに他の発光性化合物を添加して重合する。この場合、界面活性剤を更に添加して重合してもよい。界面活性剤を添加した場合は、界面活性剤の鑄型効果により重合体中に多孔体構造が形成されるが、細孔内には界面活性剤と他の発光性化合物が充填されており、実質的な細孔は存在しない。他の発光性化合物の量は、特に制限されないが、前記モノマーに対し1～10モル%を添加すれば十分に骨格のエネルギーを発光性化合物に移動させることができる。

その他の発光性化合物を備えた重合体においては、前記モノマーの重合体から成る骨格が効率的に光を吸収し、そのエネルギーを他の発光性化合物に効率的に移動させることができることから、他の発光性化合物に基づく異なる波長の発光を得ることができる。この時、前記モノマーの重合体から成る骨格は光捕集アンテナの役割を果たし、捕集した光エネルギーを他の発光性化合物に集中的に注入できることから、効率が高く且つ強い発光を実現することができる。

20

本発明にかかる有機ケイ素化合物の重合体に他の発光性化合物を吸着、結合、充填又は混合（以下、場合により「添着」と総称する）させる方法は、特に限定されず、通常の方法が使用できる。例えば、添着する他の発光性化合物の溶液を前記重合体に対して散布、含浸又は浸漬させた後、乾燥するという方法が使用できる。この際、必要に応じて洗浄してもよい。また、添着あるいは乾燥の際、減圧あるいは真空脱気してもよい。このような添着により他の発光性化合物は前記重合体の表面に付着又は細孔に充填され、あるいは吸着される。このような有機ケイ素化合物と他の発光性化合物の種類、組成及び両化合物の距離や結合強度、界面活性剤の有無等に応じて多色発光の原理は同一ではないが、組み合わせに応じて多色発光が可能になる。本発明の発光材料において、前記有機ケイ素化合物の重合体に添着する他の発光性化合物は、単独あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

30

本発明の発光材料が前記多孔体である場合、前述のように、その多孔体に他の発光性化合物を吸着（物理的吸着及び/又は化学的結合）させることが好ましい。

このような多孔体に吸着している他の発光性化合物を備えている場合、他の発光性化合物は多孔体表面、特に細孔内壁表面に吸着していることが好ましい。このような吸着は、他の発光性化合物と多孔体表面に存在する官能基との相互作用によって生じている物理的吸着であってもよいが、他の発光性化合物の一端が多孔体表面に存在する官能基と化学的に結合することによって固定化されていてもよい。なお、後者の場合、他の発光性化合物がその一端に、多孔体表面に存在する官能基と化学的に結合する官能基（例えば、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、モノアルコキシシリル基、トリクロロシリル基等）を備えていることが好ましい。

40

多孔体に他の発光性化合物を吸着させる方法としては、他の発光性化合物を溶解せしめた有機溶剤溶液（例えば、ベンゼン、トルエン等）に多孔体を浸漬し、0～80程度の温度で1～24時間程度攪拌する方法が好適であり、それによって他の発光性化合物が多孔体に物理的吸着及び/又は化学的結合により吸着（固定化）されることとなる。

このような他の発光性化合物としては、特に制限されず、ポルフィリン類、アントラセ

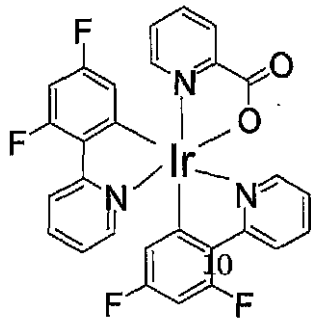
50

ン類、アルミニウム錯体、希土類元素又はその錯体、フルオレセイン、ローダミン（B，6 G等）、クマリン、ピレン、ダンシル酸、シアニン色素、メロシアニン色素、スチリル色素、ベンズスチリル色素等の光機能性分子が挙げられる。また、多孔体に吸着される他の発光性化合物の量も特に制限されないが、多孔体100重量部に対して20～80重量部程度であることが一般的に好ましい。

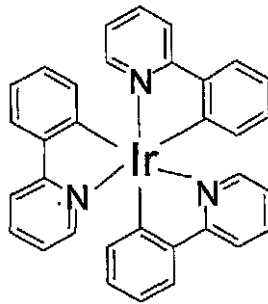
また、本発明にかかる他の発光性化合物としては燐光材料が好ましく、このような燐光材料には、蛍光材料と比較して吸収と発光波長の差が大きいものがある。したがって、このような燐光材料を使用することによって、短波長の紫外光を吸収して長波長の赤色発光を効率的に出すことが可能となる。このような燐光材料を紫外光領域に発光を有する有機ケイ素化合物と組み合わせることによって、青色から赤色に渡る幅広い波長領域の発光が可能となる。使用する燐光材料としては、特に限定されないが、室温において比較的高効率の発光が可能な以下の構造式のものが好適なものとして挙げられる。

【化5】

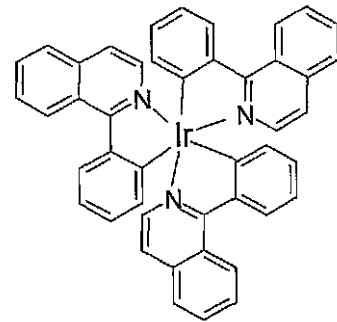
化5



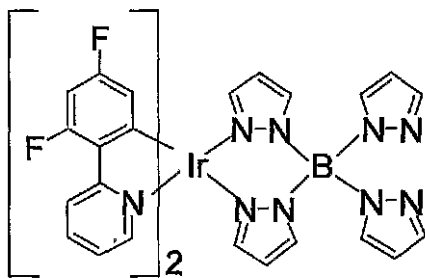
FIrpic(水色)



Ir(ppy)3(緑色)



Ir(piq)3(赤色)



FIr6(青色)

(薄膜状である発光材料)

前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)の形態は、通常は粒子状であるが、薄膜状、更にはその薄膜を所定のパターンニングしたパターン状とすることも可能である。

このように薄膜状の発光材料を得る場合、先ず、前記モノマーを酸性溶液(塩酸、硝酸等の水溶液又はアルコール溶液等)中で攪拌することにより反応(部分加水分解及び部分縮合反応)せしめてその部分重合体を含むゾル溶液を得る。このようなモノマーの加水分解反応はpHが低い領域で起こりやすいことから、系のpHを低くすることにより部分重合を促進することができる。このとき、pHは2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。また、その際の反応温度は15～25 程度とすることがで

10

20

30

40

50

き、反応時間は30～90分程度とすることができる。

次に、このゾル溶液を各種のコーティング方法も基板に塗布することにより、薄膜状の発光材料を作製することができる。なお、各種のコーティング方法としては、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター等を用いて塗布することができ、また、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング等も可能である。さらに、ゾル溶液をインクジェット法により塗布することにより、基板にパターン状の発光材料を形成することも可能である。

次いで、得られた薄膜を70～150 程度に加熱して乾燥せしめ、前記部分重合体の縮合反応を進めて三次元的な架橋構造を形成させることが好ましい。得られる薄膜の平均膜厚は1 μm以下であることが好ましく、0.1～0.5 μmであることがより好ましい。膜厚が1 μmを超える場合は、電界による発光効率が減少する傾向にある。

10

なお、このような薄膜中に前述の周期構造を形成せしめれば、薄膜中の蛍光分子が周期構造を形成することによって薄膜からの発光強度をより向上させることができる。また、前記ゾル溶液に前述の界面活性剤を添加することにより、薄膜中に規則的な細孔構造を形成することが可能となる。このように薄膜が多孔体である場合、その多孔体に前記他の発光性化合物を吸着させることが可能となり、それによって蛍光分子本来の発光波長とは異なる波長の発光を生じさせることが可能となる。

また、このような薄膜状の発光材料は、特開2001-130911号公報等に記載の方法に準拠して得ることが可能である。

(層状物質である発光材料)

20

前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)の形態として、1層の厚さが10 nm以下のナノシートが積層してなる層状物質とすることも可能である。すなわち、前記モノマーを前記界面活性剤の存在下で重合反応(加水分解及び縮合反応)せしめる際に、合成条件を制御することによりこのような層状物質を得ることができる。

このように本発明の発光材料を層状物質にすると、溶媒に浸漬させることによってナノシートを膨潤させることが可能となり、薄膜(好ましくは1層の厚さが10 nm以下のナノシート)を容易に作製することができるようになる。

(電荷輸送材料を更に備える発光材料)

本発明の発光材料は、前記モノマーを重合せしめてなる重合体(前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物の重合体)に加えて更に電荷輸送材料を備えていてもよい。このような電荷輸送材料としては、正孔輸送材料と電子輸送材料がある。前者の正孔輸送材料としては、ポリ(エチレン-ジオキシチオフエン)/ポリ(スルホン酸)[PEDOT/PSS]、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体(PPV)、ポリアルキルチオフエン誘導体(PAT)、ポリパラフェニレン誘導体(PPP)、ポリフルオレン誘導体(PDAF)、カルバゾール誘導体(PVK)等のポリマー系と、図1に示した各種の低分子系の正孔輸送材料が挙げられる。また、後者の電子輸送材料としては、アルミニウム錯体、オキサジアゾール、オリゴフェニレン誘導体、フェナンスロリン誘導体、シロール系化合物等が挙げられる。なお、このような電荷輸送材料の量は特に制限されないが、前記重合体100重量部に対して20～80重量部程度であることが一般的に好ましい。

30

40

このような電荷輸送材料を前記の薄膜状の発光材料と組み合わせる場合、前記ゾル溶液に電荷輸送材料を混合し、基板に薄膜状に塗布すればよい。このように電荷輸送材料と組み合わせることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような混合体の構造としては、電荷輸送材料のマトリックス中に前記重合体が海島状に分散している構造であっても、前記重合体と電荷輸送材料とが均一に分散している構造であってもよい。

また、電荷輸送材料を前記の層状物質である発光材料と組み合わせる場合、層状物質を構成するナノシートを分離せしめて電荷輸送材料中に分散させることにより、電気による効率的な発光が可能となる。

さらに、電荷輸送材料を前記の粒子状の発光材料と組み合わせる場合、この粒子を電荷

50

輸送材料中に分散させることにより、電気による効率的な発光が可能となる。なお、このような粒子状の発光材料の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、光の散乱が起こらない 100 nm 以下であることがより好ましい。

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、蛍光又は燐光スペクトルの測定や励起スペクトルの測定には、JASCO製のFP-6600 Spectrofluorometerを使用した。また、蛍光又は燐光スペクトルの縦軸の強度(Intensity)は、エネルギー量で表示してある。

<フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例1)

イオン交換水(500 g)と6規定NaOH水溶液(40 g , 200 mmol NaOH)の混合液にオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(ODTMA、 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ 、東京化成製)(16.665 g , 47.88 mmol)を $50\sim60^\circ\text{C}$ で溶解させた。その溶液に1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン(BTEB、アズマックス製)(20 g , 49.67 mmol)を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に20分かけて、分離していた疎水性のBTEBを水溶液中に分散させ、室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を 95°C で20時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(8.22 g)を得た。1gの前駆物質を9gの36% HCl水溶液を加えたエタノール(250 ml)に分散させ、 70°C で8時間加熱攪拌することにより、前駆物質中の界面活性剤を溶媒で抽出して、 0.69 g のフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)を得た。

(実施例2)

水 50 g とNaOH 4 g の混合溶液を攪拌し、その中にBTEB 2 g を素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液が濁り始めた。そして常温で24時間攪拌をすると半透明な液体となった。その後 98°C で20時間還流静置した。温度をかけてから溶液が白く濁り始め、その後徐々に沈殿物が生じてきた。その沈殿をろ過して、室温で乾燥して白色の粉末であるフェニルシリカ複合材料(Ph-Si)を得た。

(実施例3)

トリブロックコポリマーであるpoly(ethylene oxide) $_{20}$ -poly(propylene oxide) $_{70}$ -poly(ethylene oxide) $_{20}$;(P123: Mav = 5800)としてアルドリッチ社製のものを使用した。 0.99 g のP123を 36 ml のイオン交換水に溶解させた後、 200 ml の塩酸(36wt%)を加えた。 0°C (氷浴中)においてこの溶液にBTEB 1.01 g を加え、1時間攪拌した後、 35°C で20時間、加熱攪拌した。これを密閉容器に移し、 100°C で24時間、さらに加熱した。室温まで放冷した後、ろ過、洗浄、乾燥させ、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質を得た。この前駆物質を60倍量のエタノールに分散させ、1時間以上攪拌した後、ろ過、乾燥した後、空气中、 350°C で2時間焼成することにより 0.3 g のフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-a)を得た。

実施例1で得られたPh-HMM-cと実施例2で得られたPh-SiのX線回折パターンを図2に示す。テンプレートとして $\text{C}_{18}\text{TMA}^+\text{Cl}^-$ を添加して合成したPh-HMM-cにおいては、 $2\theta = 1\sim3^\circ$ にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す 7.6 、 3.8 、 2.5 nm のピークが確認できた。界面活性剤を添加せずに合成したPh-Siはメソ構造を示すピークは見られなかったが、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは確認できた。また、それぞれの細孔構造を調べるために、 N_2 吸着等温線を測定した。図3にPh-HMM-cの N_2 吸着等温線を示す。吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径と比表面積はそれぞれ、 3.0 nm 、 $835\text{ m}^2/\text{g}$ であった。しかしながら、Ph-Siにおいては比表面積は小さく、メソ細孔を有していないことが確認できた

。以上の結果より、Ph-HMM-cは細孔構造及びベンゼンの周期構造をともに有し、Ph-Siは細孔構造はないが、骨格にベンゼンの周期構造を有した材料であることが確認できた。

一方、図4に実施例3において酸性条件下で合成したPh-HMM-aのX線回折パターンを示す。2 θ = 0.5 ~ 1°にメソ構造を(2Dヘキサゴナル)を示すピークが見られた。しかし、骨格内のベンゼンの周期性を示すピークは見られなかった。また、図3に示したN₂吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認され、細孔径、比表面積はそれぞれ、6.3 nm、773 m²/gであった。以上の結果から、酸性条件下でP123をテンプレートとして合成したPh-HMM-aは、規則的な細孔構造を有しているものの、細孔骨格内のベンゼンの周期性はないことが確認できた。

10

実施例1～3における合成条件並びに得られた試料の構造について表1に示す。

【表1】

表1

実施例	試料名	合成条件		構造	
		界面活性剤	酸/塩基性	メソ構造	ベンゼン周期性
1	Ph-HMM-c	C18TMACl	塩基性	○	○
2	Ph-Si	なし	塩基性	×	○
3	Ph-HMM-a	P123	酸性	○	×

20

図5に、実施例2で得られたPh-SiのSEM写真を示す。この物質の粒径は約100 nmであることが確認できた。また、Ph-Siは500 nmまで構造を保持することが熱重量分析により確認された。

実施例1～3で得られた各試料の可視吸収スペクトルを図6に示す。Ph-HMM-aの吸収スペクトルはブロードで、最大吸収波長(λ_{max})は285 nmであった。またその吸収末端は550 nm(2.3 eV)の長波長まで観測された。一方、Ph-HMM-cの吸収スペクトルはPh-HMM-aの λ_{max} と同じ285 nmと240 nmに大きな吸収が見られた。ピーク幅はPh-HMM-aに比べ狭く、吸収末端は310 nm(4.0 eV)であった。なお、Ph-HMM-aにおいても240 nmのピークは存在していると考えられるが、ピークがブロードなため、280 nmと重なっているものとする。またPh-Siにおいては、Ph-HMM-cと同様な吸収スペクトルが得られたことから、この吸収スペクトルの差は各試料の細孔構造ではなく、骨格中のベンゼンの周期性に強く依存するとしていることが確認された。

30

図7には実施例1～3で得られた各試料の蛍光スペクトルを示す。メソ細孔構造を有しているものの、骨格中にベンゼンの周期性がほとんどないPh-HMM-aにおいては、強い蛍光を示さなかった。これはPh-HMM-aの以下の特性から説明できる。まず、Ph-HMM-aにおいては、UV吸収末端が長く、ブロードであったということから、励起状態において様々なエネルギー準位が存在していることが予想される。そのため、260 nmで励起された後、基底状態に戻るときに、様々な準位を経るためにその蛍光が弱くなったと考えられる。また骨格内のベンゼンの規則性が低いためにエキシマーが形成されることによる消光や、熱となってエネルギーが系の外へ出てしまった可能性も考えられる。

40

一方、メソ細孔構造を有し、骨格内にベンゼンの周期性も有するPh-HMM-c、並びにメソ細孔を持たないがベンゼン周期性を有するPh-Siにおいては、微弱な励起光であっても、発した蛍光の強度は強かった。また、UV-vis吸収スペクトルにより280 nmに鋭い吸収が見られたが、興味深いことに310 nm以上の吸収波長は観測され

50

なかった。基底状態および励起状態間での準位が縮退していること、つまりそれぞれのバンドが狭くなっていることを示している。このような理由によって、骨格内のフェニル基の規則的な配列により、フェニル基でのエネルギー移動が安定的に起っていることが確認された。また、Ph-HMM-cとPh-Siにおいて、微弱な励起光にも関わらず蛍光を示した別の理由として量子井戸効果が挙げることができる。つまり、Ph-HMM-cとPh-Siはともにフェニル基とシリケート層が交互に並んだ規則的な構造を形成していることから、260nmで励起したとき、吸収エネルギーが高いシリケート層には励起されず、フェニル基の層のみに光が作用する。その励起されたフェニル基の層が光吸収に寄与しないシリケート層に挟まれているために、光がフェニル基層内に閉じ込められ、その結果ベンゼンシリカが強い蛍光を発したとも考えられる。

10

<ビフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例4~5)

イオン交換水(3.3mol)と6規定NaOH水溶液(30.4mmol)の混合液にODTMA(3.2mmol)を50~60℃で溶解させた。その溶液に4,4'-ビストリエトキシシリルビフェニル(BTEBP、アズマックス製)(2.5mmol)を激しく攪拌しながら室温で加え、更に室温で20時間攪拌し続けた。その溶液を95℃で22時間オイルバス中に静置した。生成した白い沈殿をろ過して乾燥することにより、界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-c-s)を得た。0.75gの前駆物質を3.1gの2M塩酸水溶液を加えたエタノール(150ml)に分散させ、室温で8時間攪拌することにより、前駆体中の界面活性剤を溶媒で抽出して、ビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c)を得た。

20

(実施例6)

水(120ml)とNaOH(6g)の混合溶液を攪拌し、その中にBTEBP2gを素早く入れた。その後20分間超音波にかけた。この時点で溶液はまだ透明のままでBTEBPと水が二層に分離していた。そして常温で24時間攪拌をすることで均一な透明な溶液となった。その後98℃で72時間還流静置した。24時間後以降からは白濁し始め、沈殿が起きてきた。固形分をろ過した後、室温で乾燥して、粉末であるビフェニルシリカ複合材料(BiPh-Si-Base)を得た。

(実施例7)

水36g(2mol)に12N HClを2ml添加した酸性溶液に、BTEBP0.6g(1.25mmol)を加え、20分間超音波処理を行った後、室温で24時間攪拌した。そして得られた混合液を35℃で24時間攪拌し、ろ過、洗浄後、白色粉末を得た。合成の混合比はBTEBP:H₂O:HCl=1:412:4.8であった。この白色粉末を空气中、300℃で2時間焼成することによって、目的のビフェニルシリカ複合材料(BiPh-Si-Acid)を得た。

30

(実施例8~9)

BTEBP(1.2g)をP123(0.99g)と2N塩酸水溶液(40ml)の混合溶液に激しく攪拌しながら加えた。混合温度は30℃とした。この混合液を30℃で20時間攪拌した後、室温で48時間放置した。次に、この混合液をテフロン製のオートクレーブに入れて、100℃で24時間加熱した。固形分をろ過して、室温で乾燥することにより界面活性剤を含んだ状態のメソ多孔体の前駆物質(BiPh-HMM-a-s)を得た。この前駆物質0.5gをエタノール(200ml)と2N塩酸水溶液(0.5g)の混合液に加え、室温で8時間攪拌した。この操作もう1回繰り返して、界面活性剤を完全に除去したビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-a)を得た。

40

実施例4で得られたBiPh-HMM-cのX線回折パターンを図8に、実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sのX線回折パターンを図9に示す。いずれも、2θ=1~3°にメソ構造(2Dヘキサゴナル)を示すピークとともに、骨格内のビフェニルの周期性を示す1.19nmのピークが確認できた。また、実施例4で得られたBiPh-HMM-cの細孔内構造を調べるために、N₂吸着等温線を測定した結果を図10に示す。吸着等温線はIV型であり、典型的なメソ多孔体構造を有していることが確認された。B

50

i P i - H M M - c の細孔径と比表面積はそれぞれ、 3.0 nm 、 $709 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

実施例 6 で得られた B i P h - S i - B a s e の X 線回折パターンを図 1 1 に、実施例 7 で得られた B i P h - S i - A c i d の X 線回折パターンを図 1 2 に示す。これらにおいては、低角側のメソ構造を示すピークが見られず、ビフェニルの周期性を示す 1.19 nm のピークのみ見られた。このことから、界面活性剤なしで合成したビフェニルシリカ複合材料も、ビフェニル基が規則的に配列した構造を有することが確認された。実施例 6 で得られた B i P h - S i - B a s e の S E M 写真を図 1 3 に示す。この S E M 写真から、実施例 6 で得られた B i P h - S i - B a s e の 1 次粒子径は 100 nm 以下と非常に小さいことが確認された。

10

実施例 8 で得られた B i P h - H M M - a の X 線回折パターンを図 1 4 に、実施例 9 で得られた B i P h - H M M - a - s の X 線回折パターンを図 1 5 に示す。界面活性剤を用いて酸性条件で合成した B i P h - H M M - a と B i P h - H M M - a - s は、 $2\theta = 0.5 \sim 1^\circ$ にメソ構造を示す明瞭なピークが見られたが、骨格内のビフェニルの周期性を示すピークは小さかった。実施例 8 で得られた B i P h - H M M - a の窒素吸着等温線を図 1 6 に示した。比表面積は $926 \text{ m}^2 / \text{g}$ と高かった。細孔径は 5.5 nm であった。以上の結果から、酸性条件下で P 1 2 3 をテンプレートとして合成した試料は、規則的な細孔構造を有しているが、細孔骨格のビフェニルの周期性は低いことが確認できた。

実施例 4 ~ 9 における合成条件並びに得られた試料の構造について表 2 に示す。

【表 2】

20

表 2

実施例	試料名	合成条件		構造		
		界面活性剤	酸/塩基性	メソ構造	ビフェニル周期性	界面活性剤の除去
4	BiPh-HMM-c	C18TMACl	塩基性	○	○	○
5	BiPh-HMM-c-s	C18TMACl	塩基性	○	○	×
6	BiPh-Si-Base	なし	塩基性	×	○	—
7	BiPh-Si-Acid	なし	酸性	×	○	—
8	BiPh-HMM-a	P123	酸性	○	△	○
9	BiPh-HMM-a-s	P123	酸性	○	△	×

30

実施例 8 で得られた B i P h - H M M - a と実施例 4 で得られた B i P h - H M M - c の可視吸収スペクトルを図 1 7 及び図 1 8 にそれぞれ示す。B i P h - H M M - a の吸収スペクトルはブロードで、最大吸収波長 (λ_{max}) は 300 nm であった。またその吸収末端は 600 nm の長波長まで観測された。一方、B i P h - H M M - c の吸収スペクトルは B i P h - H M M - a の λ_{max} と同じ 303 nm に大きな吸収が見られた。ピーク幅は B i P h - H M M - a に比べ狭く、吸収末端は 325 nm であった。なお、B i P h - H M M - a においても 240 nm のピークは存在していると考えられるが、ピークがブロードなため、 280 nm と重なっているものと考えられる。

図 1 9 に実施例 4 ~ 9 で得られた各試料に対し、 300 nm の励起光で測定した蛍光スペクトルを示す。ビフェニルの規則性の低いメソ多孔体 B i P h - H M M - a は強い蛍光を示さなかった。しかし、高いビフェニルの周期構造を有するメソ多孔体 B i P h - H M M - c においては、強い蛍光を示した。B i P h - H M M - c については、試料に励起光 (250 nm) を照射した時に青く光るのが確認された。ビフェニル ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$) と比較すると、B i P h - H M M - c の蛍光強度の増加と最大発光波長の可視光側へのレッドシフトが確認された。またベンゼンシリカと比較した場合、 π 共役の違いによる最大発光波長がレッドシフト、および蛍光強度の増加も見られてた。これは蛍光強度の増加はビフェニレンの量子収率 (0.69) がベンゼン (0.29) より高いためであると考えられる。

40

一方、メソ細孔内に界面活性剤を含有したままの P h - H M M - a - s と B i P h - H

50

MM - c - s は、界面活性剤を除去したメソポーラス物質よりも強い蛍光を示すことが分かった。これはテンプレート（界面活性剤）がメソ細孔内に導入されたままであることによって、酸素がビフェニル基に接触できず、酸素による消光が抑えられたためと考える。

また、テンプレートなしで合成した BiPh - Si はどちらとも強い蛍光強度を示した。しかし、酸性条件で合成した BiPh - Si - Acid の方が BiPh - Si - Base よりも蛍光強度は強かった。これは酸性条件で合成した BiPh - Si - Acid は BiPh - Si - Base よりもビフェニルの配向が高いためと考えられる。

< 薄膜状発光材料の合成と発光特性試験 (1) >

(実施例 10)

エタノール (EtOH) 2 g に、イオン交換水 0.09 g、2 N 塩酸水溶液 10 μ l を添加し、均一溶液とした。この溶液に、BTBPO 0.6 g を攪拌しながら加えた。1 時間室温下で攪拌した後、界面活性剤である Brj76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43 g を 2 g の EtOH に溶解させた溶液を添加して、更に 1 時間攪拌し、透明なゾル溶液を得た。ゾル溶液の組成は、BTBPO : Brj76 : H_2O : HCl : EtOH = 1 : 0.48 : 4 : 0.016 : 69.4 であった。このゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、均一なコート膜 (膜厚 : 450 nm) を得た。なお、ディップ条件は、ディップ速度 2 cm/min、浸漬時間 2 分とした。

実施例 10 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 (BiPh - HMMc - s - film) の X 線回折パターン、蛍光スペクトル、並びに 254 nm のバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図 20、図 21 及び図 22 にそれぞれ示す。X 線回折パターンには $d = 6.4$ nm に強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された (図 20)。しかし、ビフェニルの周期構造に対応する $d = 1.19$ nm のピークは観察されなかった。蛍光スペクトルには 380 nm を中心に強い発光が確認された (図 21)。また、薄膜に 254 nm のライトを照射すると青く光るのが確認された (図 22)。

(実施例 11 ~ 13)

エタノール (EtOH) 2 g、イオン交換水 0.09 g の混合溶媒に、2 N HCl を 10 μ l 添加した。この溶液に、BTBPO 0.6 g を激しく攪拌しながら添加し、室温下で 30 分攪拌した。ここに、界面活性剤である Brj76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43 g を 2 g の EtOH に溶解させた溶液を加え、更に 30 分攪拌し、透明なゾル溶液を得た。ゾル溶液の組成は、BTBPO : Brj76 : H_2O : HCl : EtOH = 1 : 0.48 : 4 : 0.016 : 69.44 であった。このゾル溶液を 2.65 g の EtOH で希釈し、溶液 A を調製した。一方、ポリビニルカルバゾール (PVK) 0.01 g を 5 g のテトラヒドロフランに溶解させ、溶液 B を調製した。

得られる PVK 含有ビフェニルシリカ複合材料の薄膜 (PVK / BiPh - HMM 膜) における PVK と BiPh - HMM の含有割合 (固形分) が表 3 に示す組成 (重量基準) となるように、所定量の溶液 A、B を混合して混合溶液を調製し、得られた混合溶液を回転数 3000 rpm、回転時間 30 s でスピコートを行うことによって、ガラス基板上に均一なコート膜 (膜厚 : 100 ~ 300 nm) を得た。なお、実施例 11 においては 2.65 g の EtOH 希釈を行わず、ディップコート法によってコート膜を調製した。

【表 3】

表 3

実施例	PVK/BiPh-HMM 固形分	膜厚 (nm)
1 1	0/1	≒450
1 2	1/1	≒100
1 3	3.2/1	≒300

10

実施例 1 1 で得られた試料 1、実施例 1 2 で得られた試料 2、実施例 1 3 で得られた試料 3 にそれぞれ 2 5 4 n m のバックライトを照射した時の薄膜の発光状態を示す写真を図 2 3 に示す。いずれの試料においても強い発光が確認された。実施例 1 1 ~ 1 3 で得られた試料 1 ~ 3 のそれぞれの蛍光スペクトルを図 2 4 に示した。

< 従来の発光材料との発光特性の比較試験 >

(比較例 1 ~ 3)

本発明の発光材料と従来からある代表的な発光材料の発光スペクトルとを比較するため、従来からある代表的な発光材料として以下の 3 種類の発光材料を用いた。これらの発光物質の粉末とガラス基板に形成したコート膜 (膜厚 : 2 0 0 n m) を用意した。なお、コ

20

比較例 1 : B i s [N - (1 - n a p h t h y l) - N - p h e n y l] b e n z i d i n e (N P B)

比較例 2 : 4 , 4 ' - B i s (9 - c a r b a z o l y l) - b i p h e n y l (C B P)

比較例 3 : P o l y (9 - v i n y l c a r b a z o l e) (P V K)。

実施例 5 で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体 (界面活性剤含有、B i P h - H M M - c - s) の粉末と、比較例 1 ~ 3 の発光材料の粉末の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図 2 5 に示す。なお、励起波長は B i P h - H M M - c - s に対しては 3 0 0 n m、C B P、N B P、P V K に対しては 3 6 5 n m とした。

30

また、実施例 1 0 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 (B i P h - H M M - c - s - f i l m) と、比較例 1 ~ 3 の発光材料の薄膜の蛍光スペクトルを測定し、得られた結果を図 2 6 に示す。なお、励起波長は B i P h - H M M - c - s - f i l m に対しては 3 0 0 n m、C B P、N B P、P V K に対しては 2 5 6 n m とした。

図 2 5 及び図 2 6 に示した結果を比較すると、本発明の発光材料である B i P h - H M M - c - s 及び B i P h - H M M - c - s - f i l m のいずれも、従来の発光材料と同等あるいはそれ以上に強く発光していることが確認された。

< モノマー溶液の発光特性との比較試験 >

(比較例 4)

ジクロロメタンとモノマー試薬である 1 , 4 - ビストリエトキシシリルベンゼン (B T E B) とを図 2 7 に示す各混合割合 (単位は m M) で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 2 7 に示す。

40

(比較例 5)

ジクロロメタンとモノマー試薬である 1 , 4 - ビストリエトキシシリルビフェニル (B T E B P) とを図 2 8 に示す各混合割合 (単位は m M) で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図 2 8 に示す。

B T E B と B T E B P とともに蛍光強度において極大を示す濃度があった。その極大となる濃度前後での消光の原因は、試料の濃度が高い時では濃度消光であり、試料濃度が薄い時では分子数のそのもの発光の減少によるものである。

(比較例 6)

50

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないベンゼンとを図28に示す各混合割合(単位はmM)で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図29に示す。

(比較例7)

ジクロロメタンとモノマー試薬であるSi源を含まないピフェニレンとを図30に示す各混合割合(単位はmM)で混合した溶液を調製し、その試料溶液の蛍光スペクトルを測定した。得られた結果を図30に示す。

図31に示す最大蛍光強度と濃度との関係から明らかなように、ベンゼンとピフェニレンの最大発光強度は、Si源を含んでいるBTBBとBTBBPよりもともに低かった。これは置換基による影響であると考えられる。

10

また、すべての試料の最大発光波長(λ_{max})を濃度に対してプロットした結果を図32に示す。シリカ源を有するBTBBとBTBBPの最大発光波長は、低濃度において大きくブルーシフトした。にもかかわらずベンゼンとピフェニレンではその現象は見られなかった。この違いはBTBBとBTBBPの置換基がエトキシ基を有しているために、高濃度においては分子会合体を形成することによる影響であると考えられる。

次に、実施例5で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c-s)の粉末と実施例9で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-a-s)の粉末とモノマーであるBTBBPの溶液の蛍光スペクトルを測定し、その結果を図33に示す。その結果、実施例5で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度がモノマー溶液の最大蛍光強度よりも約10倍高く、実施例9で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度もモノマー溶液の最大蛍光強度より高いことが確認できた。

20

図34には、BTBBP溶液の蛍光強度の濃度変化と、実施例5及び9で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の蛍光強度の濃度変化との比較を示す。なお、BiPh-HMM中のピフェニル基密度は、1000mMのピフェニル濃度に相当する。1000mMのピフェニルモノマーでは完全に濃度消光が起こっているにもかかわらず、ピフェニルが規則的に配列した実施例5で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c-s)では強い蛍光を示すことが確認された。一方、ピフェニルの規則構造が見られない実施例9で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-a-s)ではBTBBP溶液と同程度の蛍光強度しか示さず、BiPh-HMM-c-sの強い蛍光にはピフェニルの特異な配列構造が影響していることが確認された。

30

<層状フェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験>

(実施例14)

イオン交換水(500g)と6規定NaOH水溶液(40g, 200mmol NaOH)の混合液にODTMA(16.665g, 47.88mmol)を50~60℃で溶解させた。その溶液にBTBB(20g, 49.67mmol)を激しく攪拌しながら室温で加えた。その混合液を超音波器に20分かけて、分離していた疎水性のBTBBを水溶液中に分散させ、室温で20時間攪拌し続けた。固形分をろ過して乾燥し、層状フェニルシリカ複合材料(9.5g)を得た。

40

図35に得られた層状フェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示す。 $2\theta = 10^\circ$ 以下の低角域に、 $d = 37.2$ と 18.6 の明確な回折ピークが観察されたことから、この物質は層状構造をしていることが確認された。更に、広角域には $d = 4.2$ のピークが観察されることから、フェニル基が規則的に配列した構造が形成されていることが確認された。

図36に得られた層状フェニルシリカ複合材料の ^{29}Si MAS NMRスペクトルを示す。 $d = -72.7$ と -81.2 ppmに2本のシグナルが観察されるが、それぞれは $\text{T2}[\text{SiC}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$ と $\text{T3}[\text{SiC}(\text{OSi})_3]$ に帰属される。これらの結果から、得られた層状フェニルシリカ複合材料は図37に示したように、1枚のフェニルシリカのシートの厚さが約10nmの層状構造をしていることが確認された。また

50

、図38に示した蛍光スペクトル（励起光波長：260nm）から明らかなように、得られた層状フェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

< 層状ピフェニルシリカ複合材料の合成と発光特性試験 >

（実施例15）

4.5gのODTMAを水50mlに溶解させ、800μlの6規定NaOH水溶液を加えた。この溶液を氷冷により4℃に冷却してから2gのBTBEPを加え、超音波処理を20分行い、氷冷しながら24時間攪拌を行った。白色の沈殿が生成したので、それをろ過により回収し、乾燥して層状ピフェニルシリカ複合材料（8.9g）を得た。

図39に得られた層状ピフェニルシリカ複合材料の粉末X線回折パターンを示す。図39に示したXRDパターンから、この試料は層間距離が30.0Åの層状構造をしていることが確認された。この層間距離は、ちょうど界面活性剤のモノレイヤーと架橋有機シランからなる層状構造に相当していた。

次に、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料（0.08g）にトルエン（10μl）を垂らし、再度粉末X線回折パターンを測定した。図40に示したXRDパターンから明らかなように、層間の拡張が観察された。このことから、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料においては、ピフェニルシリカのナノシートをばらばらに分散させることが可能であることが確認された。また、図41に示した蛍光スペクトル（励起光波長：300nm）から明らかなように、得られた層状ピフェニルシリカ複合材料は強い蛍光を示すことが確認された。

< アントラセンの導入と発光特性試験 >

（実施例16～18）

9,10-ピストリエトキシシリルアントラセン（BTEA）はアズマックスから購入したものを使用した。実施例1で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体（Ph-HMM-c）を用い、その細孔表面の-OH基にBTEAを以下の方法によって修飾せしめた。すなわち、トルエン溶媒（65ml）にBTEA（0.1～0.8g）を溶解させた後、その中にPh-HMM-c（1g）を分散させ、50℃で5時間攪拌した。次いで、室温まで放置した後、濾過し、得られた固体をアセトン、ジエチルエーテルで洗浄して乾燥させ、少し黄色みがかった粉末を得た。このようにして、Ph-HMM-c 1gに対して表4に示すようにBTEAの濃度を変えて、Ant/Ph-HMM 0.1（実施例16）、Ant/Ph-HMM 0.2（実施例17）、Ant/Ph-HMM 0.8（実施例18）の3種類のアントラセンを固定化したフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体を得た。

【表4】

表4

	BTEAの仕込量／1g Ph-HMM-c
実施例16：Ant/Ph-HMM 0.1	0.1g
実施例17：Ant/Ph-HMM 0.2	0.2g
実施例18：Ant/Ph-HMM 0.8	0.8g

図42に、実施例16～18で得られた各試料及び実施例1で得られたPh-HMM-cのX線回折パターンを示す。どの試料においても $2\theta = 2 \sim 5^\circ$ にヘキサゴナル構造を示す d_{10} 、 d_{11} 、 d_{20} のピークが見られ、規則的なメソ構造が構築されていることが確認できた。また、 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ において骨格のフェニル基が周期的に配列していることを示す3つのピークも見られ、結晶性の骨格構造が確認できた。以上の結果から、BTEAを導入することによってピーク強度の低下が見られたものの、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEAを導入できたことが確認された。なお、BTEAの導入量のより少ないAnt/Ph-HMM 0.1及びAnt/Ph-HMM 0.2も同様のX線回折パターンを示し、細孔構造及び骨格の周期性を保持したままBTEAを導入できた。

実施例 1 で得られた Ph - HMM - c の N_2 吸着等温線を図 4 3 に、実施例 1 6 で得られた試料の N_2 吸着等温線を図 4 4 に、実施例 1 7 で得られた試料の N_2 吸着等温線を図 4 5 に、実施例 1 8 で得られた試料の N_2 吸着等温線を図 4 6 にそれぞれ示す。これらの N_2 吸着等温線に基づいて、実施例 1 6 ~ 1 8 で得られた各試料及び実施例 1 で得られた Ph - HMM - c の比表面積を B E T 法により、中心細孔直径を B J H 法により、細孔容量を t - p l o t 法によりそれぞれ算出し、得られた結果を表 5 に示す。

【表 5】

表 5

	比表面積 (m^2/g)	中心細孔直径 (nm)	細孔容量 (cc/g)
実施例 1 : Ph-HMM	935	3.0	0.36
実施例 16 : Ant/Ph-HMM 0.1	830	2.9	0.33
実施例 17 : Ant/Ph-HMM 0.2	743	2.9	0.25
実施例 18 : Ant/Ph-HMM 0.8	516	2.5	0.20

図 4 3 ~ 4 6 に示した全ての試料においてメソ多孔体特有の I V 型の吸着等温線を示しており、中心細孔直径が 2 . 5 から 3 nm の均一な細孔を有していることが確認された。また、B T E A の導入量の増加にしたがって比表面積、細孔容量が低下しており、かつ中心細孔直径が小さくなっていた。これは、アントラセンが細孔内に導入されたことに起因していると考えられる。

Ph - HMM に B T E A を導入した実施例 1 8 の試料の ^{13}C - C P - N M R の結果を図 4 7 に示す。B T E A を導入していない Ph - HMM のみの N M R の結果と比較すると、60 ppm 付近に見られるピーク (*) 以外は同じであり、B T E A 自体のピークはほとんど確認されなかった。

また、Ph - HMM に B T E A を導入した実施例 1 8 の試料の ^{29}Si - M A S - N M R の結果を図 4 8 に示す。 ^{29}Si - M A S - N M R では 60 ~ 70 ppm 付近に B T E A のアントラセン由来のピークと 70 ~ 80 ppm 付近に Ph - HMM のベンゼン由来のピークがそれぞれ確認された。このことから、70 ppm 付近ではアントラセンの T^3 とベンゼンの T^2 サイトが重なっていることが確認された。また、100 ~ 120 ppm の Q サイトのピークが見られないことから、芳香環と Si は切断されておらず、構造が保持されていることも確認された。

次に、B T E A を固定した Ph - HMM の光特性を調べるために、吸収スペクトル (反射法) 及び蛍光スペクトルを測定した。実施例 1 で得られた Ph - HMM - c の吸収スペクトルを図 4 9 に、実施例 1 6 で得られた試料の吸収スペクトルを図 5 0 に、実施例 1 7 で得られた試料の吸収スペクトルを図 5 1 に、実施例 1 8 で得られた試料の吸収スペクトルを図 5 2 にそれぞれ示す。Ph - HMM ではベンゼンの吸収 (260 ~ 280 nm) が見られたのに対し、B T E A 固定後ではベンゼンの吸収の他に 350 ~ 400 nm にアントラセンの吸収が確認された。一方、Ph - HMM と B T E A との物理混合物の吸収スペクトル (図示せず) においてはアントラセンのピークがシャープで長波長側にシフトしており、B T E A を固定化したものとは傾向が異なっていた。これは、Ph - HMM に B T E A のアントラセンが化学結合していることによって生じた差であると考えられ、単なる物理混合ではないことが確認された。

次に、Ph - HMM に固定された B T E A の量を吸収スペクトルにより定量した。なお、試料をそのまま測定した場合はスペクトルの反射が強すぎて正確なスペクトルが得られないため、ブランクとなる硫酸バリウムで希釈してスペクトル測定を行った。すなわち、まず、Ph - HMM と硫酸バリウムを種々の割合で混合した試料の反射スペクトルを測定した。硫酸バリウム 2 g に対して Ph - HMM 0 . 03 g とした時に、フェニル基特有の 2 つのピークが 270 ~ 290 nm に見られたが、それ以上の混合比では吸収が飽和に近

くなり2つのピークが不明瞭になった。そこで、硫酸バリウム2 gに対してPh-HMMを0.03 gで混合して吸収スペクトルを測定することとした。

続いて、BTEAの検量線を作成するため、所定量(0.0011~0.0146 g)のBTEAをPh-HMM/BaSO₄(0.03 g/2 g)に混合した試料を調製した。そして、ベンゼンとアントラセンの吸収ピークの極大値比を用いてKubelka-Munk関数でプロットした。その結果を図53に示す。プロットは零点を通るよい直線関係を示した。よってこの検量線を使って定量することとした。なお、Kubelka-Munk関数式は、

$K/S = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$ {式中、 R_{∞} はアントラセンの吸収ピークの極大値($M_{\lambda} \times 390 \text{ nm}$)、 K は吸収係数、 S は散乱係数を示す。}である。

また、この検量線からBTEA量が増加するにしたがって反射スペクトルにおけるBTEAのピーク極大値が増加していることが確認された。そこで、実際にBTEAを固定した試料の吸収スペクトル(図50~図52)のBTEAのピーク極大値から、図53に示す検量線を用いてBTEAが固定されたBTEAの量を算出した。その結果を表6に示す。

【表6】

表6

Ant/Ph-HMM 0.1	2%
Ant/Ph-HMM 0.2	4%
Ant/Ph-HMM 0.8	6%

BTEA/(BTEA+Ph-HMM) (mol %)

次に、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を調べるため、蛍光スペクトルの測定を行った。まず、ベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長を以下のようにして確認した。すなわち、図54に示すBTEAのモノマーでの吸収スペクトルの結果より、BTEAは260 nmで吸収は持っておらず、450 nm付近にアントラセン由来の吸収を有していることが確認された。また、図55は、励起波長260 nmにおけるPh-HMM及びBTEAの蛍光スペクトルであるが、Ph-HMMの蛍光スペクトルにおいては320 nm付近に大きなピークを示したが、BTEAの蛍光スペクトルはピークが見られないことが確認された。そのため、励起波長260 nmはベンゼンからアントラセンへのエネルギー移動を観察するのに適した波長であることが確認された。

次に、実施例16~18で得られた各試料に対して励起波長260 nmで蛍光スペクトルを測定した結果を図56に示す。BTEA導入後の試料ではフェニル基、アントラセンそれぞれのピークが320 nm、430 nmにそれぞれ見られた。これは、BTEAがPh-HMMの細孔内に固定されたことを示している。また、BTEAの導入量が増えるにしたがってアントラセンのピークが大きくなり、かつフェニル基のピークが小さくなった。Ph-HMMの量そのものに変化はないことから、上記の事実からフェニル基からアントラセンへのエネルギーの受け渡しが行われていたことが確認された。

以上の結果から、フェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)の細孔内にアントラセン前駆体(BTEA)を導入することができ、それによってフェニル基からアントラセンへのエネルギー移動が起きていることが確認された。

< ポルフィリンの導入と発光特性試験 >

(実施例19~20)

実施例1で得られたフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(Ph-HMM-c)及び実施例4で得られたピフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(BiPh-HMM-c)を用いた。そして、アルミニウムポルフィリン錯体(Al-TPEt)(0.32 g)をベンゼン(100 ml)中に溶解させ、その中に実施例1及び実施例4で得られたメソ多孔

体 (1 g) を加え、遮光下で 24 時間で 24 時間攪拌して各メソ多孔体に A l - T P P E t を物理吸着せしめた。得られた粉末を十分にエタノール及びベンゼンで洗いながらろ過し、赤色の粉末を得た。それぞれを A l - T P P E t / P h - H M M (実施例 19)、A l - T P P E t / B i P h - H M M (実施例 20) とした。

P h - H M M - c、B i P h - H M M - c、A l - T P P E t / P h - H M M 及び A l - T P P E t / B i P h - H M M の X 線回折パターンを図 57 に示す。テンプレートとして O D T M A ($C_{18}TMA^+Cl^-$) を添加して合成した P h - H M M - c と B i P h - H M M - c においては、 $2\theta = 1 \sim 3^\circ$ にメソ構造 (2 D ヘキサゴナル) を示すピークとともに、骨格内のベンゼンの周期性を示す 0.76 と 1.19 nm のピークが確認された。T P P E t をメソ細孔内に導入した A l - T P P E t / P h - H M M と A l - T P P E t / B i P h - H M M においても P h - H M M - c 及び B i P h - H M M - c と同じ位置にピークが見られたことから、吸着処理によって P h - H M M - c 及び B i P h - H M M - c の構造が壊れていないことが確認された。

次に、A l - T P P E t / P h - H M M の U V - v i s スペクトルを図 58 に、A l - T P P E t / B i P h - H M M の U V - v i s スペクトルを図 59 にそれぞれ示す。260 ~ 320 nm 付近にメソポーラスシリカ壁面のベンゼンとビフェニルの $\pi - \pi^*$ 遷移に帰属される吸収が見られた。そして 400 ~ 700 nm の間では、A l - T S P P の S o r e t バンドと Q バンドに帰属される吸収スペクトルが見られ、複合体においてはそれらの両方が確認された。なお、メソ細孔内での A l - T P P E t の会合状態は A l - T P P E t の S o r e t バンドのシフトにより見積もることができる。A l - T P P E t / P h - H M M と A l - T P P E t / B i P h - H M M における A l - T P P E t の S o r e t バンドはそれぞれ 406 と 413 nm となり、クロロホルム中で会合状態をもたないバンド (422 nm) よりブルーシフトしていた。この結果は、P h - H M M - c 及び B i P h - H M M - c 中において A l - T P P E t は H 会合体を形成していることを示している。このような H 会合体を形成する要因としては、細孔内に規則的に並んだ疎水部に疎水性であるポルフィリンが並んで吸着されているためであると考えられる。

また、A l - T P P E t / P h - H M M と A l - T P P E t / B i P h - H M M とを比較した場合、前者の方が A l - T P P E t の S o r e t バンドのブルーシフトが大きかった。この結果から、P h - H M M - c の細孔壁面がより H 会合体を取りやすくなっていることが確認された。これは、B i P h - H M M - c の疎水部の幅が P h - H M M - c よりも広いため、A l - T P P E t が傾いて吸着して H 会合体を取りにくくなっているためであると推察される。

次に、A l - T P P E t / P h - H M M 複合体の蛍光スペクトルを図 60 に示す。260 nm の光で P h - H M M - c を励起すると 300 nm 付近に強い蛍光がみられたが、A l - T P P E t を導入した複合体では消光していた。また、A l - T P P E t / B i P h - H M M 複合体の蛍光スペクトルを図 61 に示す。この場合も、300 nm の光で B i P h - H M M - c を励起すると 380 nm 付近に強い蛍光がみられたが、A l - T P P E t を導入した複合体では消光していた。このような結果は、P h - H M M - c 及び B i P h - H M M - c から A l - T P P E t へエネルギー移動したことを示している。しかしながら、A l - T P P E t に由来する蛍光は励起光の 2 倍波に隠れてしまうか若しくは遠赤外に吸収を持つため、本装置では検出できなかったものと考えられる。

そこで紫外光ランプ (254 nm) で照射しながら、A l - T P P E t 粉末、A l - T P P E t / P h - H M M 粉末、P h - H M M - c 粉末、B i P h - H M M - c 粉末及び A l - T P P E t / B i P h - H M M 粉末の発光状態を観察し、それらの粉末の発光状態を示す写真を図 62 ~ 図 66 にそれぞれ示す。図 62 ~ 図 66 に示した結果から、A l - T P P E t を担持した試料 (A l - T P P E t / P h - H M M 及び A l - T P P E t / B i P h - H M M) のみが発光していることが確認された。この事実も、P h - H M M - c 及び B i P h - H M M - c から A l - T P P E t へのエネルギー移動が生じていることを示している。

以上の結果から、P h - H M M - c から A l - T P P E t へのエネルギー移動の機構に

ついて以下のように考察する。すなわち、メソ細孔に $Al-TPPEt$ が存在しているために二つの分子は近い距離にあり、この距離に依存したエネルギー移動のペランモデルが適応できる。ペランモデルは剛体溶液中や固相におけるエネルギー移動を考察するときによく用いられる。このモデルにおいてはスペクトルの重なりは重要ではなく、ドナーの消光空間にアクセプターが存在する時、エネルギー移動が効率的に起きるというモデルである。今回の複合体の系では、ドナーである $Ph-HMM-c$ の壁面に $Al-TPPEt$ が H 会合体として吸着している。故に十分に $Ph-HMM-c$ の消光空間に $Al-TPPEt$ が存在し、 $Ph-HMM-c$ から $Al-TPPEt$ へのエネルギー移動が効率的に起こったと考えられる。

このように、フェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料からメソ細孔中のアルミニウムポルフィリンへ効率よくエネルギー移動することが確認できた。光エネルギーを得たポルフィリンは、 CO_2 の固定や高分子合成等の様々な応用が期待できる。また、紫外線領域に蛍光を発するフェニルシリカ複合材料及びビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体に様々な蛍光材料を吸着させることにより、自在に蛍光の色やエネルギーを制御することが可能となる。

< 耐熱性試験 >

(実施例 21 及び比較例 8 ~ 9)

実施例 10 と同様にして得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 ($BiPh-HMMc-s-film$) (実施例 21) と、比較のための従来の膜状蛍光物質 { $Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl] benzidine$ (NPB) (比較例 8) 及び $4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl$ (CBP) } (比較例 9) とを 150 の電気炉中に 30 分放置した後に、熱処理後の薄膜の外観を肉眼により観察した。

実施例 21 (実施例 10) で得られた $BiPh-HMMc-s-film$ においてはその薄膜の透明性に何ら変化はなかったのに対し、比較のための従来の膜状蛍光物質 (NPB 及び CBP) (比較例 8 ~ 9) はいずれも白濁してしまっていた。このような白濁は蛍光物質の結晶化によるものと考えられる。この結果から、本発明の発光材料は耐熱性に優れていることが確認された。

< 薄膜状発光材料の合成と発光特性試験 (2) >

(実施例 22)

エタノール ($EtOH$) 4 g に、イオン交換水 $320 \mu l$ 、2 N 塩酸水溶液 $10 \mu l$ 及びテンプレートとしてのノニオン性界面活性剤 $Brj-76$ ($C_{18}H_{37}(EO)_1$) $0.86 g$ を添加した溶液に、下記構造を有する BTEBP を $1.2 g$ 加え、室温下で 1 時間攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、スピンコート法によって、ガラス基板上にコート膜 (膜厚: $100 \sim 500 nm$) を得た。なお、コート条件は、回転数を $4000 rpm$ とし、回転時間を 1 分間とした。さらに、得られた膜を 100 で 1 時間以上乾燥させた。

【化 6】

化 6



実施例 22 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜 ($BiPh-HMMc-s-film$) の X 線回折パターンを図 67 に、蛍光スペクトル (実線、励起波長: $280 nm$) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: $360 nm$) を図 68 にそれぞれ示す。X 線回折パターンにおいて $d = 7.2 nm$ に強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在

することが確認された（図 6 7）。また、励起波長を 280 nm として蛍光スペクトルを測定した場合、360 nm を中心とした強い発光を示すことが確認された（図 6 8）。

（実施例 2 3 ~ 2 4）

表 7 に示す組成となるように、エタノールにイオン交換水、2 N 塩酸水溶液及びテンプレートとしての非イオン系界面活性剤 P 1 2 3 [(E O) ₂₀ - (P O) ₇₀ - (E O) ₂₀] をそれぞれ添加した溶液に、Si 源として表 7 に示す量の B T E B （実施例 2 3）又は B T E B P （実施例 2 4）を加え、室温下で 1 時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。このゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、均一なコート膜（膜厚：450 nm）を得た。なお、ディップ条件は、ディップ速度 2 cm / min、浸漬時間 2 分とした。さらに、得られた膜を空气中 250 °C で 2 時間焼成した。

10

【表 7】

表 7

	Si源 (g)	P123 (g)	H2O (g)	EtOH (g)	2N HCl (μl)
実施例 2 3	1	0.725	1	4	10
実施例 2 4	0.6	0.45	360	4	10

実施例 2 3 で得られたフェニルシリカ複合材料の薄膜（Ph - HMM）及び実施例 2 4 で得られたビフェニルシリカ複合材料の薄膜（Bi Ph - HMM）の焼成前後の X 線回折パターンを図 6 9 及び図 7 0 にそれぞれ示す。焼成前後において Ph - HMM 薄膜と Bi Ph - HMM 薄膜はそれぞれ規則的なメソ構造を有することが確認された。

20

次に、Ph - HMM 薄膜及び Bi Ph - HMM 薄膜の焼成前後の蛍光スペクトルを図 7 1 及び図 7 2 にそれぞれ示す。焼成前後において Ph - HMM 薄膜と Bi Ph - HMM 薄膜はそれぞれ強い蛍光を示すことが確認された。

（実施例 2 5）

エタノール（EtOH）2 g に、イオン交換水 90 μl 及び 2 N 塩酸水溶液 10 μl を添加した溶液に、B T E B P を 0 . 3 g 加え、室温下で 1 時間 30 分攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 2 2 と同様にしてスピンコート法によってコート膜（膜厚：100 ~ 500 nm）を得た後、得られた膜を乾燥させた。

30

実施例 2 5 で得られたビフェニルシリカ薄膜（Bi Ph - acid - film）の蛍光スペクトル（実線、励起波長：280 nm）及び励起スペクトル（破線、測定波長：360 nm）を図 7 3 に、UV スペクトルを図 7 4 にそれぞれ示す。励起波長を 280 nm として蛍光スペクトルを測定した場合、360 nm を中心とした強い発光を示すことが確認された（図 7 3）。また、UV スペクトルの結果から、250 ~ 270 nm を中心とした光の吸収帯を有することが確認された（図 7 4）。

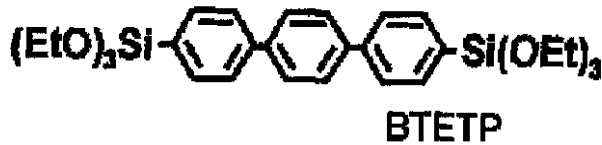
（実施例 2 6）

エタノール / T H F （重量比 1 : 1）混合溶媒 1 g に、イオン交換水 21 μl、2 N 塩酸水溶液 5 μl 及び B r i j - 7 6 (C ₁₈ H ₃₇ (E O) ₁₀) 0 . 07 g を添加した溶液に、下記構造を有する B T E T P 0 . 1 g をエタノール / T H F （重量比 1 : 1）混合溶媒 1 g に溶解させた溶液を加え、室温下で 2 4 時間以上攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 2 2 と同様にしてスピンコート法によってコート膜（膜厚：100 ~ 300 nm）を得た後、得られた膜を乾燥させた。

40

【化 7】

化 7



実施例 26 で得られたターフェニルシリカ複合材料の薄膜 (TPh-HMMc-s-film) の X 線回折パターンを図 75 に、蛍光スペクトル (実線、励起波長: 280 nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 420 nm) を図 76 にそれぞれ示す。X 線回折パターンにおいて、ブロードではあるが、 $d = 7.2 \text{ nm}$ にピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された (図 75)。また、励起波長を 280 nm として蛍光スペクトルを測定した場合、360 nm と 410 nm を中心とした強い発光を示すことが確認された (図 76)。

(実施例 27)

エタノール / THF (重量比 1 : 1) 混合溶媒 1 g に、イオン交換水 43 μl 及び 2 N 塩酸水溶液 10 μl を添加した溶液に、BTETP 0.1 g をエタノール / THF (重量比 1 : 1) 混合溶媒 1 g に溶解させた溶液を加え、室温下で 24 時間以上攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 22 と同様にしてスピコート法によってコート膜 (膜厚: 100 ~ 300 nm) を得た後、得られた膜を乾燥させた。

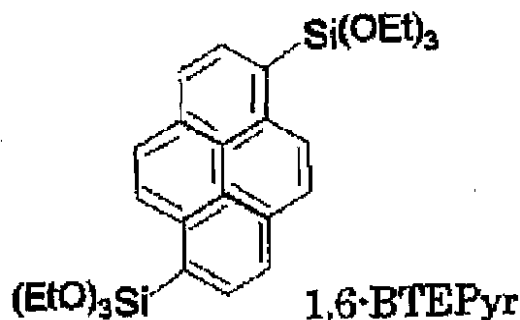
実施例 27 で得られたターフェニルシリカ薄膜 (TPH-acid-film) の蛍光スペクトル (実線、励起波長: 280 nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 400 nm) を図 77 に示す。励起波長を 280 nm として蛍光スペクトルを測定した場合、420 nm を中心とした強い発光を示すことが確認された (図 77)。

(実施例 28)

エタノール / THF (重量比 1 : 1) 混合溶媒 1 g に、イオン交換水 21 μl 、2 N 塩酸水溶液 5 μl 及び Br i j - 76 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{EO})_{10}$) 0.07 g を添加した溶液に、下記構造を有する 1,6-BTEPy r 0.1 g をエタノール / THF (重量比 1 : 1) 混合溶媒 1 g に溶解させた溶液を加え、室温下で 15 時間攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例 22 と同様にしてスピコート法によってコート膜 (膜厚: 100 ~ 300 nm) を得た後、得られた膜を乾燥させた。

【化 8】

化 8



実施例 28 で得られたピレンシリカ複合材料の薄膜 (Py r-HMMc-s-film) の X 線回折パターンを図 78 に、蛍光スペクトル (実線、励起波長: 350 nm) 及び励起スペクトル (破線、測定波長: 450 nm) を図 79 にそれぞれ示す。X 線回折パターンにおいて、 $d = 6.5 \text{ nm}$ に強いピークが観察され、規則的なメソ構造が存在するこ

とが確認された(図78)。また、励起波長を350nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、450nmを中心とした強い発光を示すことが確認された(図79)。

(実施例29)

エタノール1gに、イオン交換水10μl及び2N塩酸水溶液2μlを添加した溶液に、1,6-BTEPyro.1gをエタノール1gに溶解させた溶液を加え、室温下で1時間攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例22と同様にしてスピコート法によってコート膜(膜厚:100~300nm)を得た後、得られた膜を乾燥させた。

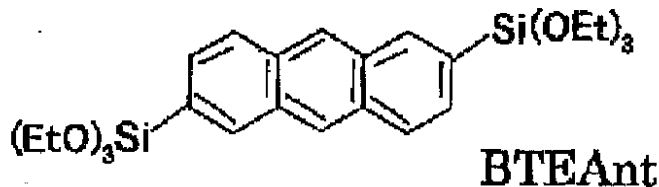
実施例29で得られたピレンシリカ薄膜(Pyra-sil-film)の蛍光スペクトル(実線、励起波長:350nm)及び励起スペクトル(破線、測定波長:450nm)を図80に、UVスペクトルを図81にそれぞれ示す。励起波長を350nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、470nmを中心とした強い発光を示すことが確認された(図80)。また、UVスペクトルの結果から、260nm、280nm及び350nm付近を中心とした光の吸収帯を有することが確認された(図81)。

(実施例30)

エタノール/THF(重量比1:1)混合溶媒1gに、イオン交換水43μl、2N塩酸水溶液10μl及びBrj-76($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$)0.07gを添加した溶液に、下記構造を有するBTEAnt.1gをエタノール/THF(重量比1:1)混合溶媒1gに溶解させた溶液を加え、室温下で20時間以上攪拌し、ゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、実施例22と同様にしてスピコート法によってコート膜(膜厚:100~300nm)を得た後、得られた膜を乾燥させた。

【化9】

化9



実施例30で得られたアントラセンシリカ複合材料の薄膜(Ant-HMMc-s-film)のX線回折パターンを図82に、蛍光スペクトル(実線、励起波長:390nm)及び励起スペクトル(破線、測定波長:500nm)を図83に、UVスペクトルを図84にそれぞれ示す。X線回折パターンにおいて、ブロードではあるが、 $d = 5.8$ nmにピークが観察され、規則的なメソ構造が存在することが確認された(図82)。また、励起波長を390nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、500nmを中心とした強い発光を示すことが確認された(図83)。さらに、UVスペクトルの結果から、250nm及び380nm付近を中心とした光の吸収帯を有することが確認された(図84)。

(実施例31)

4,4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル(1.01g)を含有するTHF(2.9ml)溶液を、マグネシウム(0.22g)、ヨウ素(0.10g)及びクロロトリエトキシシラン(1.05g)を含有するTHF(2.9ml)溶液中に、アルゴン雰囲気下60℃で滴下した。この反応混合物を75℃で18時間還流した後、溶媒を留去した。次いで、残渣からヘキサン(30ml)を用いて生成物を抽出し、黄色のオイル状粗生成物を得た。これを減圧下(100hPa)350℃で加熱することによって、茶色のガラス状の固体としてオクタフルオロビフェニルシリカを得た。

得られたオクタフルオロビフェニルシリカをサンプルフォルダに固定し、蛍光スペクトル及び励起スペクトルの測定を行ったところ、励起波長を360nmとして蛍光スペクトルを測定した場合、440nmに蛍光ピークを示すことが確認された(図85)。さらに

、測定波長を430 nmとして励起スペクトルを測定した場合、370 nmを中心とした350 nmから400 nmにわたるブロードな励起ピークを示すことが確認された(図85)。

<粉末状発光材料の合成と発光特性試験>

(実施例32~36)

イオン交換水6 g及び12 N塩酸水溶液333 μ lを混合した溶液を2つ(実施例35, 36用)、さらにその溶液に界面活性剤である1, 12-ビス(オクタデシルジメチルアンモニウム)ドデカンジブロミド($C_{18-12-18}$)を0.08 g溶解させた溶液を3つ(実施例32~34用)用意した。次いで、それらの溶液に、それぞれ表8に示す有機ケイ素化合物(有機架橋型シリカ前駆体)0.1 gをエタノール1 gに溶解させた溶液を激しく攪拌しながら添加し、超音波処理を15分間行った。そして、得られた各混合物を室温で24時間攪拌した後、密閉容器中100℃で20時間加熱し、室温まで冷却した後ろ過、洗浄及び乾燥させて目的とする粉末状の試料を得た。

【表8】

表8

	有機架橋型シリカ 前駆体	界面活性剤	最大励起波長 (nm)	最大発光波長 (nm)
実施例32	BTETP	$C_{18-12-18}$	342	420
実施例33	1,6-BTEPyrr	$C_{18-12-18}$	407	465
実施例34	BTEAnt	$C_{18-12-18}$	423	515
実施例35	BTETP	なし	340	420
実施例36	1,6-BTEPyrr	なし	390	475

実施例32~36で得られた各試料の蛍光スペクトル及び励起スペクトルを測定した。得られた結果を図86(実施例32)、図87(実施例33)、図88(実施例34)、図89(実施例35)、図90(実施例36)に示し、それぞれの最大励起波長と最大発光波長を表8に示す。

BTETPを用いて合成した実施例32で得られた試料(Tph-HMM-acid)と実施例35で得られた試料(Tph-acid)はともに、340 nmを中心とした励起スペクトルを示し、420 nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。また、1,6-BTEPyrrを用いて合成した実施例33で得られた試料(Pyrr-HMM-acid)と実施例36で得られた試料(Pyrr-Acid)はともに、390~410 nmを中心とした励起スペクトルを示し、460~480 nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。さらに、BTEAntを用いて合成した実施例34で得られた試料(Ant-HMM-Acid)は、420 nmを中心とした励起スペクトルを示し、520 nmを中心とした発光スペクトルを示すことが確認された。

<他の発光性化合物の導入と発光特性試験>

(実施例37)

テンプレートとなるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(ODTMA)と光機能性分子であるフルオレセイン(F1、東京化成工業社製)とをそれぞれ表9に示す組成となるように同表に示す塩基性水溶液(6N NaOH+H₂O)に添加し、超音波処理を行って溶解させた。次に、それらの溶液に表9に示す量のBTETPを加え、20分間超音波を用いて攪拌した。そして、このようにして得られた各混合物を1日室温下で攪拌した後、100℃で一昼夜加熱し、得られた沈殿物をろ過により取り出して蒸留水で洗浄し、目的とする試料を得た。

【表 9】

表 9

Sample	BTEBP (g)	ODTMA (g)	6N NaOH (g)	H ₂ O (g)	フルオレイセイン (mg)
1	2	1.6	8	80	-
2	2	1.6	8	80	0.5
3	2	1.6	8	80	1
4	2	1.6	8	80	2
5	2	1.6	8	80	5
6	2	1.6	8	80	10

実施例 37 で得られた試料 1 (BiPh - HMM 粉末)、試料 2 (F1 (0.5 mg) / BiPh - HMM 粉末)、試料 5 (F1 (5 mg) / BiPh - HMM 粉末) の X 線回折パターンをそれぞれ図 9 1、図 9 2、図 9 3 に示す。F1 を担持していない試料 1 と同様に、試料 2 及び試料 5 のいずれにおいても、 $2\theta = 2^\circ$ 付近にメソ構造に起因した回折ピーク、 $2\theta = 8、15^\circ$ 付近に細孔骨格にビフェニル基が規則的に配列していることを示す周期構造回折ピークが確認できた。このように、F1 を添加した系において、結晶骨格を有する BiPh - HMM 粉末が調製できたことが確認された。

また、実施例 37 で得られた試料 1 ~ 5 の蛍光スペクトル (励起波長: 300 nm) を図 9 4 に示す。F1 を担持していない試料 1 の蛍光スペクトルには 370 nm に極大値を有するピークのみが観察された。一方、F1 を担持した試料 2 ~ 5 においては 370 nm のピークと 530 nm に極大値を有する F1 のピークの両方が確認された。F1 のエタノール溶液は 300 nm の励起で蛍光を示さなかったことから、BiPh - HMM から F1 へのエネルギー移動によって 530 nm で発光するようになったことが確認された。また、F1 の添加量が増加するに従い、370 nm の BiPh - HMM の蛍光スペクトルが減少し、530 nm の F1 の蛍光スペクトルが増加した。このことから、F1 が増加するに従い、BiPh - HMM から F1 へのエネルギー移動が起こったことが確認された。

また、実施例 37 で得られた試料 5 からエタノール抽出によって界面活性剤を除去し、その構造及び蛍光特性の変化を調べた結果、メソ構造とビフェニル基の規則構造は全く変化しなかったのに対し、蛍光は全く示さなくなった。このことから、F1 が界面活性剤中に取り込まれていたことが確認された。図 9 5 に、実施例 37 で得られた試料 (F1 / BiPh - HMM 粉末) の構造模式図を示す。

(実施例 38)

テンプレートとなる Brj76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43 g と光機能性分子である所定量 {0 mg (試料 1)、11 mg (試料 2)、30 mg (試料 3)} のフルオレイセイン (F1) とを、イオン交換水 0.09 g、エタノール 3 g 及び 2 N 塩酸水溶液 0.01 g を含有する溶液に添加し、20 分間攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に BTEBP を 0.6 g 添加し、更に 2 時間攪拌した。そして、このようにして得られた各溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60 で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜 (膜厚: 450 nm) を得た。なお、BTEBP に対する F1 のモル比は、試料 1 が 0 mol %、試料 2 が 2 mol %、試料 3 が 5 mol % となった。

実施例 38 で得られた試料 2 (F1 (2 mol %) / BiPh - HMM 薄膜) の X 線回折パターンを図 9 6 に示す。この試料ではメソ構造に帰属されるピークが $2\theta = 1 \sim 2^\circ$ 付近に観測され、規則的なメソ構造を有していることが確認された。

また、実施例 38 で得られた試料 1 ~ 3 の蛍光スペクトル (励起波長: 300 nm) を図 9 7 に示す。BiPh - HMM 薄膜 (試料 1) は 370 nm の最大蛍光波長のみを示したのに対し、F1 を導入すると 370 nm の蛍光ピークは減少して F1 の 530 nm 付近

のピークが増加し、F 1 の量を増やすとその傾向が顕著になることが確認された。

なお、紫外光照射下で実施例 38 で得られた各試料を観察すると、F 1 の量が 0 mol % の場合は青紫、2 mol % の時は青、そして 5 mol % の時は緑色を呈していた。

次に、実施例 38 で得られた試料 2 (F 1 (2 mol %) / B i P h - H M M 薄膜) を用いてビフェニル基の吸収波長の 300 nm の光と F 1 の吸収波長の 420 nm の光で励起した時の蛍光スペクトルの比較を行なった。得られた結果を図 98 に示す。300 nm で励起した場合は F 1 の強い発光 (530 nm) が観察されたが、420 nm で励起した場合は弱い蛍光しか観察されなかった。このことは、ビフェニル基からのエネルギー移動により F 1 を効率的に光らせることができることを示しており、メソポーラス骨格による光捕集効果が確認された。

10

(実施例 39 ~ 40)

テンプレートとなる B r i j 76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀) 0.5 g と光機能性分子である所定量のローダミン B (実施例 39、アルドリッチ社製) 又はピレン (実施例 40、東京化成工業社製) とを、イオン交換水 360 μ l、エタノール 4 g 及び 2 N 塩酸水溶液 0.01 g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に B T E B P を 0.6 g 添加し、更に 1 時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60 ° で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜 (膜厚 : 450 nm) を得た。

なお、実施例 39 において、ローダミンの量は、0 mg (0 mol %)、2.6 mg (0.5 mol %)、5.2 mg (1 mol %)、10 mg (2 mol %)、26 mg (5 mol %) と変化させた。また、実施例 40 において、ピレンの量は、12 mg (5 mol %)、25 mg (10 mol %)、50 mg (20 mol %) と変化させた。括弧内は B T E B P に対するローダミン又はピレンのモル比である。

20

実施例 39 及び 40 で得られた各試料について X 線構造解析を行ったところ、色素 (ロードミン又はピレン) を導入した B i P h - H M M 薄膜のいずれにおいてもメソ構造を示すピーク (d = 6.5 nm) を示すことが確認された。

また、実施例 39 で得られた各試料 (ロードミン / B i P h - H M M 薄膜) の蛍光スペクトル (励起波長 : 300 nm) を図 99 に、実施例 40 で得られた各試料 (ピレン / B i P h - H M M 薄膜) の蛍光スペクトル (励起波長 : 300 nm) を図 100 にそれぞれ示す。ロードミンを導入した試料及びピレンを導入した試料のいずれにおいても、色素の導入量の増加に伴ってビフェニル基の蛍光の減少及び色素の蛍光の増加が見られたことから、ビフェニル骨格から色素へのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

30

さらに、実施例 40 で得られた各試料 (ピレン / B i P h - H M M 薄膜) において、B T E B P に対する色素の導入量が 20 mol % となるまでピレンを導入してもモノマー発光の強度が高かった。このことから、メソ細孔内において、色素は、高濃度でも会合しにくいことが確認された。

(実施例 41 ~ 42)

テンプレートとなる B r i j 76 (C₁₈H₃₇(EO)₁₀) 0.5 g と光機能性分子である E u C l₃ (実施例 41、和光純薬工業社製) 40 mg 又は T b C l₃ (実施例 42、和光純薬工業社製) 38 mg とを、イオン交換水 360 μ l、エタノール 4 g 及び 2 N 塩酸水溶液 0.01 g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に B T E B P を 0.6 g 添加し、更に 1 時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60 ° で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜 (膜厚 : 450 nm) を得た。

40

実施例 41 及び 42 で得られた各試料について X 線構造解析を行ったところ、希土類イオン (E u C l₃ 又は T b C l₃) を導入した B i P h - H M M 薄膜のいずれにおいてもメソ構造を示すピーク (d = 6.3 nm) を示すことが確認された。

また、E u C l₃ 及び T b C l₃ は、それらのエタノール溶液の吸収スペクトルを示す図 101 から明らかなように、それぞれ紫外光領域に吸収 (E u C l₃ : 250、270

50

nm、 $TbCl_3$: 220 nm) を持っているが、それらをそれぞれの最大吸収波長で励起しても蛍光スペクトルはほとんど見られなかった。

実施例 41 で得られた試料 ($EuCl_3$ / BiPh - HMM - film) の蛍光スペクトル (励起波長 : 280 nm) を、BiPh - HMM - film 及び $EuCl_3$ エタノール溶液の蛍光スペクトルと共に図 102 に示す。また、実施例 42 で得られた試料 ($TbCl_3$ / BiPh - HMM - film) の蛍光スペクトル (励起波長 : 300 nm) を、BiPh - HMM - film 及び $TbCl_3$ エタノール溶液の蛍光スペクトルと共に図 103 に示す。 $EuCl_3$ を導入した試料及び $TbCl_3$ を導入した試料のいずれにおいても、色素の導入量の増加に伴ってビフェニル基の蛍光の減少及び色素の蛍光の増加が見られたことから、ビフェニル骨格から色素へのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

10

また、これらの試料に紫外線 (254 nm) を照射したところ、 $EuCl_3$ / BiPh - HMM - film が赤紫に、 $TbCl_3$ / BiPh - HMM - film が青色に強く発光していることが確認された。

(実施例 43)

テンプレートとなる Brj 76 ($C_{18}H_{37}(EO)_{10}$) 0.43 g と蛍光色素である所定量の 7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン (シグマ - アルドリッチ社製、以下「クマリン」という) とを、イオン交換水 0.18 g、エタノール 4 g 及び 2 N 塩酸水溶液 0.01 g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、それらの溶液に BTEBP を 0.6 g 添加し、更に室温で 2 時間攪拌してゾル溶液を得た。

20

なお、クマリンの量は、0 mg (0 mol %)、0.188 mg (0.06 mol %)、0.37 mg (0.12 mol %)、0.56 mg (0.18 mol %)、0.75 mg (0.24 mol %)、0.94 mg (0.3 mol %)、1.88 mg (0.6 mol %)、3.7 mg (1.2 mol %)、5.6 mg (1.8 mol %)、7.5 mg (2.4 mol %)、9.4 mg (3.0 mol %)、18.8 mg (6.0 mol %) と変化させた。括弧内は BTEBP に対するクマリンのモル比である。

また、クマリンの光 2 量化反応等による劣化を防ぐために、上記のゾル溶液の調製は遮光下で行なった。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60 で 2 時間乾燥することにより均一なコート膜 (膜厚 : 450 nm) を得た。

30

図 104 にクマリンを導入していない BiPh - HMM - film の X 線回折パターンを、図 105 にクマリンを 3 mol % 導入したクマリン (3 mol %) / BiPh - HMM - film の X 線回折パターンをそれぞれ示した。どちらの薄膜においてもメソ構造に起因した回折が $2\theta = 1 \sim 2^\circ$ に観察された。このことから、クマリンを導入しても BiPh - HMM 膜のメソ構造が保持されていることが確認された。

図 106 に種々の量のクマリンを導入したクマリン / BiPh - HMM - film の蛍光スペクトル (励起波長 : 270 nm) を示した。クマリンを導入していない BiPh - HMM - film の蛍光スペクトルにおいては、370 nm にのみビフェニル基による発光が見られた。一方、クマリンを導入すると、クマリンに起因する 430 nm の発光が見られるようになり、同時にビフェニルに起因する 370 nm の発光強度の急激な低下が起こった。BiPh - HMM 中のビフェニル基に対して 1.8 mol % 以上のクマリンを導入したところで、ビフェニル基の発光はほぼゼロとなった。このクマリン / BiPh - HMM - film は紫外線の照射下で鋭く青色発光することが確認された。

40

図 107 に、BiPh - HMM - film、クマリンのエタノール溶液、クマリン (1.8 mol %) / BiPh - HMM - film の蛍光及び励起スペクトルを比較して示した。この図から、BiPh - HMM - film とクマリンの励起波長がほとんど重なっていないことが分かる。すなわち、270 nm の光では、BiPh - HMM - film が優先的に励起されることが分かる。このことから、BiPh - HMM からクマリンへのエネルギー移動が起こっていることが確認された。

また、クマリン (1.8 mol %) / BiPh - HMM - film を 270 nm と 38

50

0 nmで励起したところ、270 nm励起の方が380 nm励起よりもクマリンの蛍光強度が8倍（面積比）も強いことが分かった（図107）。更に、クマリンの導入量が0.12 mol%の時は、両者の励起波長における蛍光強度の比が48倍となった。すなわち、クマリンの直接励起よりも、BiPh-HMMからエネルギー移動させた方が、クマリンを効率的に発光できることが確認された。これは、BiPh-HMMが効率的に光を捕集し、そのエネルギーを効率的にクマリンに注入できたためと本発明者らは推察する。

（実施例44）

蛍光色素である所定量のクマリンを、イオン交換水0.18 g、エタノール4 g及び2 N塩酸水溶液0.01 gを含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、これらの溶液にBTBPを0.6 g添加し、更に室温で2時間攪拌してゾル溶液を得た。

なお、クマリンの量は、0 mg（0 mol%）、0.047 mg（0.015 mol%）、0.094 mg（0.03 mol%）、0.47 mg（0.15 mol%）、0.94 mg（0.3 mol%）、4.7 mg（1.5 mol%）、9.4 mg（3.0 mol%）と変化させた。括弧内はBTBPに対するクマリンのモル比である。

また、クマリンの光2量化反応等による劣化を防ぐために、上記のゾル溶液の調製は遮光下で行なった。そして、このようにして得られた各ゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450 nm）を得た。

実施例44において得られたクマリンとビフェニルシリカとの複合膜（クマリン/BiPh複合膜）のX線回折パターンを確認したところ、明瞭な回折ピークは見られず、規則的なメソ構造は形成されていないことが確認された。

図108に種々の量のクマリンを導入したクマリン/BiPh複合膜の蛍光スペクトル（励起波長：270 nm）を示した。その結果から、界面活性剤を使用しない系においても、ビフェニル基からクマリンへの励起エネルギーが移動していることが確認された。また、このクマリン/BiPh複合膜も紫外線の照射下で鋭く青色発光することが確認された。

（実施例45及び比較例10～11）

予め一定濃度の燐光錯体Ir(pppy)₃溶液（溶媒の混合比率、エタノール：THF = 1：4）を以下のようにして作製した。すなわち、まず、Ir(pppy)₃（同仁化学社製）23 mg（ 3.5×10^{-5} mol）を、THF 30.7 g及びエタノール7.8 gを含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。この溶液をXとする。

次に、この溶液Xの濃度をaとした場合、4種類（a、0.75a、0.5a、0.25a）の濃度の溶液（それぞれD、C、B、Aとする）を準備する。但し、各溶液の重量は8 gとし、溶媒の混合比率はエタノール：THF = 1：4にする。これらA、B、C、Dの各溶液に、界面活性剤としてBrj76（C₁₈H₃₇(EO)₁₀）0.43 gと、6 N塩酸水溶液10 μlと、純水180 μlとを混合し、10分間攪拌した（それぞれA'、B'、C'、D'とする）。その後、A'、B'、C'、D'の各溶液にBTBPを0.6 g添加し、1日攪拌して均一なゾル溶液を作製した（それぞれA''、B''、C''、D''とする）。

このようにして得られたA''、B''、C''、D''のゾル溶液におけるIr(pppy)₃のBTBPに対するモル比率は、それぞれ、0.14 mol%、0.28 mol%、0.42 mol%、0.58 mol%である。

そして、このようにして得られた各ゾル溶液に石英基板をディップコートし（ディップ時間は1分間、上下移動にそれぞれ2分間ずつかかる）、60℃で2時間乾燥することにより均一なコート膜（膜厚：450 nm）を得た。

次に、Ir(pppy)₃の燐光発光ピーク波長は511 nmであるため、その発光を得るための励起スペクトルを測定した。図109に、Ir(pppy)₃を0.14 mol%導入したIr(pppy)₃/BiPh-HMM薄膜の励起スペクトルを、比較のためのIr(pppy)₃を0.1 wt%導入したIr(pppy)₃/PMMA薄膜（比較例10）及びIr(pppy)₃を導入していないPMMA薄膜（比較例11）の励起スペクトルと

共に示す。PMMA薄膜（膜厚1.1～1.2 μm）の励起スペクトルから、220 nm付近では光学的には不活性である。また、その光学的に不活性なPMMAにIr(pppy)₃をドーブした薄膜（膜厚1.1～1.2 μm）の励起スペクトルから、220 nm付近であればIr(pppy)₃は直接励起されないことが分かる。一方、BiPh-HMM薄膜自体は220 nm付近でも励起されるため、Ir(pppy)₃/BiPh-HMM薄膜の励起波長を220 nmに設定した。

図110に実施例45で得られた各Ir(pppy)₃/BiPh-HMM薄膜の燐光スペクトルを示した。燐光材料Ir(pppy)₃が励起されない波長（励起波長：220 nm、Photon Energy = 5.64 eV）で励起しても、Ir(pppy)₃由来の緑色発光（ピーク発光波長：511 nm）が得られたことから、BiPh-HMMから燐光材料へのエネルギー移動が起きていることが確認された。また、Ir(pppy)₃の濃度が増加するに従い、ビフェニル由来の紫外発光ピーク（発光波長：370 nm、Photon Energy = 3.3 eV）の強度が減少し、Ir(pppy)₃由来の緑色発光ピーク（発光波長：511 nm、Photon Energy = 2.4 eV）の強度が増加する結果が得られた。なお、励起光のピーク強度で規格化をして発光強度を比較している。

（実施例46～48）

実施例4で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体（BiPh-HMM-c）と、実施例5で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質（BiPh-HMM-c-s）とを用いた。

まず、ローダミン6G（R6G、東京化成工業社製）55 mgをエタノール24 gに溶解させ、R6G溶液Aを調製した。同様に、R6G 55 mgをエタノール11.4 gに溶解させ、R6G溶液Bを調製した。

次に、BiPh-HMM-c 1 gにR6G溶液A 2.56 gを注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、BiPh-HMM-cの表面にR6Gを添着（付着又は細孔に充填）させた試料1（実施例46、R6Gの添着量はBiPh-HMM-cに対して0.59 wt%）を得た。

同様に、BiPh-HMM-c-s 各1 gにR6G溶液A 2.56 g又はR6G溶液B 2.48 gをそれぞれ注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、BiPh-HMM-c-sにR6Gを添着（付着又は細孔に充填）させた試料2（実施例47、R6Gの添着量はBiPh-HMM-c-sに対して0.59 wt%）及び試料3（実施例48、R6Gの添着量はBiPh-HMM-c-sに対して1.2 wt%）を得た。

このようにして実施例46～48で得られた試料1～3（R6GとBiPh-HMMとの混合物）の蛍光スペクトルを、実施例5で得られたBiPh-HMM-c-sの蛍光スペクトルと共に図111に示す。300 nmの光で励起すると、BiPh-HMM-c-s特有の370 nm付近の蛍光とR6Gの添着に起因する560 nm付近の蛍光が見られた。560 nm付近の蛍光はBiPh-HMM-c-sからのエネルギー移動か、300 nmの励起か、あるいはこれらの両方によるものかは必ずしも定かではないが、BiPh-HMM-c-sに比べて試料1～3では370 nm付近の蛍光強度は低下しており、370 nm付近と560 nm付近の蛍光強度比は界面活性剤の有無や添着量により異なることから、これらの制御により混色の調整が可能であることが確認された。

（実施例49）

実施例5で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質（BiPh-HMM-c-s）を用いた。

Dansyl Acid（DANS、1-ジメチルアミノナフタレン-5-スルホン酸、東京化成工業社製）57 mgを、アセトン18.5 gとイオン交換水23.5 gとの混合液に溶解させ、DANS溶液を調製した。次に、BiPh-HMM-c-s 1 gにDANS溶液9.65 gを注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温で溶媒を蒸発させて、BiPh-HMM-c-sにDANSを添着（付着又は細孔に充填）させた試料（DANS

の添着量はB i P h - H M M - c - sに対して1 . 3 w t %) を得た。

このようにして実施例49で得られた試料(D A N SとB i P h - H M Mとの混合物)の蛍光スペクトルを図112に示す。300nmの光で励起すると、B i P h - H M M - c - s特有の370nm付近の蛍光は低下し、D A N Sの添着に起因する440nm付近の強い青色蛍光が確認された。

(実施例50~53)

イオン交換水36gに2N塩酸水溶液1mlと界面活性剤であるB r i j 7 6 (C ₁₈ H ₃₇ (E O) ₁₀) 0 . 1 7 8 g とを添加して混合し、均一溶液とした。この溶液に、B T E B Pを0 . 5 9 8 g 攪拌しながら加え、超音波処理を20分間施した。得られた溶液を室温で72時間攪拌し、さらに100 で24時間攪拌した後、室温まで放冷し、ろ過、洗浄及び乾燥することによって、界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質(実施例50、B i P h - H M M - c 2 - s) を得た。実施例50で得られたB i P h - H M M - c 2 - s のX線回折パターンにおいては、規則的なメソ構造を示す低角度領域(5度以下)にピークが観察されたが、ビフェニルの規則配列を示すピークは観察されなかった。

10

ここでは、実施例50で得られたB i P h - H M M - c 2 - s と、実施例4で得られたビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体(B i P h - H M M - c) と、実施例5で得られた界面活性剤を含んだ状態のビフェニルシリカ複合材料のメソ多孔体の前駆物質(B i P h - H M M - c - s) とを用いた。

まず、クマリン(7 - D i e t h y l a m i n o - 4 - m e t h y l c o u m a r i n 、アルドリッチ社製)104mgをエタノール20g又は35gに溶解させて、クマリン溶液A及びBを調製した。次に、B i P h - H M M - c 1 g にクマリン溶液A 3 . 1 7 4 g を注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、B i P h - H M M - c の表面にクマリンを添着(付着又は細孔に充填)させた試料1(実施例51、クマリンの添着量はB i P h - H M M - c に対して1 . 8 2 m o l %) を得た。

20

同様に、B i P h - H M M - c - s 1 g にクマリン溶液B 2 . 8 4 2 g 、B i P h - H M M - c 2 - s 1 g にクマリン溶液B 3 . 0 8 6 g をそれぞれ注ぎ、超音波で1分間分散させた後、室温でエタノールを蒸発させて、B i P h - H M M - c - s 又はB i P h - H M M - c 2 - s にクマリンを添着(付着又は細孔に充填)させた試料2(実施例52、クマリンの添着量はB i P h - H M M - c - s に対して1 . 8 7 m o l %) 及び試料3(実施例53、クマリンの添着量はB i P h - H M M - c 2 - s に対して2 . 0 3 m o l %) を得た。

30

このようにしてと、実施例51~53で得られた試料1~3(クマリンとB i P h - H M Mとの混合物)の蛍光スペクトルを、実施例50で得られたB i P h - H M M - c 2 - s の蛍光スペクトルと共に図113(励起波長: 270nm)及び図114(励起波長: 370nm)に示す。

< 導入色素の組み合わせによる白色発光試験 >

(実施例54)

B r i j 7 6 (C ₁₈ H ₃₇ (E O) ₁₀) 0 . 5 g とローダミン6G 2mgとクマリン152(アルドリッチ社製)10mgとを、エタノール4g、水360μl及び2N塩酸水溶液0 . 0 1 g を含有する溶液に添加し、攪拌して均一な溶液とした。次に、その溶液にB T E B Pを0 . 6 g 添加し、更に1時間攪拌して透明な均一ゾル溶液を得た。そして、このようにして得られたゾル溶液をディップコート法によってガラス基板上にコートし、60 で2時間乾燥することにより均一なコート膜(膜厚: 450nm)を得た。

40

実施例54で得られた試料についてX線構造解析を行ったところ、ローダミンとクマリンを導入したB i P h - H M M薄膜においてもメソ構造を示すピーク(d = 6 . 3 nm)を示すことが確認された。

実施例54で得られた試料の蛍光スペクトルを図115に示した。ローダミンとクマリンを導入したB i P h - H M M薄膜においては、460nmのクマリン152の発光と550nmのローダミンの発光との両方が観察された。そして、この薄膜に紫外光(254

50

nm)を照射すると、薄膜が白色発光することが確認された(図116)。

<多孔性ビフェニルシリカ複合材料の屈折率測定>

(実施例55)

エタノール2gに、イオン交換水90 μ l、2N塩酸水溶液10 μ l及びテンプレートとしてのノニオン性界面活性剤P123((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀)0.2gを添加した溶液に、BTBEPを0.3g加え、室温下で1時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶液を用い、スピコート法によって、ガラス基板上にコート膜(膜厚:300~600nm)を得た。なお、コート条件は、回転数を4000rpmとし、回転時間を1分間とした。さらに、得られたコート膜を空气中250℃で2時間焼成することによって、多孔性のBiPh-HMM-a-film(膜厚:500nm)を得た。

実施例55で得られたBiPh-HMM-a-filmのX線回折パターンを図117に示す。このBiPh-HMM-a-filmは $d=5.6$ nmにピークを有しており、規則的なメソ構造が存在することが確認された。

また、実施例55で得られたBiPh-HMM-a-filmの屈折率をエリブソメトリによって測定した結果を表10に示した。実施例55で得られた多孔性膜は屈折率が1.34であり、細孔を有さないガラス(屈折率=1.7)よりも屈折率が低かった。そのため、本発明の発光材料であって多孔質のものによれば、高い光取り出し効率の達成が可能となることが確認された。

【表10】

表10

試料	屈折率
ガラス	1.7
空気	1
BiPh-HMM	1.34

<ビフェニルシリカ複合材料の蛍光量子収率測定>

(実施例56)

粉体や薄膜では、一般に、光の散乱の問題や適当な比較試料がないため、正確な蛍光量子収率の決定ができない。そこで、溶媒に分散し且つ光の散乱が起こらないビフェニルシリカ複合材料の微粒子(直径約200nm)を合成し、標準サンプルとして量子収率が既知の9,10-ジフェニルアントラセン(量子収率:0.90)を基準にしてビフェニルシリカ複合材料の量子収率を決定した。

すなわち、まず、ビフェニルシリカ複合材料の微粒子は次のように合成した。6N水酸化ナトリウム水溶液0.31gとイオン交換水50mlを混合し、そこにBTBEPを1g添加した。この溶液を室温で5分間攪拌した後、超音波処理を20分間施したところ、溶液は白色のエマルジョン状になった。このエマルジョンを内部がテフロン製で外部が金属製のオートクレーブに入れ、回転式のオープン中120℃で15時間攪拌した。得られた溶液は半透明の状態となり、これをテフロン製のろ紙(100 μ m径)でろ過した。水分がなくなったところで、500mlの水をろ紙の上から加えて洗浄した。この洗浄操作をもう1回繰り返した後、真空下で1昼夜乾燥処理を施し、ビフェニルシリカ複合材料の微粒子を得た。

図118及び図119に、合成したビフェニルシリカ微粒子の走査型電子顕微鏡写真を示した。直径が約200nmの微粒子が生成していることが確認された。また、粒子同士の凝集はほとんどなく、それぞれが孤立していることが確認された。

図120に、得られたビフェニルシリカ微粒子のX線回折パターンを示した。幾つかのピークが観察され、この物質が分子スケールの周期構造を有していることが確認された。なお、それぞれのピークは、12.0(001)、5.9(002)、3.9(0

03)、2.9 (004)、2.4 (005)と帰属され、12の層間距離をもつ層状構造を有していることが分かる。

図121には、得られたビフェニルシリカ微粒子の粉末状態における蛍光スペクトル(励起波長: 300 nm)を示した。その結果から、370 nmを中心にした強い蛍光を示すことが確認された。

次に、蛍光量子収率の測定法を説明する。なお、吸収スペクトルの測定には島津社製MPS-2400分光光度計を、蛍光スペクトルの測定には日本分光製FP6600スペクトロフルオロメータを使用した。また、吸収スペクトルの測定には四角セル(10 mm)を、蛍光スペクトルの測定には三角セルを使用した。

まず、上記で合成したビフェニルシリカ微粒子を屈折率の近い2-プロパノール(波長が260 nmの時の屈折率: 約0.4)に分散し、超音波処理を施して透明な溶液を得た。濃度の異なる2種類の分散液を調製したが、ビフェニルシリカのユニット式($\text{SiO}_{1.5} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SiO}_{1.5}$; MW 256)から計算したビフェニルシリカユニット濃度はそれぞれ 1.62×10^{-6} と $0.81 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ となった。

各濃度における分散液のヘイズ値は6.4%(溶媒だけのヘイズ値は0.5%)となり、粒子による散乱の影響は無視できる程小さいことが確認された。これら2種類のビフェニルシリカ微粒子/2-プロパノール分散液の吸収スペクトルを図122に、蛍光スペクトル(励起波長: 260 nm)を図123にそれぞれ示した。これらの濃度範囲では、吸光度と積分蛍光強度の濃度に対する直線性が得られることから、自己消光等の濃度効果は無いと考えられる。

一方、標準サンプルの9,10-ジフェニルアントラセン溶液は文献(J. Phys. Chem., 1983年, 87巻, 83ページ)に記載の条件に従い、シクロヘキサンを溶媒にして調製した。9,10-ジフェニルアントラセン/シクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを図124に、蛍光スペクトル(励起波長: 370 nm)を図125にそれぞれ示した。これらの濃度範囲($0.31 \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)では、吸光度と積分蛍光強度の濃度に対する直線性が得られた。

次に、ビフェニルシリカ微粒子分散液と標準サンプルの積分蛍光強度を吸光度に対してプロットした(図126)。グラフの傾き(grad_x と grad_{st} 、下付きのxとstは求めたいサンプルと標準サンプルを示す)から次式により蛍光量子収率を計算した。

$$\Phi_x = \Phi_{st} (\text{grad}_x / \text{grad}_{st}) \times (\eta_{st}^2 / \eta_x^2)$$

ここで、 Φ は蛍光量子収率、 η は溶媒の屈折率である。2-プロパノールとシクロヘキサンの η は、それぞれ1.3972(波長: 260 nm)、1.4405(波長: 370 nm)を使用した。計算の結果、ビフェニルシリカ微粒子の蛍光量子収率は0.3と求められた。

同様の方法で、ビフェニルシリカ微粒子の原料である4,4'-ビス(トリエトキシシリル)ビフェニル[(EtO) $_3$ Si-C $_6$ H $_4$ -C $_6$ H $_4$ -Si(OEt) $_3$]の蛍光量子収率を求めた。BTBEP/2-プロパノール溶液の吸収スペクトルを図127に、蛍光スペクトル(励起波長: 255 nm)を図128にそれぞれ示した。また、積分蛍光強度と吸光度の関係は図126中にプロットした。これらの傾きからBTBEPの蛍光量子収率は0.34と求められた。

(実施例57~58)

エタノール2 gにイオン交換水90 μ l及び2 N塩酸水溶液5 μ lを添加した後、界面活性剤であるBrj76(C $_{18}$ H $_{37}$ (EO) $_{10}$)0.215 gを添加して混合し、均一溶液とした。この溶液に、BTBEPを0.3 g添加し、24時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶液をエタノールで4倍希釈した後、スピンコート法によって石英基板上にコート膜を作製し、室温で乾燥させて膜厚約100 nmのBiPh-HMM-filmを得た(実施例57)。

また、BTBEP添加前の溶液にBrj76を溶解させる際に、BTBEPに対して3 mol%となる量のクマリン(アルドリッチ社製)を添加するようにした以外は実施例57と同様にして、クマリン担持BiPh-HMM-filmを得た(実施例58)。

得られた膜の量子収率を浜松フォトンクス株式会社製の有機EL量子収率測定装置（C9920-01）を用いて測定した。なお、この装置は、量子収率が0.2と既知である AlQ_3 （Jpn. J. Appl. Phys., 43, 11A, (2004) 7730を参照）を測定し、予め補正を行ったものである。得られた結果を表11に示した。

実施例57で得られたBiPh-HMM-filmは、量子収率が0.51で、粉末の試料よりも高い量子収率であった。また、実施例58で得られたクマリン/BiPh-HMM-filmは、量子収率がほぼ1であり、ビフェニル骨格が吸収したエネルギーがほぼ100%クマリンに伝わり、そしてほとんど光に変換されたことが確認された。

【表11】

表11

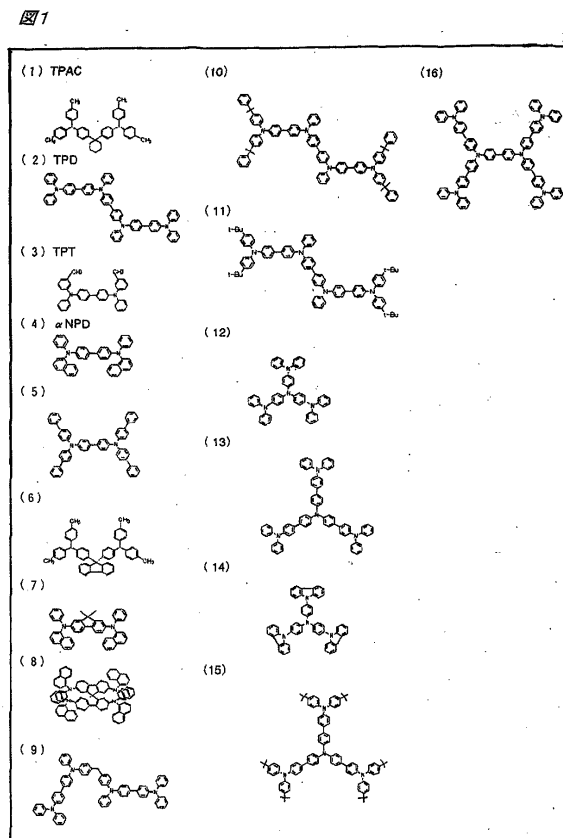
試料	量子収率（励起波長：285nm）
AlQ_3	0.20
BiPh-HMM-film	0.51
クマリン/BiPh-HMM-film	0.99

【産業上の利用可能性】

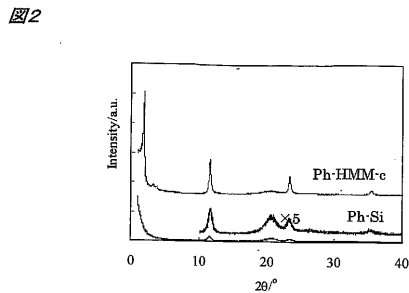
以上説明したように、本発明によれば、発光効率が向上し、また濃度消光による発光輝度の低下が抑制されて高輝度発光が可能となり、更に耐熱性にも優れた長寿命の有機系の発光材料を提供することが可能となる。

したがって、本発明は、従来は十分な発光輝度及び発光効率が得られなかった有機系の発光材料の発光効率を向上せしめ、濃度消光による発光輝度の低下を招くことなく長期間に渡って高輝度発光を維持せしめる技術として非常に有用である。

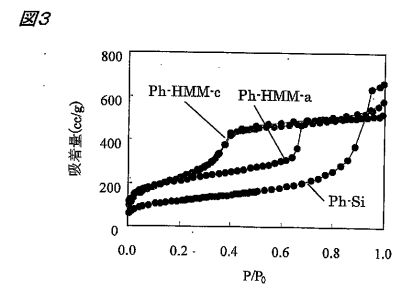
【図1】



【図2】

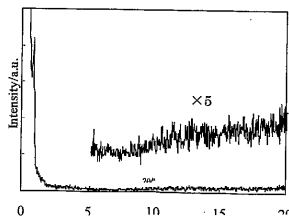


【図3】



【図4】

図4



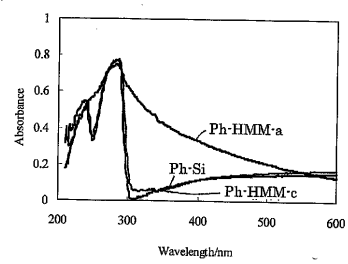
【図5】

図5



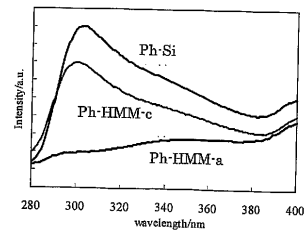
【図6】

図6



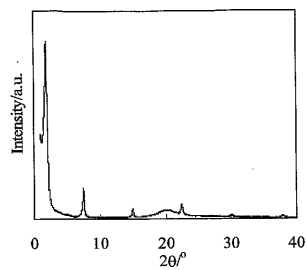
【図7】

図7



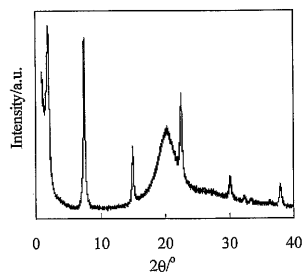
【図8】

図8



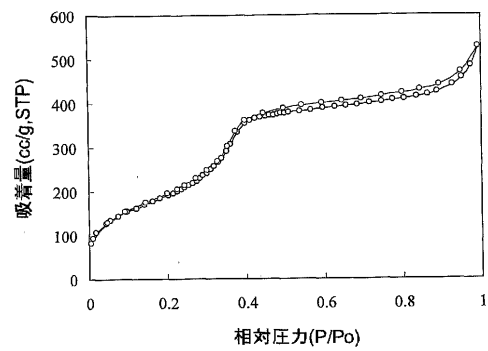
【図9】

図9



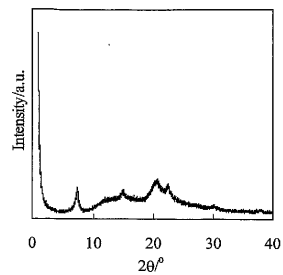
【図10】

図10



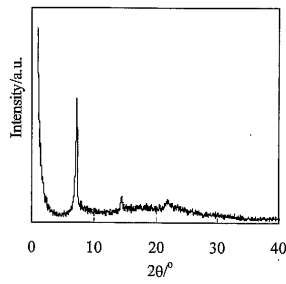
【図11】

図11



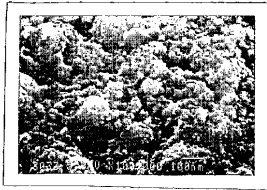
【図 12】

図12



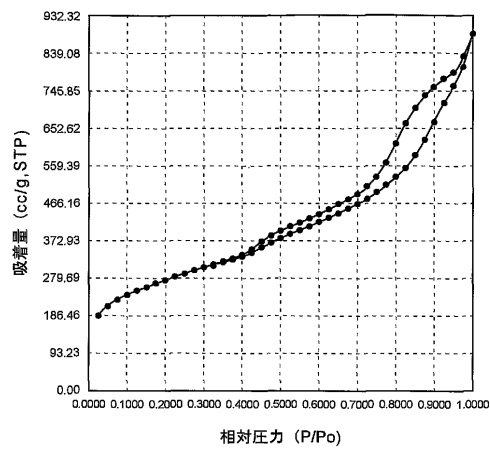
【図 13】

図13



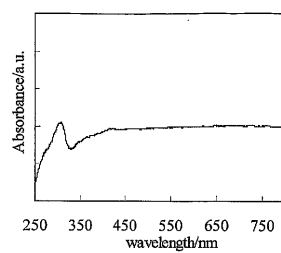
【図 16】

図16



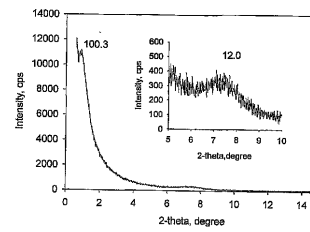
【図 17】

図17



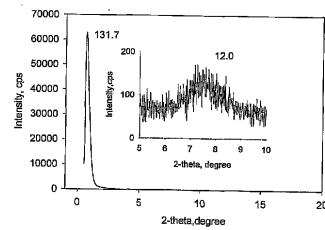
【図 14】

図14



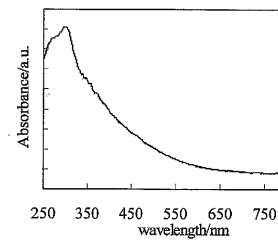
【図 15】

図15



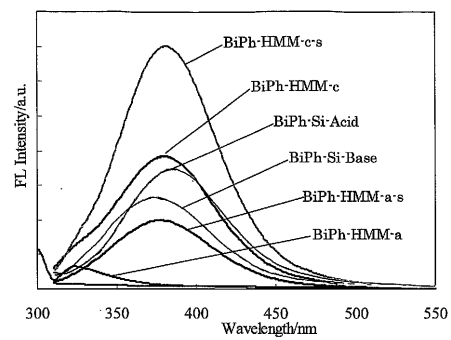
【図 18】

図18



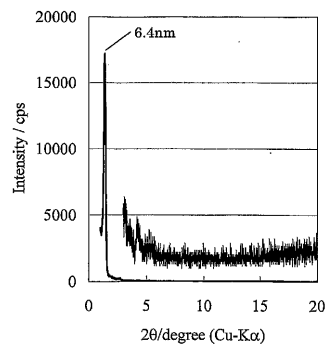
【図 19】

図19



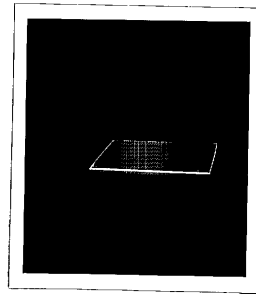
【図 20】

図20



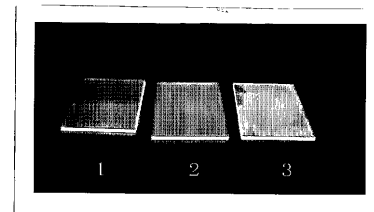
【図 22】

図22



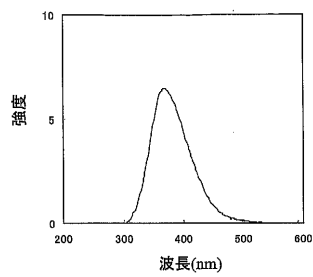
【図 23】

図23



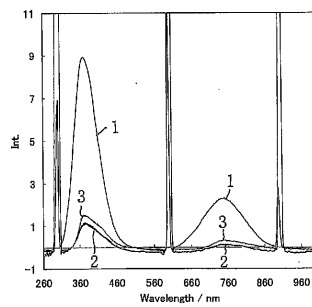
【図 21】

図21



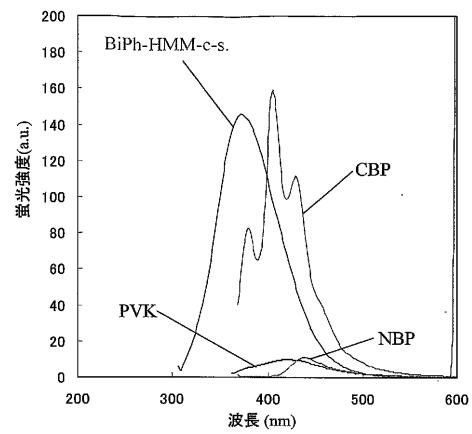
【図 24】

図24



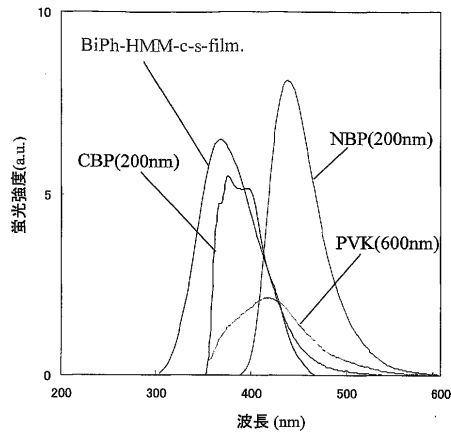
【図 25】

図25



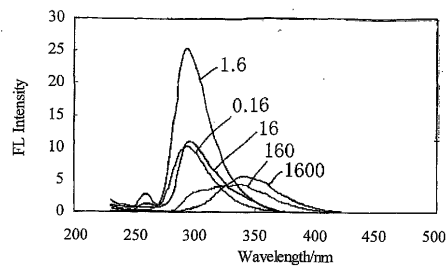
【図26】

図26



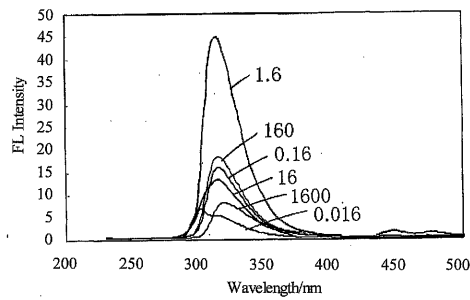
【図27】

図27



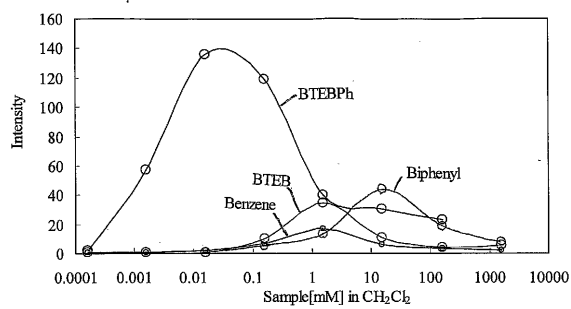
【図30】

図30



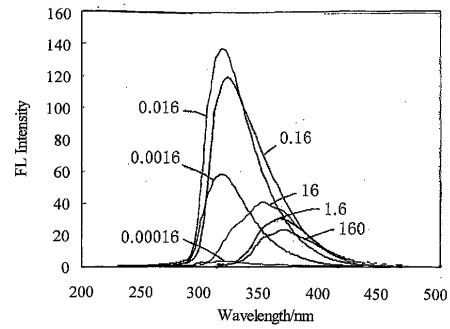
【図31】

図31



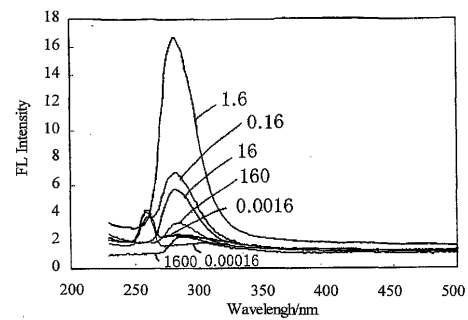
【図28】

図28



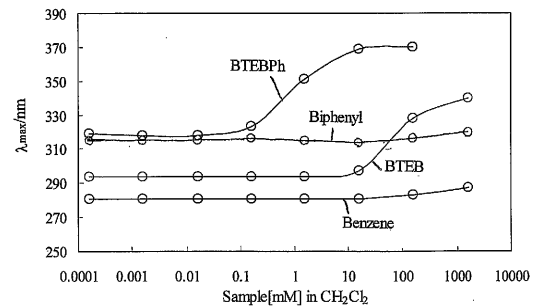
【図29】

図29



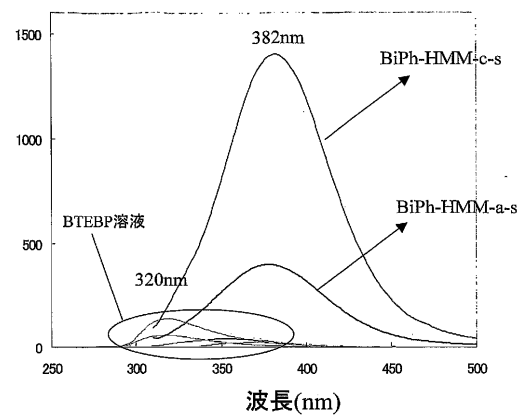
【図32】

図32



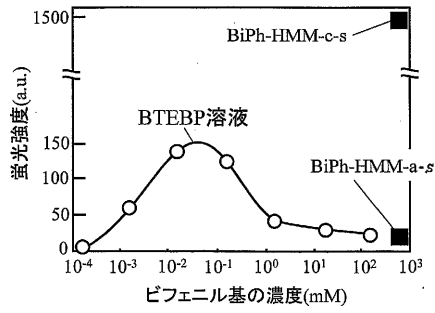
【図33】

図33



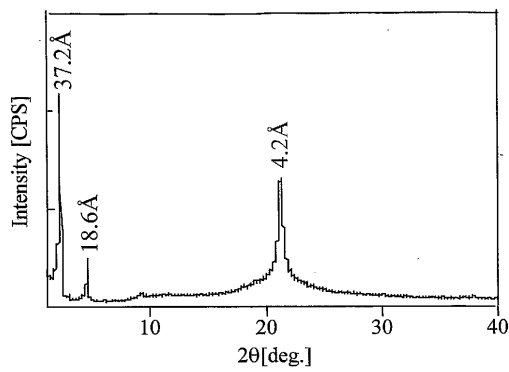
【図34】

図34



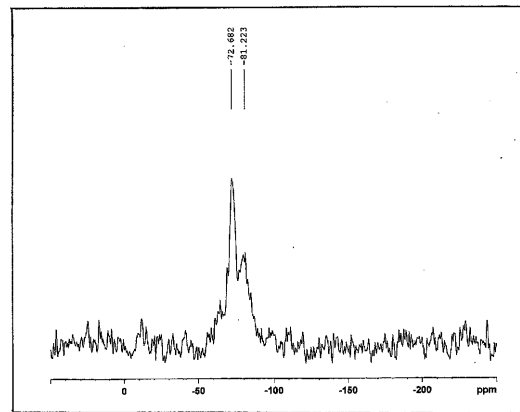
【図35】

図35



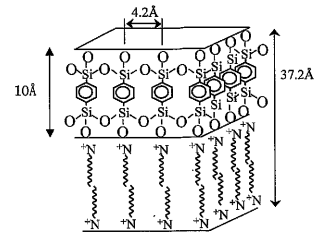
【図36】

図36



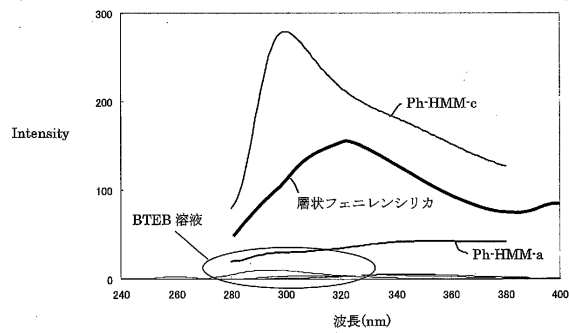
【図37】

図37



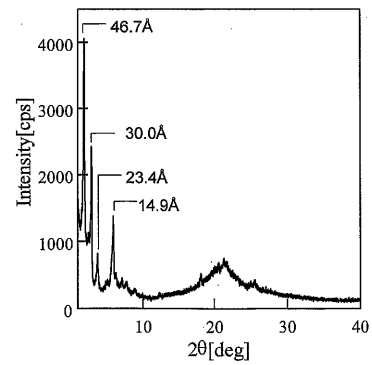
【図38】

図38



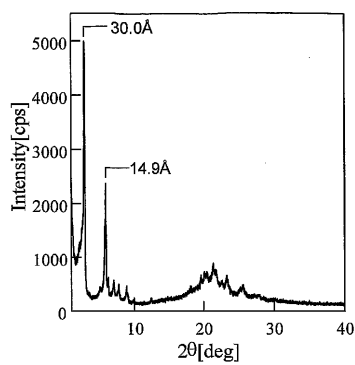
【図40】

図40



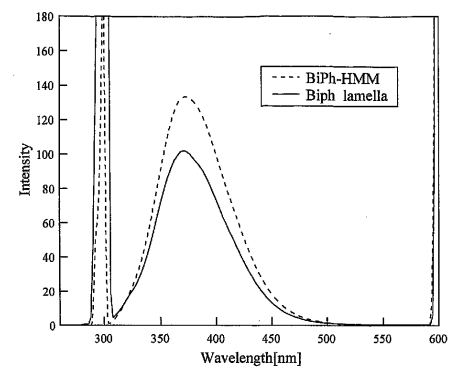
【図39】

図39



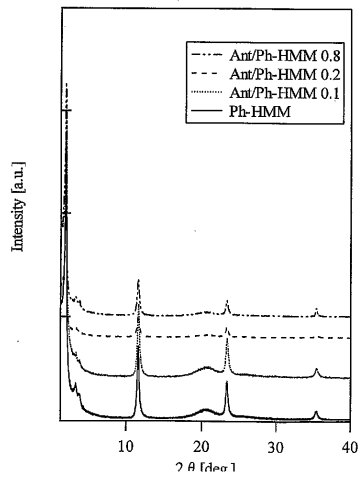
【図41】

図41



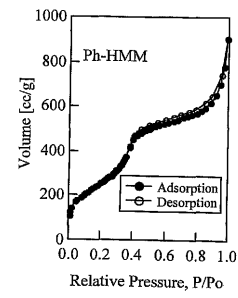
【図 4 2】

図42



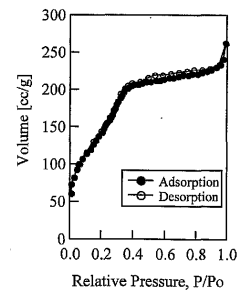
【図 4 3】

図43



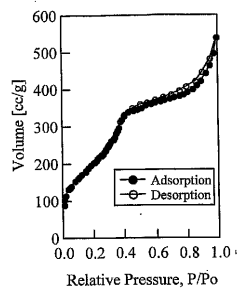
【図 4 4】

図44



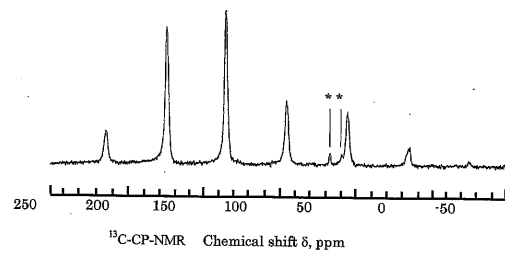
【図 4 5】

図45



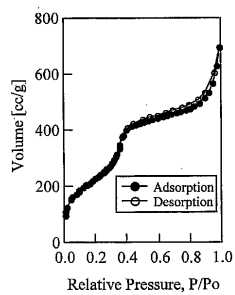
【図 4 7】

図47



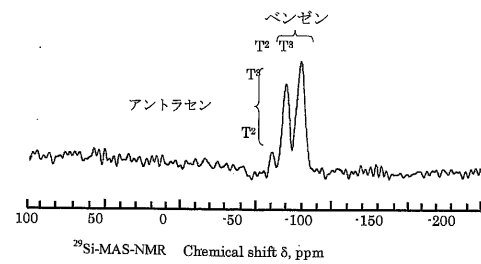
【図 4 6】

図46



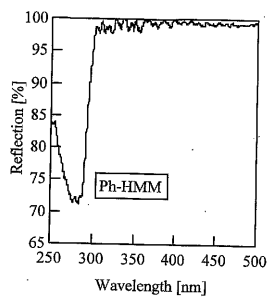
【図 4 8】

図48



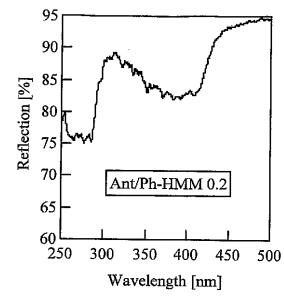
【図 49】

図49



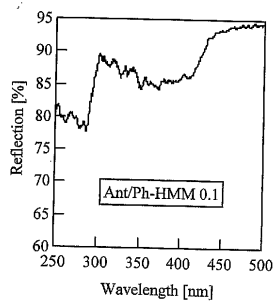
【図 51】

図51



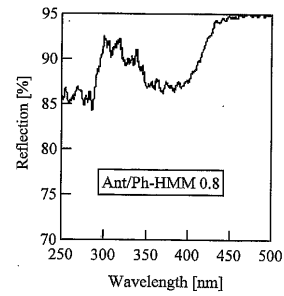
【図 50】

図50



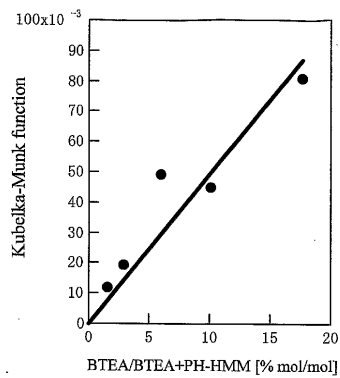
【図 52】

図52



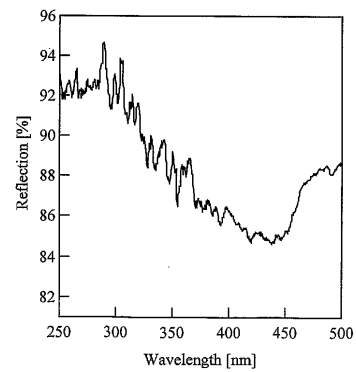
【図 53】

図53



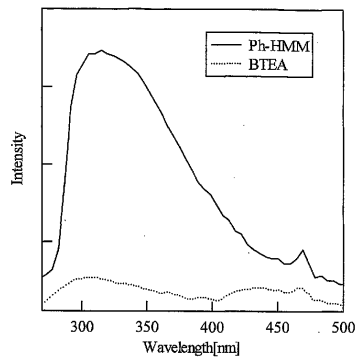
【図 54】

図54



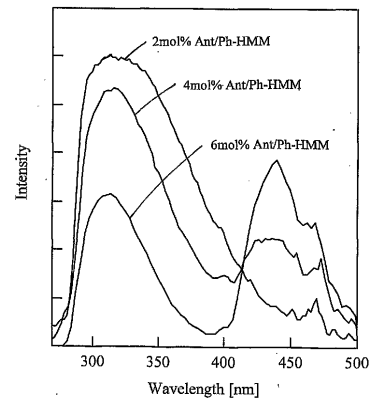
【図55】

図55



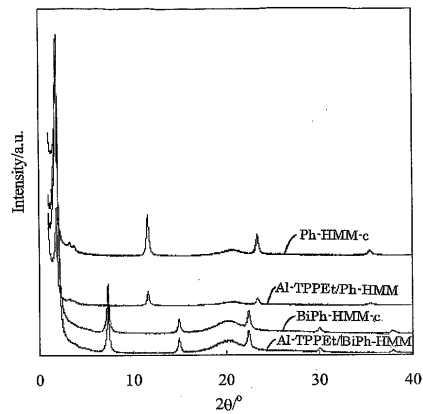
【図56】

図56



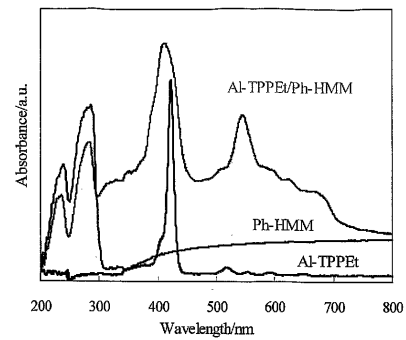
【図57】

図57



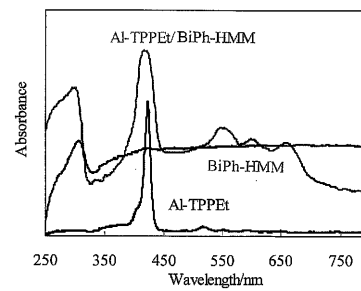
【図58】

図58



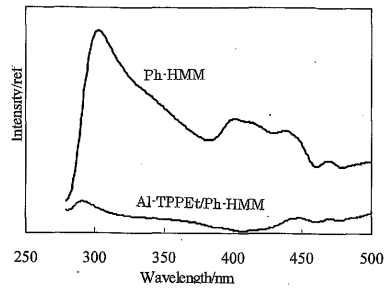
【図59】

図59



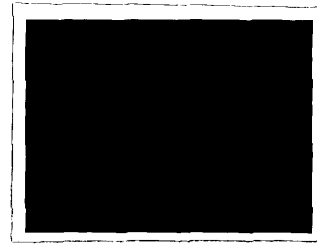
【図 60】

図60



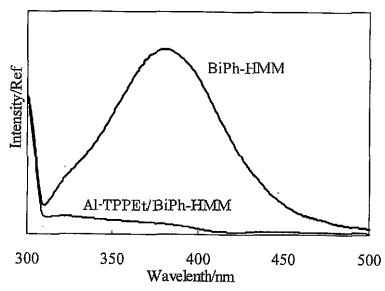
【図 62】

図62



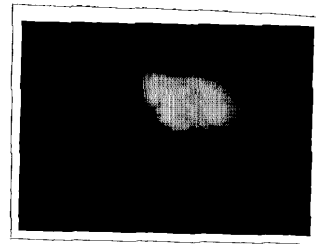
【図 61】

図61



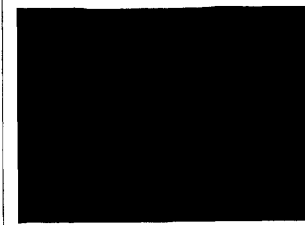
【図 63】

図63



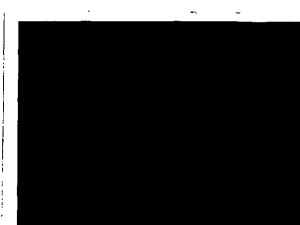
【図 64】

図64



【図 66】

図66



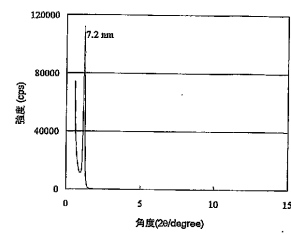
【図 65】

図65



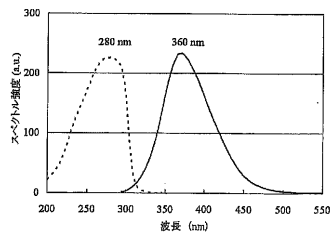
【図 67】

図67



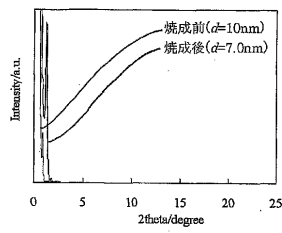
【図68】

図68



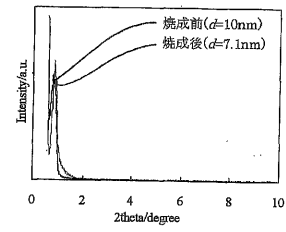
【図69】

図69



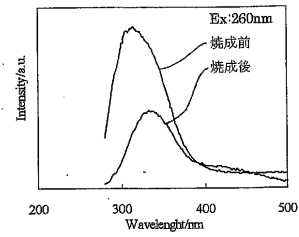
【図70】

図70



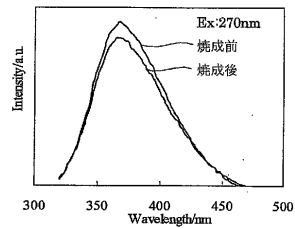
【図71】

図71



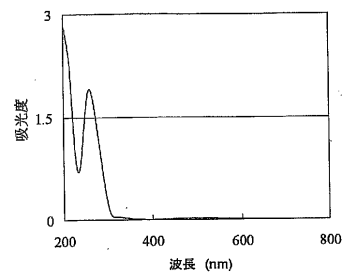
【図72】

図72



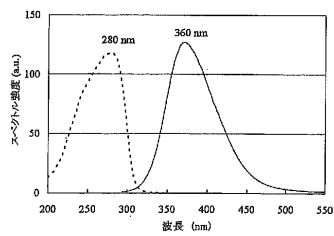
【図74】

図74



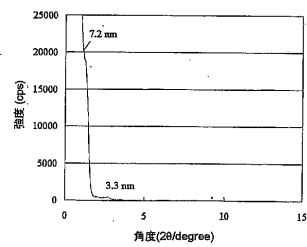
【図73】

図73



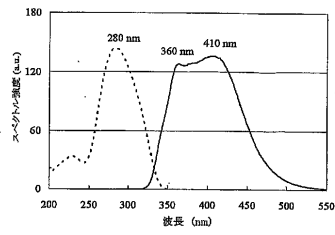
【図75】

図75



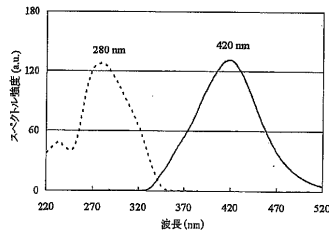
【図76】

図76



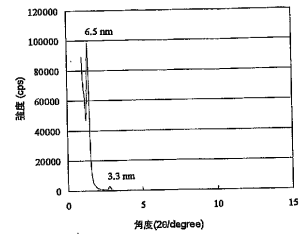
【図77】

図77



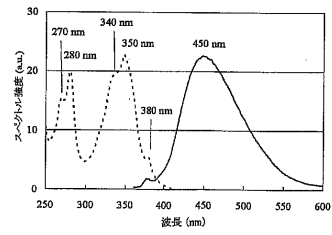
【図78】

図78



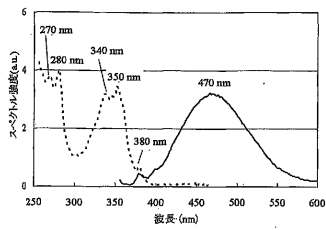
【図79】

図79



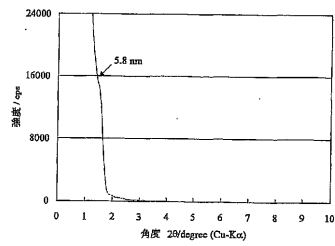
【図80】

図80



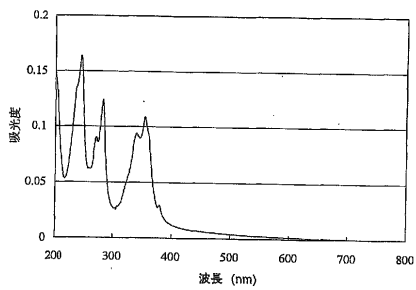
【図82】

図82



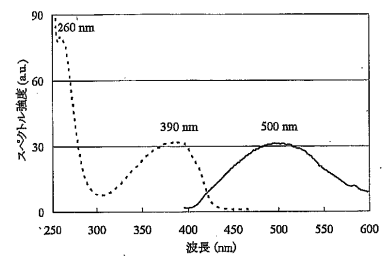
【図81】

図81



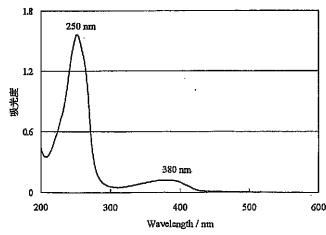
【図83】

図83



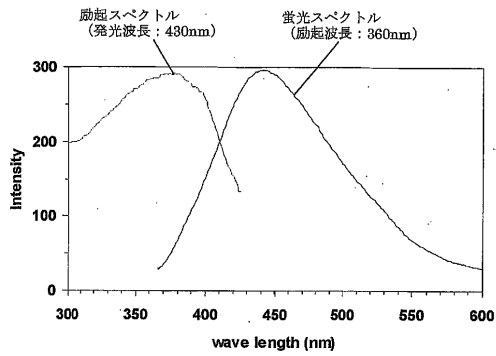
【図 8 4】

図84



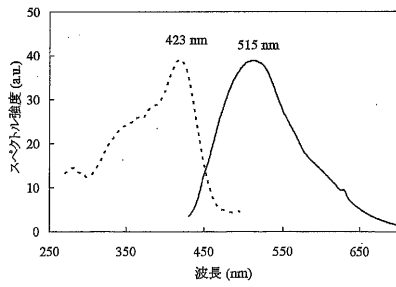
【図 8 5】

図85



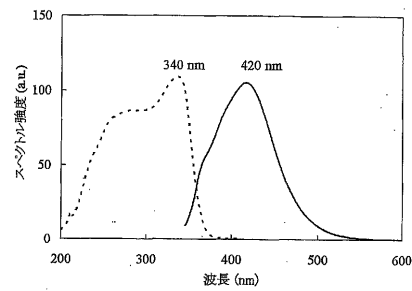
【図 8 8】

図88



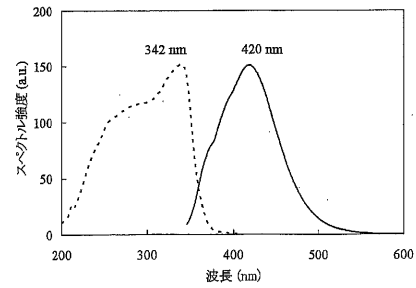
【図 8 9】

図89



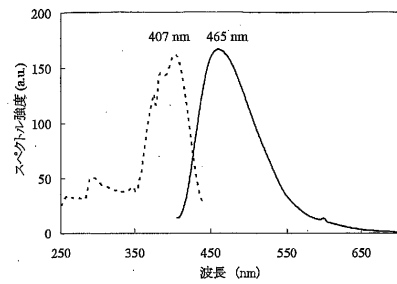
【図 8 6】

図86



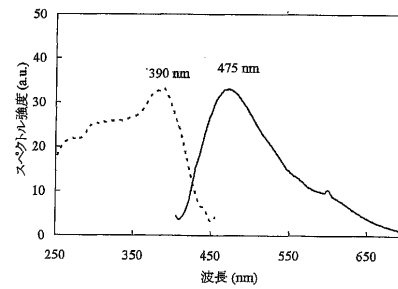
【図 8 7】

図87



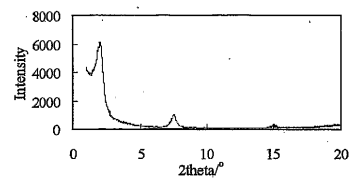
【図 9 0】

図90



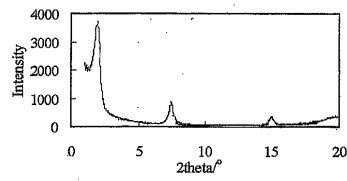
【図 9 1】

図91



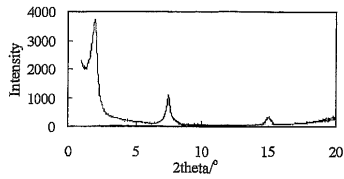
【図 9 2】

図92



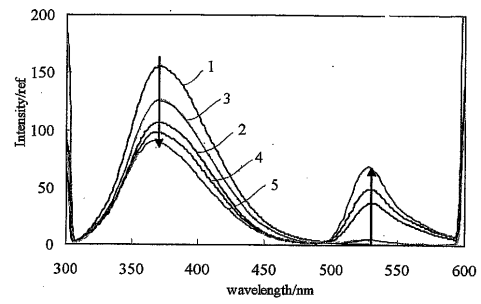
【図 9 3】

図93



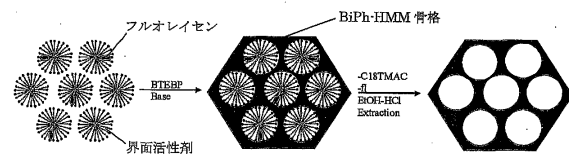
【図 9 4】

図94



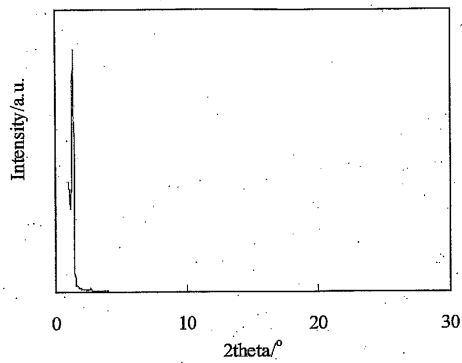
【図 9 5】

図95



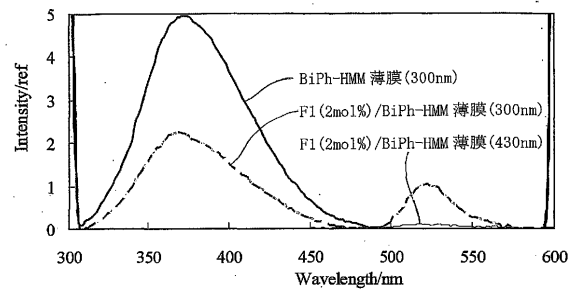
【図 9 6】

図96



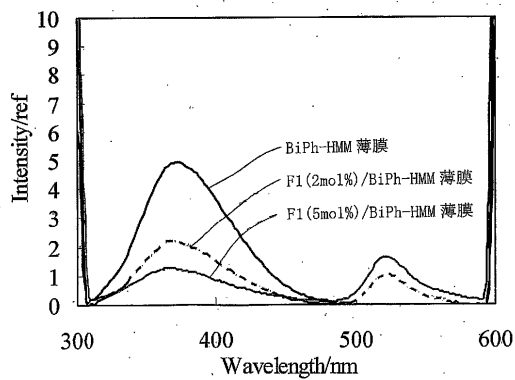
【図 9 8】

図98



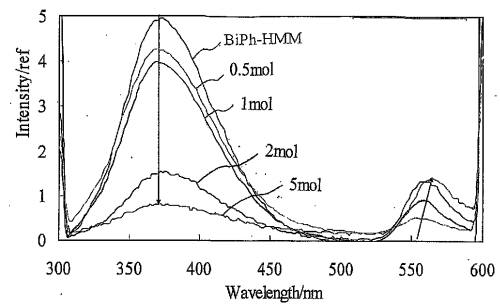
【図 9 7】

図97



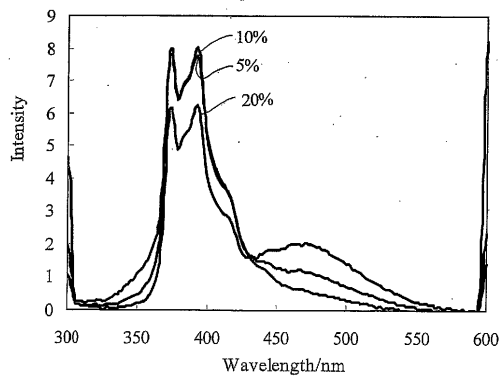
【図 9 9】

図99



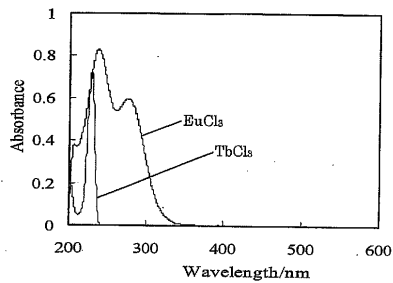
【図100】

図100



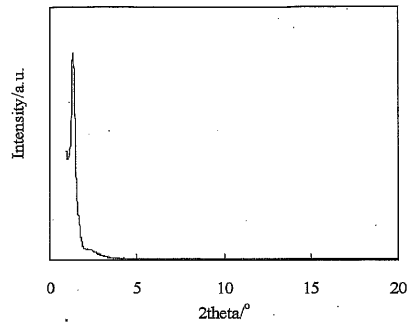
【図101】

図101



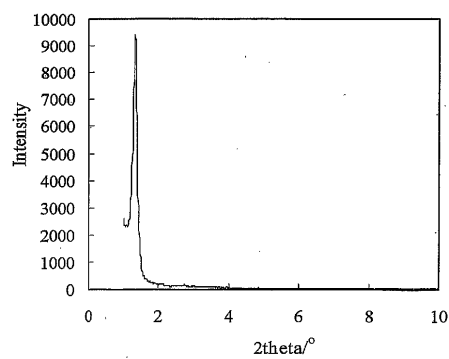
【図104】

図104



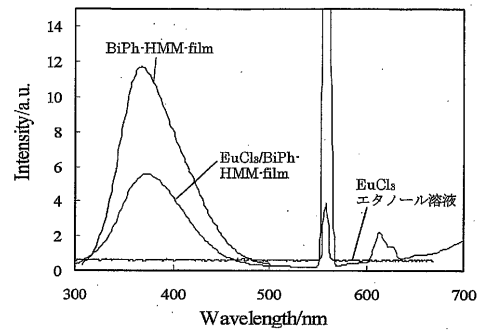
【図105】

図105



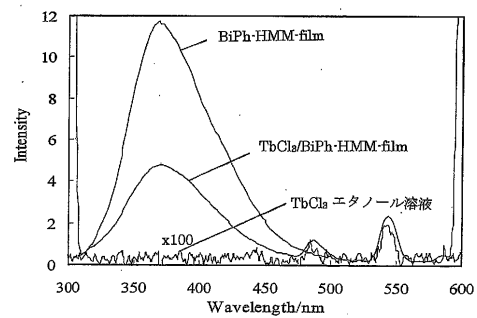
【図102】

図102



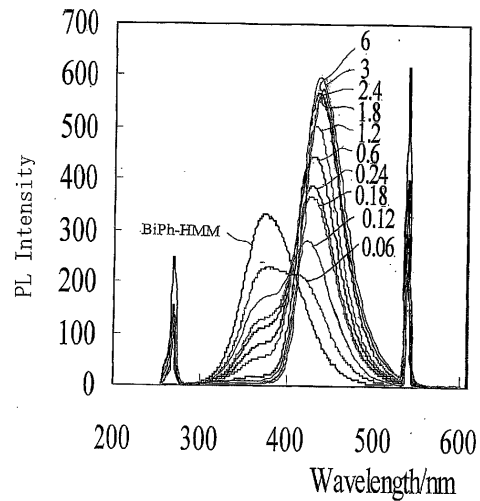
【図103】

図103



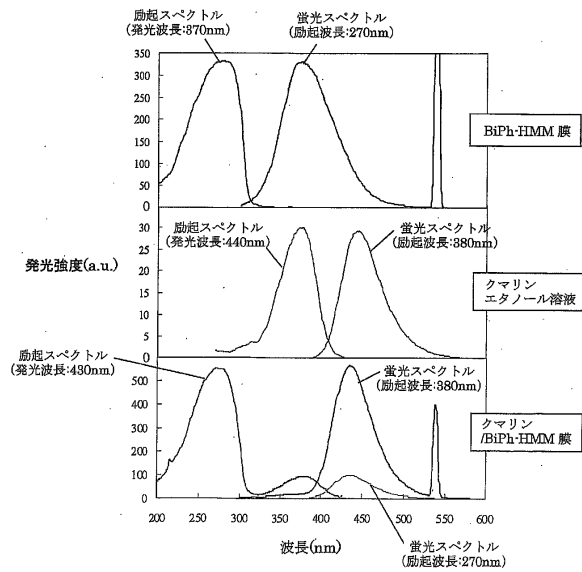
【図106】

図106



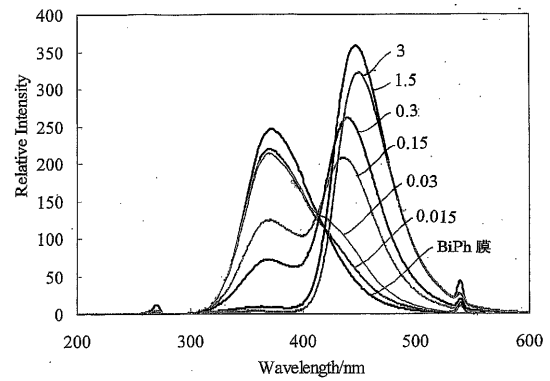
【図107】

図107



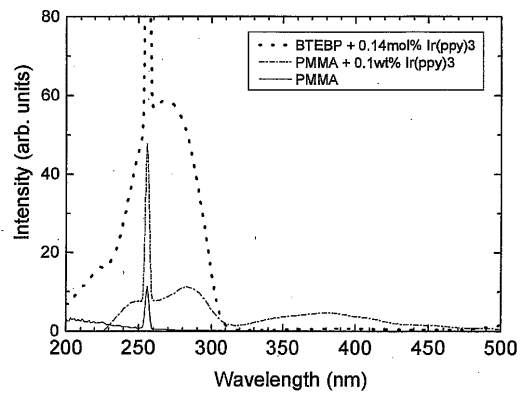
【図108】

図108



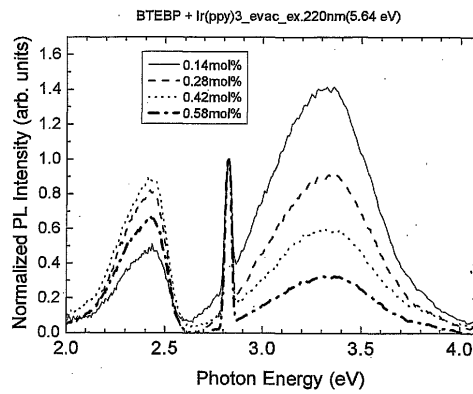
【図109】

図109



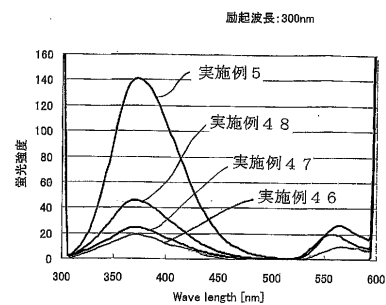
【図110】

図110



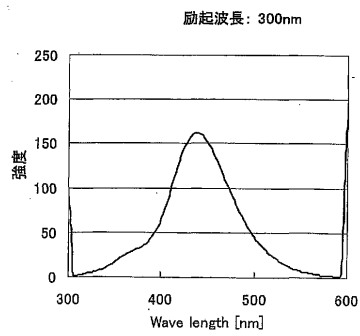
【図111】

図111



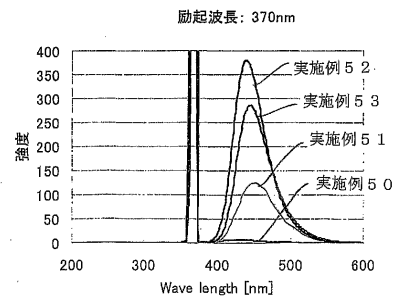
【図 1 1 2】

図112



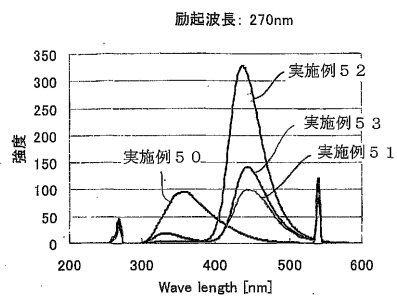
【図 1 1 4】

図114



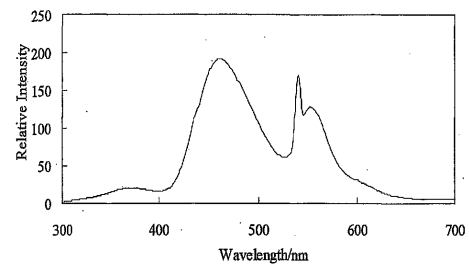
【図 1 1 3】

図113



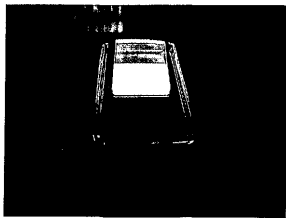
【図 1 1 5】

図115



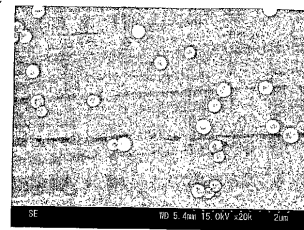
【図 1 1 6】

図116



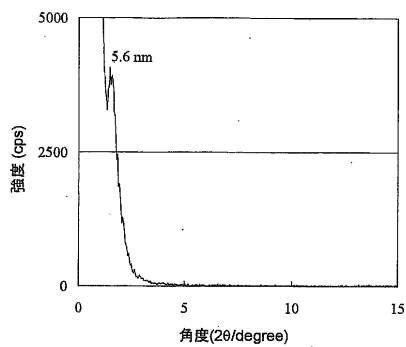
【図 1 1 8】

図118



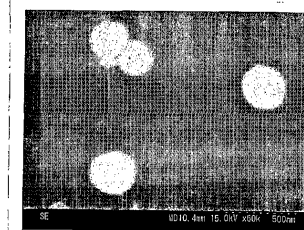
【図 1 1 7】

図117



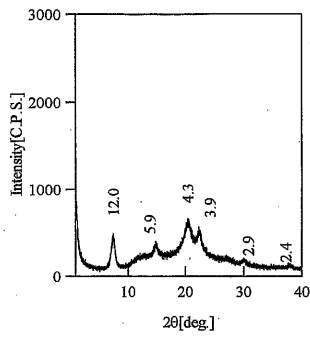
【図 1 1 9】

図119



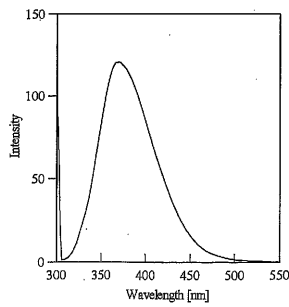
【図 120】

図120



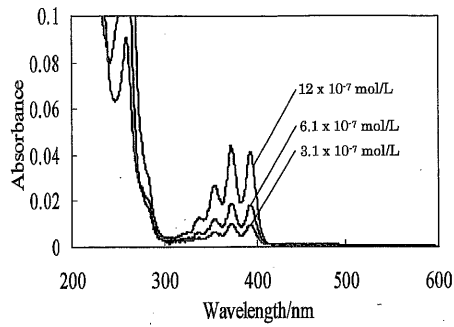
【図 121】

図121



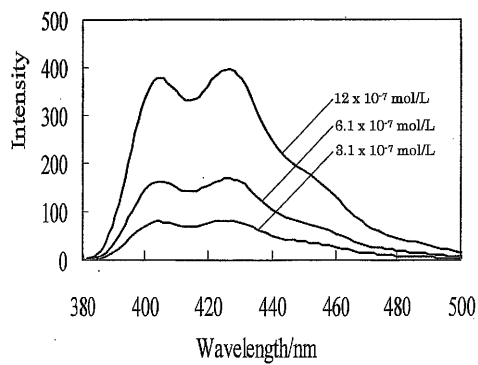
【図 124】

図124



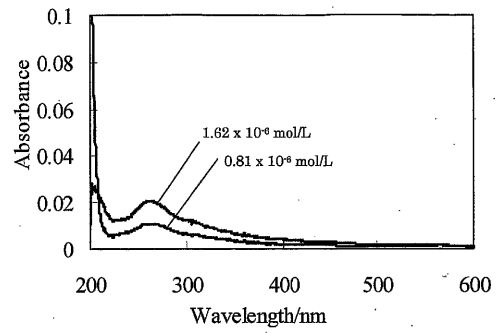
【図 125】

図125



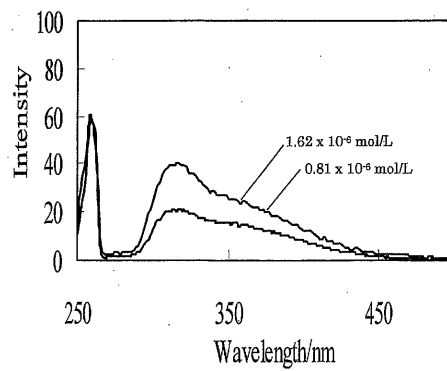
【図 122】

図122



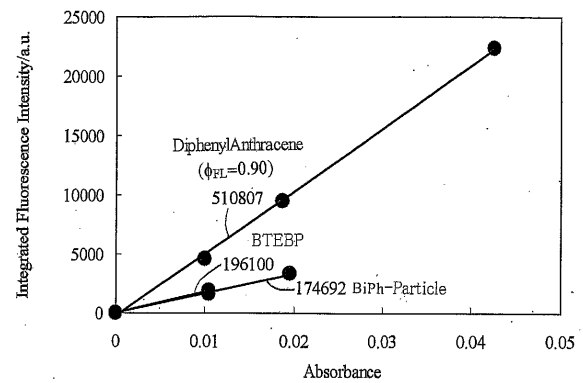
【図 123】

図123



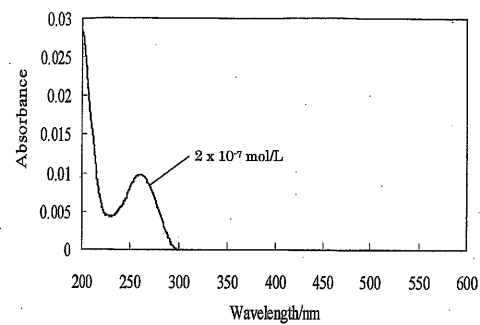
【図 126】

図126



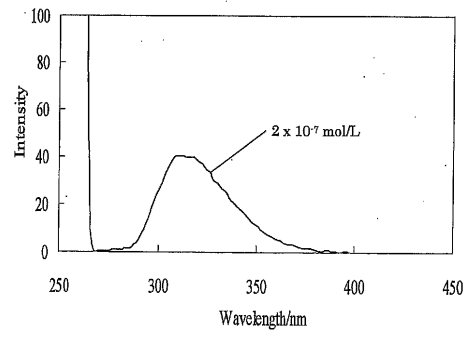
【図 127】

図127



【図 128】

図128



フロントページの続き

- (72)発明者 後藤 康友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 岡本 健太郎
東京都大田区上池台 1 丁目 8 番地の 6
- (72)発明者 堀井 満正
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 猪飼 正道
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 - 1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 4 2 9 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 0 6 6 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 4 0 2 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 0 0 7 1 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 2 7 8 6 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 7 9 1 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 4 4 0 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K11/06

H05B33

CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	发光材料及其制造方法		
公开(公告)号	JP4640711B2	公开(公告)日	2011-03-02
申请号	JP2006512055	申请日	2005-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
[标]发明人	稻垣伸二 大谷修 後藤康友 岡本健太郎 堀井満正 猪飼正道		
发明人	稻垣 伸二 大谷 修 後藤 康友 岡本 健太郎 堀井 満正 猪飼 正道		
IPC分类号	C09K11/06 C08G77/52 H01L51/50 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1014 H01L51/0034 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/14 Y10T428/249953 Y10T428/2982 Y10T428/31663		
FI分类号	C09K11/06.680 C08G77/52 H05B33/14.B		
优先权	2004088702 2004-03-25 JP		
其他公开文献	JPWO2005097944A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(1) : 嵌入图像嵌入图像嵌入图像其中X表示显示荧光或磷光的有机分子, R¹表示低级烷氧基, 羟基, 烯丙基, 酯基或卤素原子, R²表示低级烷基或氢原子, n表示1至3的整数, m表示1至4的整数。一种发光材料, 包括由下式表示的有机硅化合物的聚合物:

