ケイ素- π 電子系交互ポリマーの合成と機能

π 電子系をケイ素基で置換すると、ケイ素 σ 結合と π 電子系との間の軌道間相互作用などによって、 π 電子系の電子状態・物性に種々の影響が与えることは、よく知られている。ここでは、 π 電子系をケイ素基で架橋した新しいタイプのポリマーの合成と発光材料、キャリアー輸送材料としての利用についての最近の例を紹介する。

大下 浄治

Synthesis and Functionalities of Silicon- π -Electron System Alternate Polymers

Joji OHSHITA

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

E-mail: jo@hiroshima-u.ac.jp

Abstract: Polymers composed of an alternate arrangement of an organosilanylene and π -electron system have been extensively studied as novel functional materials. Enhanced conjugation by the interaction between silicon σ - and π -orbitals has been often noted in these polymers. In addition, introduction of the silicon linkage is expected to give rise to the photoactivity of the polymers and improve their solubility. In this review, recent progress concerning the synthesis and functionalities of the Si- π alternate polymers is introduced. Poly(silylenephénylene)s bearing fluorophores as the pendant groups were reported to exhibit highly photoluminescence properties even in the solid state. Exposure of the films toward UV irradiation in air led to the rapid decrease of the PL intensity of the films, being applicable to patterning of the PL images. It has been demonstrated that efficient energy transfer as well as electron transfer between the π -electron system occurs in the photoexcited states of the Si- π polymers, indicating the potential utility of the polymers as photo harvesting materials. These kinds of the polymers have been also examined as emissive as well as carrier transporting materials for the use in electroluminescence (EL) devices.

Keywords: Organosilicon Polymer/Photoluminescence/Electroluminescence/Carrier Transport

1. はじめに

ケイ素 σ 軌道は隣接する π 軌道と相互作用することが以前から知られている (σ - π 共役)。また、一般に σ - π 共役分子は、光励起によってケイ素-ケイ素結合の解裂を伴う反応を起こすことも知られている。1987年に石川らは、これらの特長を活かして、ジシランユニットでベンゼン環を架橋した交互ポリマーであるポリ(ジシラニレンフェニレン)が σ - π 共役に基づいて長波長シフトした紫外吸収極大を示すこと、空気中での紫外線照射によって分解を受け、サブミクロンオーダーのネガ型フォトレジストとして利用できることを報告した^{1), 2)}。これ以降、フレキシブルな主鎖骨格を有する新規な共役ポリマーとして多くのケイ素- π 電子系交互ポリマーが合成され、フォトレジスト以外にも、導電性材料などとしても利用できることが示され

た。

ここでは、ケイ素- π 電子系交互ポリマーの最近の展開として、新規ポリマーの合成と発光材料、キャリアー輸送材料としての利用の可能性について紹介する。なお、過去の研究については、以前の総説を参照されたい^{3), 4)}。

2. 発光材料

最近注目されているケイ素置換基の効果として、 π 電子系の蛍光発光効率の向上があげられる^{5), 6)}。筆者らは、最近反応性の Si-OEt 結合をもつケイ素- π 電子系交互ポリマーの合成を行い、これらと求核性試剤との反応で種々の置換基が導入できることを報告した⁷⁾ (図1)。同様の手法を用いて、ポリシリレンフェニレンをポリマー骨格とし、主鎖ケイ素上に各種の発光性の π 電子系を置換基として導入したところ、固体状態でも効率よく蛍光発光するポリマーを合成することに成功した⁸⁾。ケイ素基の電子的な効果、あるいは架橋部であるシリレンフェニレンユニットが立体的に発色団どうしの濃度消光を防いでいるためと考えられる。また、このポリマーが感光性を有し、空気中での紫外光照射によってポリマーの酸化による分解が起こり、蛍光性を失うことを見いだした。これを利用して、マスク

広島大学大学院工学研究科(736-8527 広島市鏡山1-4-1)・教授、工学博士。1987年京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程後期中退。専門は有機材料化学。

図1 発光性ケイ素ポリマーの合成スキームの例

図2 蛍光イメージの作製プロセス
写真は、254 nmの紫外光で励起した実際イメージ、
光っていない部分が露光部。

を通して光照射すると蛍光のイメージを描くことができる(図2)。類似の蛍光イメージ作製は、ほかの材料でも知られている。しかし、色素をポリマーに分散させて蛍光性フィルムを作製したり⁹⁾、蛍光性薄膜を光架橋または光分解し溶媒での洗浄による現像でイメージをつくったりするものがほとんどで¹⁰⁾、本法のように、ポリマー自身の発光を利用し、しかも現像を必要としない例は少ない¹¹⁾。簡便なプロセスで描画可能なシステムとして期待できる。図1と同じ手法で合成したケイ素上にベンゾクラウンユニットを発色団として有するポリ(シリレンフェニレン)は、クラウンエーテルの環員数に特異な金属イオンに応答して溶液中のケイ光スペクトルに大きな変化を示すことも明らかとなった¹²⁾。

このようなポリマーは、光捕集材料としても利用できる可能性が示されている。Luhらは、異種の π 電子系を2種あるいは3種モノシランユニットで架橋した主鎖を有する一連のポリマーを合成しているが、適当な π 電子系の組み合わせからなるポリマー内では、光励起状態での π 電子系間のエネルギー移動が効率良く進行する(ポリマー2¹³⁾、¹⁴⁾および3¹⁵⁾、図3)。すなわち、ポリマーのある π 電子系を光励起すると、ケイ素架橋でつながった他の π 電子系からの発光が効率的に見られるという現象が報告されている。光エネルギー移動の効率としては90%近くのものが報告されている。これは、フレキシブルなケイ素基で架

図3 光励起エネルギー移動を示すポリマーの例

図4 光励起電子移動を示すポリマー

橋された π 電子系間で効率的な空間的移動が起こっているためとされており、ケイ素基と π 電子系間の共役の効果はあまりないと考えられている。一方、筆者らは真嶋らと共同で、オリゴチオフエンをジシランで架橋したポリマーを用いて同じようなオリゴチオフエン間の励起エネルギー移動を詳細に検討しているが、エネルギー移動の速度は、単純に π 電子系間の距離のみから予想されるものよりも速くなっていることがわかった¹⁶⁾。このことからケイ素の電子的な影響もある程度含まれていると考えているが、詳細は明らかではない。ポリマーの主鎖から側鎖への光励起によるエネルギー移動も報告している¹⁷⁾(ポリマー1、図1)。またLuhらは、ドナーであるアミノスチレンユニットとアクセプターであるアントラセンユニットを主鎖に含むポリマー(図4)を合成し、そのポリマーの光励起によって、効率の良い電子移動が起こることを示した¹⁸⁾。興味深いことに、金属イオン存在下でこの電荷移動は抑制されることも併せて報告されている。

有機電界発光(EL)素子の発光材料としての応用も検討されている。図5に最近の報告にあるEL発光するケイ素- π 電子系交互ポリマーの構造を示す。それぞれは、ジフェニルアントラセン系¹⁹⁾とフルオレン系²⁰⁾のものが青色、オリゴチオフエン系²¹⁾のものが橙色の発光を見せる。残念ながら効率率はそれほど良いものではないが、フレキシブルで良好な溶解性を賦与できるケイ素基で共役長を限った π 電子系をつなぐことによって、通常の π 共役ポリマーと比べて成膜性が良く、発光色のチューニングが容易なポリマーを合成することができると期待される。

図5 EL 発光材料

3. キャリヤー輸送材料

筆者らは、ケイ素- π 電子系交互ポリマーが有機ELのホール輸送材料として機能することを期待して、研究を進めてきた²²⁾。この中で、ジシラニレン-オリゴチエニレン交互ポリマー4のスパインコート膜をホール輸送層、アルミニウムキノリノラート錯体を電子輸送性発光層とするデバイス(ITO/4/Alq3/Mg-Ag)を作製したところ、単純な構造にもかかわらず最高で4,000 cd/m²という高輝度発光を示した²³⁾。この素子の最大の電流密度は5,000 mA/cm²であった。興味深いことに、この素子の性能は、平面性の良いポリ(3-ヘキシルチオフェン)(HT>95%)のスパインコート膜を用いた同じ構造の素子よりも良好で、図6に示すように、より低電圧からの電流密度・発光の立ち上がりが観察された。これは、ポリマー4の紫外吸収極大が $\lambda_{\max}=436$ nmにあり、ポリチオフェンのもの($\lambda_{\max}=458$ nm)より短波長シフトしていることとは対照的な結果である。ポリチオフェン膜を加熱処理すると、素子性能は良くなるが、それでもポリマー4の素子と同程度であった。ポリチ

図6 EL 素子構造(右上)と、電圧-電流密度(左上)および電圧-輝度特性

図7 各種のケイ素- π 電子系交互ポリマー

オフェンは薄膜中でチオフェン環の間のねじれによって共役が切断されるので、種々の共役長をもつオリゴチオフェンの集合体のようにふるまうのに対し、ポリマー4では、ケイ素基によって π 共役が切断されているため、ほぼ同じ共役長の π 電子系の集まりといえ、ホールは、比較的フラットなポテンシャル面をスムーズに移動することができるのであろうと考えている。

4. その他

その他、新規なケイ素- π 電子系交互ポリマーとして、光学活性らせん構造をもつもの(5)²⁴⁾や、シクロフェンを架橋したもの(6)²⁵⁾の合成も行われている。また、デンドリマータイプのものも種々合成されているので、最近の例(7)を図7に示す²⁶⁾。

5. おわりに

今回取り上げたケイ素- π 電子系交互ポリマーの合成と機能に関する研究の歴史は、まだ20年に過ぎず、これからの発展が期待できる。ケイ素という元素の炭素とは異なる特性を活かした新規な機能性材料の開発につなげていきたい。

文 献

- 1) K. Nate, M. Ishikawa, H. Ni, H. Watanabe, Y. Saheki: *Organometallics*, **6**, 1673 (1987)
- 2) M. Ishikawa, K. Nate: "Inorganic and Organometallic Polymers," M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, Eds., ACS Symposium Series 360 (1988), Chap. 16
- 3) M. Ishikawa, J. Ohshita: "Organic Conductive Molecules and Polymers," Vol. 2, H. S. Nalwa, Ed., Wiley, 1997, Chap. 30
- 4) J. Ohshita, A. Kunai: *Acta Polymerica*, **49**, 379 (1998)
- 5) H. Maeda, Y. Inoue, H. Ishida, K. Mizuno: *Chem. Lett.*, 1224 (2001)
- 6) S. Kyushin, M. Ikarugi, M. Goto, H. Hiratsuka, H. Matsumoto: *Organometallics*, **15**, 1067 (1996)
- 7) J. Ohshita, A. Yamashita, T. Hiraoka, A. Shinpo, A. Kunai, M. Ishikawa: *Macromolecules*, **30**, 1540 (1997)
- 8) J. Ohshita, T. Uemura, D.-H. Kim, A. Kunai, Y. Kunugi, M. Kakimoto: *Macromolecules*, **38**, 730 (2005)
- 9) 例: S. Kim, S.-Y. Park: *Adv. Mater.*, **15**, 1342 (2003)
- 10) 例: J. L. Hua, J. W. Y. Lam, H. Dong, L. Wu, K. S. Wong, B. Z. Tang: *Polymer*, **47**, 18 (2006)
- 11) 例: G. Kwak, M. Fujiki, T. Sakaguchi, T. Masuda: *Macromolecules*, **39**, 319 (2006)
- 12) J. Ohshita, T. Uemura, T. Inoue, K. Hino, A. Kunai: *Organometallics*, **25**, 2225 (2006)
- 13) R. M. Chen, K. M. Chien, K. T. Wong, B. Y. Jin, T.-Y. Luh: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11321 (1997)
- 14) Y. J. Chen, T. Y. Luh: *Chem. Eur. J.*, **10**, 5361 (2004)
- 15) Y. J. Chen, T. Y. Luh: *Macromolecules*, **38**, 4563 (2005)
- 16) M. Fujitsuka, D.-W. Cho, J. Ohshita, A. Kunai, T. Majima: *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12446 (2006)
- 17) J. Ohshita, R. Taketsugu, K. Hino, A. Kunai: *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3065 (2006)
- 18) H.-W. Wang, Y.-J. Cheng, C.-H. Chen, T.-S. Lim, W. Fann, C.-L. Lin, Y.-P. Chang, K.-C. Lin, T.-Y. Liu: *Macromolecules*, **40**, 2666 (2007)
- 19) T. Lee, K. H. Song, L. Jung, Y. Kang, S.-H. Lee, S. O. Kang, J. Ko: *J. Organomet. Chem.*, **691**, 1887 (2006)
- 20) X.-H. Zhou, Y.-H. Niu, F. Huang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen: *Macromolecules*, **40**, 3015 (2007)
- 21) J. Ohshita, D.-H. Kim, Y. Kunugi, A. Kunai: *Organometallics*, **24**, 4494 (2005)
- 22) 大下浄治: 有機合成化学協会誌, **59**, 11 (2001)
- 23) J. Ohshita, K. Yoshimoto, M. Hashimoto, D. Hamamoto, A. Kunai, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Kakimoto, M. Ishikawa: *J. Organomet. Chem.*, **665**, 29 (2003)
- 24) T. Sanji, Y. Sato, N. Kato, M. Tanaka: *Macromolecules*, **40**, 4747 (2007)
- 25) Y. Morisaki, F. Fujita, Y. Chujo: *Organometallics*, **22**, 3553 (2003)
- 26) O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, M. M. Kaptyug, M. I. Buzin, A. P. Pleshkova, N. V. Demchenko, V. D. Myakushev, A. M. Murafarov: *Organometallics*, **26**, 5165 (2007)