

ポリシランは、光反応性、光半導体特性、三次非線形光学特性などの特性をもち、次世代の機能性ポリマーとして研究されている。最近、側鎖に機能性基をもつポリシランが注目を集めている。しかし、合成が困難なためほとんど報告されていない。われわれは、詳細な合成法の研究から、機能性基、特に水酸基をもつ高分子量ポリシランを合成することに初めて成功した。この水酸基の反応性によって、架橋して耐久性を向上させることが可能になった。一方、水酸基があるポリシランは、Langmuir-Blodgett (LB) 法により、ポリシラン分子が分子レベルで一方向に並んだ分子薄膜を作製することができる。これらの配向膜作製技術とポリシランの耐久性向上により、新しい研究領域や応用分野が開拓できると期待される。

Polysilanes have attracted great interest because of their photoreactivity, photo-semiconductivity, and nonlinear optical properties. Particular attention has been paid to polysilanes bearing functional groups in order to take advantage of various properties of organic molecules.

We have succeeded in synthesizing polysilanes bearing hydroxy groups, which has made it possible to obtain polysilane thin films. These polysilanes are able to cross-link the polymer without losing the one-dimensionality of the polymer backbone. As a consequence, the potential applications and research fields related to polysilanes have been further broadened.

### 1 まえがき

ポリシランはケイ素-ケイ素結合が一次元に連なってできた主鎖をもつ有機ポリマーである。そのケイ素骨格は、現在、超 LSI に使われているシリコンに似ており、種々の半導体、光学性質が期待できる。このことから、ポリシランの研究は合成化学者ばかりでなく物性研究者も加わり大きく発展してきた。これまでに、ポリシランは光半導体性、発光、光反応性、サーモクロミズムのような特異的な性質が報告されている<sup>(1),(2)</sup>。これらの特徴は、21 世紀の材料、特にエレクトロニクス分野の新規材料を予感させるものであり、レジスト、感光体、発光素子、光スイッチ、光重合触媒などへの応用用途が示唆されている<sup>(1),(2)</sup>。

これまで研究に使われてきたポリシランは、合成上の問題でアルキル基やフェニル基といった安定な置換基をもつポリシランに限定されており、また、これらのポリシランの耐久性が低いことが新しい分野への展開の大きな障壁となってきた。これらを乗り越えるために、われわれは、架橋による耐久性の向上に目を向けた。

まず、ポリシランを架橋するためには、架橋できる構造をした機能性基をもつポリシランを合成しなくてはならない。従来のポリシランは、もっとも一般的な合成法である金属ナ

トリウムを使って一つのケイ素分子を 1 個ずつ結合させていくウルツ (Wurtz) 反応で合成できる。しかし、機能性基をもつポリシランは、この反応では合成できなかった。なぜなら、機能性基がこの激しい反応条件下では安定に存在できず、重合反応が起こらなくなるためである<sup>(3)</sup>。一方、従来のポリシランを合成した後、フェニル基や二重結合部分を修飾する高分子反応を利用して機能性基を導入できることが報告されている<sup>(1),(2)</sup>。しかし、この方法では、高分子量体を作ることは難しい。また、耐久性を向上するために、ポリマー骨格中にケイ素-ケイ素結合で架橋したネットワーク状ポリシランが合成されているが、この方法では一次元のケイ素-ケイ素結合に基づく特性が失われる。

われわれは、もっとも基本的で安定な機能性基として水酸基を選んだ。水酸基が導入できれば、従来の疎水性ポリシランとはまったく異なった水素結合に基づく性質が期待でき、水酸基を通して分子間の架橋も容易に達成できる。

これまでに、フェノール基、ヒドロキシアルキル基 (アルコール基) をもつ高分子量ポリシランの合成に成功したので紹介する。また、新分野への展開の一例として、LB 法でポリシラン分子を 1 方向に配向した薄膜を作成できること、および、ポリシランのケイ素-ケイ素結合の一次元性を失うことなしに架橋ができ、耐久性が向上することを見いだしたので併せ



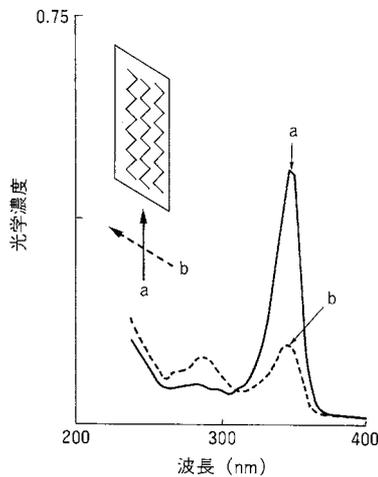


図4. ポリシラン (P-5) LB 膜の UV 吸収 2 色性 基板の引上げ方向の UV 吸収が非常に大きく、Si-Si 主鎖が引上げ方向に配向していることを示す。

UV absorption of directions parallel and perpendicular to dipping direction for polysilane (P-5) LB films

けではない。表 1 にポリシランの配向度をまとめて示す。

配向膜を得るには、親水性基と同様に疎水性基の炭素数が重要であり、少なくとも 4 個程度のアルキル基が必要であることがわかった。分子量は配向度にあまり影響しない。ポリシランに置換する疎水性の炭素数が短い場合、水面上で伸びた構造を取れないために配向しないものと考えられる。

表 1. ポリシランの分子構造と配向性との関係

Relationship between polymer structure and orientation of LB films

(R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> Si) <sub>n</sub> 略号	X-OH	R <sup>1</sup>	分子量 (×10 <sup>-3</sup> )	配向度* r
P-1	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	210	1.75
P-2	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	420	2.08
P-3	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	260	1.30
P-4	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	10	1.00
P-5	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	320	3.45
P-6	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	200	1.00
P-7	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.4	1.00
P-8	3-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	110	1.00

\* : 配向度 (r) = (基板引上げ方向の UV 吸収強度) / (引上げ方向と垂直な UV 吸収強度)

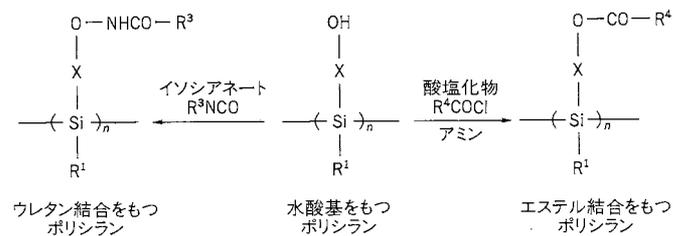
フェノール基をもつポリシラン (P-5) の三次非線型光学特性は主鎖の配向方向の定数が  $2.8 \times 10^{-11}$  esu であり、配向方向に垂直な方向に対して約 5 倍になることを確認している。

また、P-5 のポリシラン配向 LB 膜で修飾された基板間に n-ペンチルシアノビフェニルのネマチック液晶を挟み、液晶セルを作製したところ、液晶が基板の引上げ方向 (ポリシラン主鎖の配向方向) に配向することを新しく見いだした<sup>(8)</sup>。

#### 4 機能性ポリシランのその他の展開

水酸基をもつポリシランは、水酸基部の高い反応性により、

酸クロライド、酸無水物、イソシアネートなどと温和な条件で反応し、エステル結合、ウレタン結合を介してカルボン酸 {-COOH} やメタクリル基 {CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>3</sub>)COO-} に代表される官能基を導入することが可能である<sup>(7)</sup> (図 5)。



R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = 機能性置換基

図 5. 水酸基をもつポリシランの機能化 水酸基の高い反応性を用いて、新しい官能基をポリシランに導入する。

Novel polysilanes bearing various functional groups

メタクリル基を導入したポリシランの LB 膜も配向することを確認している。これらのことから、いろいろな機能性基をもつポリシランの分子配向膜が LB 法で作成できることが示唆される。メタクリル基は、通常、ラジカル重合開始剤 (熱または光でラジカルを発生する化合物) で二重結合部分で重合反応を起こす。しかし、ポリシランは UV 光で分解する。そこで、メタクリル基をもつポリシラン (P-9) を架橋させるためには、ポリシランが分解することなしにメタクリル基を反応させる必要がある。われわれは、ラジカル重合開始剤として 400 nm 以上の光でラジカルを発生する触媒を用いることでポリシラン (P-9) の架橋に成功した (図 6)。この架橋したポリシランは溶剤に溶解しなくなる。フォトリソグラフィ技術を用いれば図 7 に示したように耐久性の高い架橋したポリシランのパターンを自由に作製することができる。

さらに、水酸基をもつポリシランの配向 LB 膜は、塩酸を

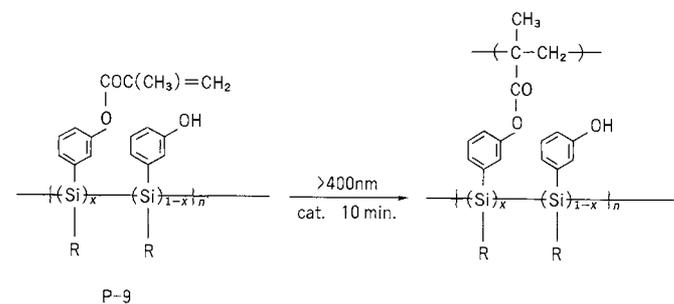


図 6. メタクリル基をもつポリシランの光による架橋 400 nm 以上の波長で露光するとポリシラン主鎖の Si-Si 結合が分解することなくメタクリル基の二重結合部分が反応して架橋が起こる。

Cross-linking of polysilanes bearing methacryloyl group by photoreaction

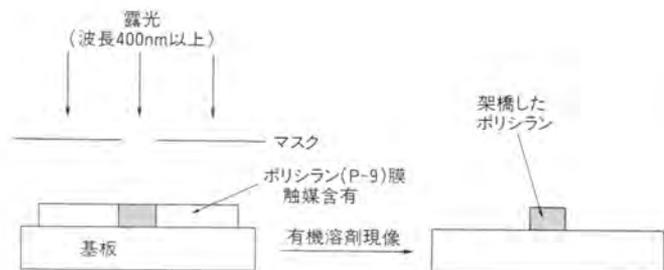
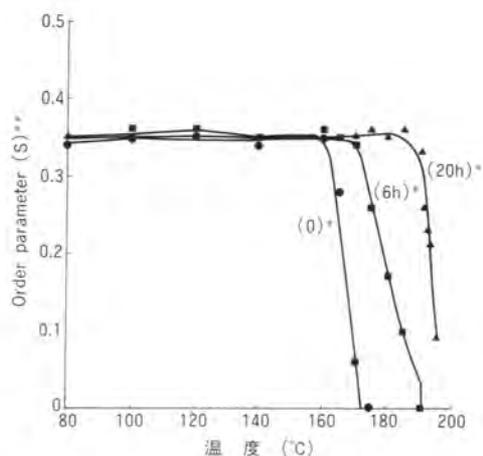
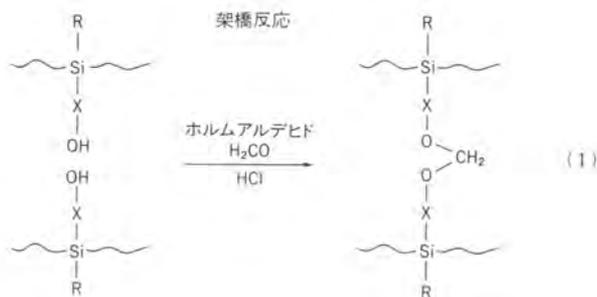


図7. ポリシラン薄膜のパタニング 露光した部分が架橋し、溶剤に溶けなくなる。

Patterning of polysilane thin films by photolithography

触媒としてホルムアルデヒドと気相中で反応させると、配向性を保ったままポリシラン分子間で部分的に架橋し(1)式、LB膜の耐熱性および耐光性が向上することがわかった。

その一例として、図8にP-2のポリシラン配向LB膜の耐



\* : 0, 6h, 20hは、架橋処理時間 \*\* : Order parameter $(r-1)/(r+2)$

図8. ポリシラン配向LB膜の耐熱性 架橋処理によって、ポリシラン配向LB膜の耐熱性は190℃まで向上した。

Deterioration of orientation in P-2 LB films

熱性(配向が失われるまでの温度)について示した。架橋処理を行わない場合、ポリシラン主鎖の配向は160℃で消失するが、上述の架橋処理によって、ポリシラン配向LB膜の耐熱性は約190℃まで向上することがわかった。

## 5 あとがき

これまで、ポリシランの耐久性のなさが実用化のための大きな問題となっていた。水酸基をもった高分子量ポリシランの合成に成功したことで、ポリマーの架橋による耐久性を向上させることができた。また、一つの応用分野として、分子レベルで薄膜を構築できるようになり、ポリシラン分子を規則正しく並べ、ケイ素-ケイ素結合に沿って広がる電子の方向をそろえることが可能となった。さらに、水酸基を通して簡単にいろいろな機能基をもったポリシランを合成できることがわかっており、機能性と配向性を組み合わせるとにより、これからも、新しいポリシランの研究分野、応用分野を開拓していきたい。

## 文献

- (1) R. West: The Chemistry of Organic Silicon Compounds Edited by S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd, pp.1207-1240 (1989)
- (2) R. D. Miller: Polysilane high polymer, Chem. Rev., 89, pp.1359-1410 (1989)
- (3) H.Tachibana, et al: Properties of oriented poly (n-dihexylsilane) films prepared by rubbing method, Physical Review B, 45, pp.8752-8758 (1992)
- (4) R. Horiguchi, et al: Synthesis of poly [2- (3-hydroxy-phenyl) propyl-methylsilane], Macromolecules, 21, pp.304-313 (1988)
- (5) Y. Nakano, et al: Synthesis of novel polysilanes bearing phenol groups, J. Polym. Sci., Polym. Chem. ED.,31, pp.3361-3370 (1993)
- (6) Y. Nakano, et al: Synthesis of polysilanes bearing hydroxyalkyl groups, 4th SPSJ International Polymer Conference, p.64 (1992)
- (7) S. Hayase, et al: Polysilanes bearing carboxylic acids, Macromolecules, 22, pp.2933-2938 (1989)
- (8) R. Kani, et al: Highly Oriented polysilanes films prepared by the Langmuir-Blodgett technique, Langmuir 9, pp.3045-3049 (1993)



中野 義彦 Yoshihiko Nakano, D.Eng.

1990年入社、ポリシランの研究に従事。現在、研究開発センター 材料・デバイス研究所研究主務、工博。Materials & Devices Research Labs.



早瀬 修二 Shūzi Hayase, D.Sc.

1978年入社、絶縁材料、超LSIレジスト、ポリシランの研究に従事。現在、研究開発センター 材料・デバイス研究所主任研究員、理博。Materials & Devices Research Labs.