

今井 高史
T. Imai

壁田 桂次
K. Kabeta

若松 茂
S. Wakamatsu

材料の形状加工は特性変換によっても可能である。ポリシランはその Si-Si 結合に基づくユニークな光・電子的性質をもっているが、それが酸化された形のポリシロキサンではそういった性質は失われる。それゆえに、ポリシランを位置を指定して部分的に酸化することによって、ポリシラン機能のパターニング、すなわち回路描画が可能となる。これに適した置換基をもつネットワーク状ポリシランは、新たに開発したジシランの不均化反応を用いて簡単に合成できるようになった。それを用いて作製した導電膜を空气中で紫外光照射することにより、部分的に絶縁膜に変換することができた。

It appears that materials are able to be patterned according to changes in their properties. Polysilanes show unusual electronic and optical properties based on the Si-Si bond. However, these properties disappear in siloxanes, which are oxidized forms of polysilanes. Hence, the patterning of functional films of polysilanes is possible by partly oxidizing them.

We have developed convenient synthetic methods, called the disproportionation of disilanes, for network polysilanes that are suitable for this process. Electroconductive films prepared from such polysilanes were converted to insulators partly by ultraviolet light irradiation in air.

1 まえがき

材料は形が作られて初めてその機能を現実のものとすることができる。これまで、材料の特定部分を除去することによりその形は作られてきた。材料のブロックを切ったり、削ったり、融かして流し込んだりする方法である。また、化学反応によって一定の部分を取り除いて形を作るといった方法も行われている。

形を作るということは、材料の特定部分にその特性の境界を形成することと言いかえてもよいであろう。そうであれば、その境界の形成法としては材料の除去だけでなく、その材料の特性を変換させることでも達成できるはずである。そのような材料であれば、特にそのパターン形成加工は飛躍的に簡単になるであろう。このようなものを回路描画可能な材料と呼んでみよう。特性変換による形状加工は、材料にむだがないというだけでなく、加工ステップも少なくできるという点で優れた加工法であると考えられる。

能が失われるものでなくてはならない。

ポリシランは Si-Si 結合という σ 結合からなる骨格構造をもちながら、その σ 電子が非局在化しうるため、炭素系ポリマーとは異なったユニークな光・電子的特性を示す⁽¹⁾。その例としてはフォトクロミズム、非線形光学特性、発光特性、光導電性、(半)導電性などが挙げられ、特異な光・電子機能材料となる可能性を秘めており、さまざまな検討が加えられている。

ところで、ポリシランの Si-Si 結合に酸素が入り込んだ形のポリシロキサンは、そのような性質はまったく示さない。それゆえ、ポリシランを位置を指定して部分的にポリシロキサンに変換することによって、つまりポリシランの酸化によって、ポリシラン機能のパターニング、すなわち回路描画が可能になると考えられる。

回路描画可能なポリシランを現実のものとするためには、機能発現とその変換の両面から、ポリシランの構造の最適化を行う必要がある。

2 回路描画可能な材料としてのポリシラン

特性変換による加工が可能な材料であるためには、特定の機能の発揮のための分子構造や電子構造をもち、かつ化学反応によって全体としての形状を保ちながら、部分的にその機

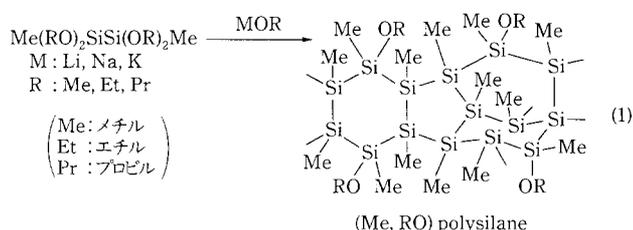
3 不均化反応によるネットワーク状ポリシランの合成

ポリシランの合成法としては、クロロシランのアルカリ金属によるカップリング反応、いわゆるウルツカップリング(キッピング法)が一般的である⁽¹⁾。ネットワーク状ポリシランも、

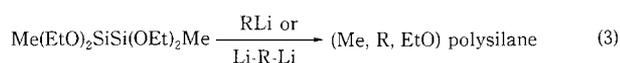
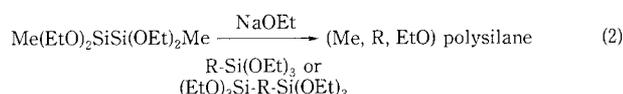
Bianconi らによりトリクロロシラン類を用いるウルツカップリングでの合成が報告されている⁽²⁾。この合成法は比較的単純な方法であるが、分子量分布の制御が難しいこと、導入できる置換基に制限があること、置換基配列の制御が難しいこと、アルカリ金属を用いる激しい反応であり大量の塩が副生するなどといった問題点があり、これに代わる種々の方法が提案されている。

われわれは、これに代わる簡便な方法としてアルコキシメチルジシランを出発原料とする不均化反応について検討を行った。アルコキシメチルジシランは、シリコン工業で行われているクロロシランの直接合成時の副生成物から容易に得ることができる。

アルコキシメチルジシランを触媒量のアルカリ金属アルコキシドと加熱すると不均化反応が起こり、溶媒可溶でかつ成膜性のある分子量数万のメチル系ネットワーク状ポリシランを得ることができた(式(1))。ジシランのアルコキシ基数を考慮することによって、数千から数万の範囲で分子量の制御も可能となった。



アルコキシシランの共存下にこの不均化反応を行わせると、そのアルコキシシランのもっている置換基が導入されたネットワーク状ポリシランを得ることができた(式(2))⁽³⁾。また、アルカリ金属アルコキシドの代わりに有機リチウムを用いてこの不均化反応を行わせると、より穏和な条件で反応が進行し、用いた有機リチウムの有機基が導入されたネットワーク状ポリシランが得られた(式(3))⁽⁴⁾。この場合、用いた有機リチウム試薬の量によって得られたポリシランの分子量は変化し、添加量を増すと分子量は低下した。



4 ポリシランの光酸化反応

部位を指定してポリシランをポリシロキサンに変換するた



めには光酸化反応が有用である(式(4))。そこで、機能の変換と形状の保持という二つの観点から、ポリシランの骨格構造と光酸化反応性の関連について検討を行った。溶液系で酸素を吹き込みながら UV (紫外光) 照射を行ったところ、速やかな UV 吸収の消失がみられた。ネットワーク度が大きくなるに連れて、ポリシランに起因する UV 吸収の消失速度は遅くなった。サイズ排除クロマトグラフィーによる追跡では、直鎖状ポリシランは容易に低分子量化するのに対し、ネットワーク度の大きなポリシランでは低分子量化はほとんど見られなかった。

次いで、固体膜状態での光酸化の検討を行った。ネットワーク状ポリシランから作った薄膜を部分的に遮蔽(へい)して空气中で UV 照射を行うことにより、膜状態を保ったまま露光部だけをシロキサンに変換することができた。露光部にはシロキサン結合のほか Si-OH 基や Si-H 基の生成がみられた。直鎖状ポリシランーポリ(メチルシクロヘキシルシレン)ー膜を同様に空气中で UV 照射を行ったところ、露光部は液化化してしまった。このことから、形状を保ったままでの機能変換という点でのネットワーク状ポリシランの優位性が示された。

5 ポリシラン導電膜のパターニング

以上の検討を基に、ポリシラン導電膜のパターニングを検討した。ポリシラン膜のパターニングに関する研究としては、Weidman らによる光導波路作成の検討⁽⁵⁾、横山らによる多色パターン染色への応用検討⁽⁶⁾や UV 光書込み多数枚電子写真複写への応用検討⁽⁷⁾、渡辺らによるマイクロパターン化された炭化ケイ素薄膜の作成検討⁽⁸⁾などが報告されている。

ネットワーク状ポリシランは鎖状ポリシランに比べて導電性は 2 桁(けた)ほど低いといわれているが、ジリチオオフェンを用いてテトラエトキシジメチルジシランの不均化反応を行わせることで、ヨウ素ドーピングによって $10^8 \Omega\text{cm}$ 程度の体積抵抗率を示すチエニレン基を含むネットワーク状ポリシランを得ることができた。

このネットワーク状ポリシランから薄膜を作り、それを空气中で部分的な UV 照射を行った後にヨウ素ドーピングを行ったところ、遮光部は元の体積抵抗率を維持しているのに対し、露光部は $10^{12} \Omega\text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示し、導電機能のパターニングが可能であることが確認できた(図 1)。同様な実験をそのほかの置換基をもつポリシランについて行った結果を表 1 に示す。いずれの場合も露光部は $10^{12} \Omega\text{cm}$ 以上の体積抵抗率を示した⁽⁹⁾。

表1. 光酸化によるポリシラン薄膜の導電性の変化
Change in electroconductivity of polysilane films by photooxidation

置換基	ネットワーク状ポリシラン 合成法*	分子量(分散)	置換基比	膜厚(μm)	露光量(J/cm ²)	体積抵抗率(Ωcm)**	
						遮光部	露光部
(Me, EtO)	A	26,600(2.8)	77:23	0.7	9.6	3.1×10 ⁶	>10 ¹²
(Me,  , EtO)	B	16,800(2.7)	6:28:66	0.6	9.6	2.3×10 ⁴	>10 ¹²
(Me,  , EtO)	C	11,000(2.2)	2:13:85	1.4	9.6	8.0×10 ³	>10 ¹²
(Me, Ph ₃ Si, EtO)	C	14,400(4.0)	1:8:92	0.7	9.6	2.5×10 ³	>10 ¹²
(Me,  , EtO)	C	10,600(3.2)	6:14:80	0.3	9.6	2.6×10 ⁴	>10 ¹²
(PhMeSi) _n ***	—	7,900(2.9)	—	0.7	9.6	3.3×10 ⁶	>10 ¹²

*合成法 A:式(1)の不均化反応, B:式(2)の不均化反応, C:式(3)の不均化反応。 **ヨウ素ドーピング後に測定。 ***ウルツ法で合成した直鎖状ポリシラン。

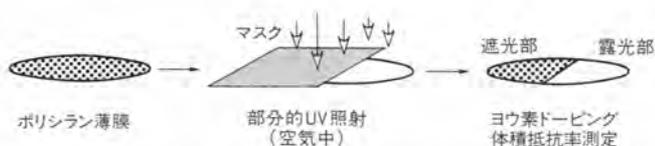


図1. ポリシラン薄膜の機能パターン形成プロセス ポリシラン薄膜へ空气中で部分的にUV光を照射することにより, そのもっている機能のパターニングが可能となる。

Process of function patterning of polysilane films

6 あとがき

ポリシラン膜の部位を指定して光酸化を行わせることで, ポリシランのもつ導電機能のパターニングが可能であることを示した。このためのポリシランとしてはネットワーク構造をもったものが好ましいことを明らかにし, その簡便な合成法を開発した。今後, 精密パターンの形成法の検討や導電性の向上を図っていく。

このパターニング手法はポリシランのもつほかの機能に対しても適用可能と考えられ, それについても検討を加えていきたい。

謝辞

この研究開発は, 産業科学技術研究開発制度の一環として, 東芝シリコン(株)が勘高分子素材センターを通じ, 新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託を受けて, 実施したものである。

文献

(1) R.D. Miller, J. Michl: Polysilane High Polymers, Chem. Rev., **89**, 6, pp. 1359-1410 (1989)

(2) P.A. Bianconi, T.W. Weidman: Poly (n-hexylsilylene). Synthesis and Properties of the First Alkyl Silicon [RSi]_n Network Polymer, J. Am. Chem. Soc., **110**, 7, pp.2342-2344 (1988)

(3) T. Imai, et al: Polysilane Synthesis by Catalytic Disproportionation of Alkoxydisilanes, Chem. Lett., **1994**, 5, pp.835-838

(4) T. Imai, et al: Polysilane Synthesis by Catalytic Disproportionation of Alkoxydisilanes with Organolithium Reagents: Chem. Lett., **1995**, 2, pp.119-120

(5) T.W. Weidman, et al: Polyalkylsilylene Photodefined Thin-film Optical Waveguides, J. Appl. Phys., **67**, 5, pp.2235-2239 (1990)

(6) M. Yokoyama, et al: Selective Dyeing of Organopolysilane Films Patterned by Ultra-violet Light Irradiation, Chem. Lett., **1991**, 9, pp. 1563-1566

(7) 横山正明, 他: 有機ポリシランのキャリア輸送特性とその電子写真感光体への応用, 電子写真学会誌, **29**, 2, pp.138-147 (1990)

(8) 渡辺 明, 他: ネットワークポリシランの光分解および熱分解反応を用いた機能性無機薄膜のマイクロパターニング, 高分子学会予稿集, **43**, 7, pp. 2440-2441 (1994)

(9) 壁田桂次: 光酸化反応によるポリシラン薄膜の機能パターン形成, 産業科学技術研究開発第2回ケイ素系高分子材料シンポジウム予稿集, pp.221-231 (1994)



今井 高史 Takafumi Imai, D.Sc.

1978年東芝シリコン(株)入社。シリコン製品開発, 新規ケイ素系高分子材料の研究・開発に従事。現在, 技術本部開発研究所所長, 理博。
Toshiba Silicone Co., Ltd.



壁田 桂次 Keiji Kabeta

1985年東芝シリコン(株)入社。シリコン製品開発, 新規ケイ素系高分子材料の研究・開発に従事。現在, 技術本部開発研究所主務。
Toshiba Silicone Co., Ltd.



若松 茂 Shigeru Wakamatsu

1991年東芝シリコン(株)入社。新規ケイ素系高分子材料の研究・開発に従事。現在, 技術本部開発研究所。
Toshiba Silicone Co., Ltd.