機能性ポリシランの合成と 高配向LB膜

従来のポリシランはアルキル基、フェニル基などの置換基を持っており親油性であった。水酸基を持ったポリシランの高重合体を作ることによって、種々の機能性基を持ったポリシランが合成できるようになり、研究分野が大きく広がった。その一つがポリシランLB膜に関する研究である。水酸基を持つポリシランを使い、LB法でポリシラン鎖が一方に配向した分子薄膜の作製が可能となった。

早瀬 修二

Shuji Hayase

(株)東芝 研究開発センター

1. はじめに

ポリシランとはケイ素-ケイ素結合が連なった主鎖を持つ高分子量ポリマーである。ケイ素骨格が現在超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とから、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。

これまでサーモクロミズム、発光、光半導体性、光反応性のような特異的な性質が報告されている^{1,2)}。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、発光素子、感光体、光スイッチ、光重合触媒等の応用用途が示唆されている¹⁻²⁾。

しがし合成上の問題でこれまで研究に使われてきたポリシランはアルキル基やフェニル基といった安定な置換基を持つポリシランに限定されており、これが新しい分野への展開の大きな障壁となってきた。これら乗り越えるために、種々の機能性基を持ったポリシランに対する研究に目が向けられ始めている。

機能性基を持った高分子量ポリシランの合成とそれらを使った多くの応用用途の一つとしてポリシラン配向分子薄膜を取り上げ、著者らの研究結果を折り込みながら、現状と将来を展望したい。

2. 機能性基を持つポリシランの合成

図1にこれまでに報告されている機能性基を持ったいくつかのポリシランを示す³⁾⁻¹²⁾。種々の機能性基はポリシランを合成後、フェニル基、二重結合を修飾することにより高分子反応で導入されるが高分子量体

を作ることは難しい⁹⁾⁻¹¹⁾。

筆者らは最も基本的で安定な機能性基として水酸基を選んだ。従来の疎水性ポリシランと全く異なった水素結合に基づく性質が期待できること、および水酸基を通して種々の機能性基を温和な条件で簡単にポリシランに結合させることができるためである。

合成ルートを式1に示す。高分子量体を得るために水酸基をあらかじめ設計した有機基で保護したモノマーを用いた。合成概念自体は新しいものではないが、ケイ素-ケイ素結合が塩基、酸に対して非常に弱いため、金属ナトリウムによる過激な重合に耐えるようにしっかりと水酸基を守っている保護基をいかに温和な条件で取り除くかが合成を成功させる重要な点である。重合時に副反応は分子量を大きく下げられるため、保護は100%の完全さをもってなされなくてはならない。この点で、保護が不完全でも精製が可能な低分子

早瀬修二 (株)東芝 研究開発センター 材料デバイス研究所 (210 川崎市幸区小向東芝町1) 主任研究員、理博
1978年阪大理学部修士卒、1978年東芝入社、エポキシ化合物の重合触媒、超LSI用レジストの研究に従事、現在はポリシランの機能化に関する研究に従事。

Synthesis of Polysilanes Bearing Functional Groups and Fabrication of Highly Oriented Polysilane LB Films

分子量： $\times 10^3$ (番号は参考文献)

図 1 これまでに報告されている機能性基を持ったポリシラン

の保護—脱保護とは異なる。

シリルエーテルが最も適した保護基であった。ポリシランの詳細なモデル実験から、分子量 10 万以上の高分子量ポリシランを得るためには、1) R^5 と R^6 の相対的な立体的高高さ、2) 重合温度、3) 脱保護の方法をモノマーごとにきめ細かく換えなければならないことがわかった。合成の詳細は文献を参照していただきたいが、これまでに図 2 に示すヒドロキシフェニル基、ヒドロキシアルキル基を持つ高分子量ポリシラン (分子量 10 万以上) の合成に成功している^{13)~15)}。一般的によく使用されてきたメチル基を持ったポリシランでは高重合体は得られない。脱保護時に主鎖が分解するため、主鎖を保護するために、特殊な例を除いて (P 2-1, 表 1), プチル基程度の長い側鎖が必要である。

図 2 10 万以上の分子量の水酸基を持つポリシラン

3. 高配向ポリシラン分子薄膜

ポリシランのユニークな物性は、ケイ素特有の σ 電子が主鎖に沿って非局在化していることに起因している^{11), 12)}。したがってポリシランの物性を最大限に発揮するためには、ケイ素主鎖を伸ばしてその方向を一定方向にそろえなければならない。

ポリシランを一方法に並べるために、延伸する方法やラビング法が報告されている^{16), 17)}。筆者らは分子的に三次元構造が構築できるラングミュア—プロジェクト法 (LB 法) に注目した。目標とするのは図 3 に示すように基板の引き上げ方向に配向したポリシラン薄膜である^{18), 19)}。LB 膜を形成するには分子内に疎水性基と親水性基を同時に持つポリシランが必要である²⁰⁾。水酸基を持つポリシラ

ンはこの両親媒性を持つ。

表面積-表面圧曲線から、水酸基を持つポリシランは水面上で安定な単分子膜を形成していること、それらを石英基板上に積層した時の累積比がほぼ 1.0 であることから、定量的にポリシラン薄膜が水面上から基板に移しとることができることがわかった。

ポリシランはケイ素-ケイ素結合に沿って 300 nm から 400 nm に一軸性の UV 吸収を持っており、偏光 UV 吸収の測定から容易にその配向度を求めることができる²¹⁾。図 4 にポリシランを 100 層積層した薄膜の UV 吸収二色性を示した。基板を引き上げた方向の

図 3 ポリシラン LB 配向膜の概念図

図 4 ポリシラン LB 膜の UV 吸収 2 色性

UV 吸収はそれと垂直な方向の UV 吸収に比較し、大きくなっており、これはポリシランが基板の引き上げ方向に並んでいることを示している。ベンゼン環に起因する吸収はこれと逆であり主鎖から垂直に突き出ている。さらに蛍光発光の偏光解消度に関する詳細な実験からポリシランが液晶なみによく並んでいることが確認できた^{21),22)}。

しかしすべてのポリシランが上述したように配向するわけではない。表 1 にはポリシランの配向度をまとめて示す。LB 法で配向するためには水酸基が必須ではなく、エーテル基も有効なことがわかった。また、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 3 個以上の炭素を持ったアルキル基が必要であった。分子量は配向度にあまり影響しない。ポリマを LB 法で配向させる場合、主鎖の剛直さが必要であると報告されている^{18),19)}。ポリジヘキシルポリシランのような長いアルキル基が置換したポリシランはポリメチルメタクリレートのような炭素系ポリマーよりも主鎖が溶液中で伸びていることが光散乱実験によって確認されている²³⁾。ポリシランに置換する疎水性の炭素鎖が短い場合、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。このほか、Embs らや関らは独自にそれぞれポリジフェニルシランやアンモニウム塩を持ったポリシランを使って LB 薄膜を作製し興味ある報告をしてい

表 1 ポリシラン構造と配向性の関係

略号	R ⁷	R ⁸	分子量 ($\times 10^{-3}$)	配向度 (1)
A4-4	$-(CH_2)_4OH$	$-(CH_2)_3CH_3$	210	1.75
A6-6	$-(CH_2)_6OH$	$-(CH_2)_5CH_3$	420	2.08
E-2	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	ethyl		1.04
E-3	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	propyl	900	2.90
E-4	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	butyl		2.24
E-6	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	hexyl	980	1.81
E-8	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	Octyl		2.10
E-E	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$	$-(CH_2)_5O-C_2H_5$		2.86
P-1		methyl	10	1.00
P-4		butyl	320	3.45
	5.4	1.00
P2-1		$-CH(CH_3)CH_2-$ methyl	110	1.00

(1) 基板引き上げ方向の UV 吸収 / 引き上げと垂直方向の UV 吸収

る^{8),24)}。

4. ポリシラン薄膜の特性

Embs 等は配向ポリシラン主鎖の 3 次非線形光学定数が配向方向に大きくなり 4×10^{-12} esu になることを報告している²⁴⁾。一方、著者らはヒドロキシフェニル基を持つポリシラン (P-4) の主鎖配向方向の 3 次非線形光学定数が 2.8×10^{-11} esu となり、配向と垂直な方向に比較し約 5 倍になることを確認している。

配向している主鎖方向にポリシランの $\sigma-\sigma^*$ 遷移に相当する偏光 (350 nm) で励起すると、配向を反映した主鎖方向に大きな偏光成分を持つ発光が観測できる。配向と垂直な偏光で励起しても、また、280 nm の偏光で励起しても同じ結果が得られた。このことは、励起されたエネルギーが主鎖内を移動し、主鎖が延伸されたエネルギーの低い順位から発光していることを示唆している²²⁾。

M. Sawodny らはポリシランの LB 薄膜に UV 光を照射、ポリシランがアブレーションする現象を表面プラズモンを使って観測している。ポリシラン薄膜が金属に接する所では、励起されたエネルギーが金属に移動するため、アブレーション速度は遅いが 10 層ほどの有機 LB 薄膜を絶縁層として金属とポリシラン薄膜の間にはさむと、エネルギー移動がなくなるために

エッチング速度が大きくなることが報告されている²⁵⁾。

そのほか、最近になり、配向ポリシラン主鎖に沿ってチルトしながら液晶が配向する現象が観測されている²¹⁾。

5. 機能性ポリシランのその他の展開

水酸基を持つポリシランは酸クロライドや酸無水物と非常に温和な条件で反応するため、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合を通してカルボン酸、メタクリル基に代表される種々の官能基を導入することが可能である^{13),14)}。このアクリル基をもったポリシランも同様に LB 法で配向させることができる。このことは、いろいろな機能性基を持つポリシランを配向させた膜が LB 法で作製できることを示唆しており、機能性基とポリシランの配向を利用した新しい機能性膜への発展が期待できる。

6. 今後の展望

機能性基を持ったポリシランという新しい研究分野が形成されつつある。著者等は 1985 年頃から機能性基として最も単純であり基礎的な知見を与えてくれる水酸基を持つ高分子量ポリシランを目指して研究を始めた。機能性を持ったポリシランとしてアミンを持ったポリシランやクロロメチル基、フッ素、など種々の機能性基を結合させたポリシランが発表され始めている。一つの応用分野として例えば分子レベルで薄膜を構築できるようになり、分子レベルでの現象解明が可能となった。LB 膜に関しては、Embs や関らが独走的な研究を進めている。

有機炭素系のポリマーがいろいろな機能性基をポリマーに導入して大きく発展してきたように、ポリシランにも機能性基を導入することにより、さらに大きな飛躍が期待できる。1980 年代に初めて合成された溶剤に可溶のポリシランがポリシラン研究に関する第一次のイノベーションを起こしたとすれば、種々の機能性を持ったポリシランは第二次のイノベーションを起こすに違いない。金属ナトリウムを使わない新しいタイプの重合法に関する研究と相まって、さらに多くの機能性基を持ったポリシランが合成されるであろう。今後、機能性基と配向性を組み合わせることにより、これまでのポリシランでは考えられなかったような分野の開拓が進み、研究分野、応用分野が飛躍的に広がることを期待したい。

謝辞：ここで述べた研究成果の一部は Wisconsin 大学の R. West 教授との共同研究であり、その結果を含めた。

文 献

- 1) R. West: The Chemistry of Organic Silicon Compounds Edited by S. Patai and Z. Rappoport, John Wiley & Sons Ltd, (1989) p.1207
- 2) R.D. Miller: *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989)
- 3) 三治敬信, 坂本健吉, 桜井英樹: 無機高分子研究討論会, **26**, 2645 (1991)
- 4) I. Kminek, E. Brynda, W. Schnabel: *Eur. Polym. J.*, **27**, 1073 (1991)
- 5) S.H. Yi, N. Maeda, T. Suzuki and H. Sato: *Polymer J.*, **24**, 865 (1992)
- 6) R.D. Miller, R. Sooriyakumaran: *Macromolecules*, **21**, 3120 (1988)
- 7) C.H. Yuan, R. West: *Macromolecules*, **26**, 2645 (1993)
- 8) T. Seki, T. Tamaki, K. Ueno: *Macromolecules*, **25**, 3825 (1992)
- 9) H. Stuger, R. West: *Macromolecules*, **18**, 2349 (1985)
- 10) M. Fujino, T. Hisaki, M. Fujiki, N. Matsumoto: *Macromolecules*, **25**, 1079 (1992)
- 11) K. Matyjaszewski, Y.L. Chen, H.K. Kim: Inorganic and Organometallic Polymers, ACS Symposium Series, 360, 78 (1988)
- 12) 吉田 勝, 坂本健吉, 桜井英樹: 日本化学会, 予稿集, **65**, 487 (1993)
- 13) R. Horiguchi, Y. Onishi, S. Hayase: *Macromolecules*, **21**, 304 (1988)
- 14) S. Hayase, R. Horiguchi, Y. Onishi: *Macromolecules*, **21**, 304 (1989)
- 15) Y. Nakano, S. Murai, R. Kani, S. Hayase: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press.
- 16) V.R. McCrary, F. Sette, C.T. Chen, A.J. Lovinger, M.B. Robin, J. Stohr, J.M. Zeigler: *J. Chem. Phys.*, **88**, 5925 (1988)
- 17) H. Tachibana, Y. Kawabata, A. Yamaguchi, Y. Moritomo, S. Koshihara, Y. Tokura: *Physical Review B*, **45**, 8752 (1992)
- 18) Y. Nishikata, Y. Morikawa, Y. Takiguchi, M. Kanemoto, M. Kakimoto, Y. Imai: *J. Appl. Phys.*, **27**, L1163 (1988)
- 19) G. Duda, A.J. Schouten, T. Arndt, G. Lieser, G.F. Schmidt, C. Bubeck, G. Wegner: *Thin Solid Films*, **195**, 221 (1988)
- 20) R.D. Good, R.R. Stromberg, R.L. Patrick: *Technique of Surface and Colloid Chemistry and Physics*, Vol.11, Marcel Dekker? New York, (1972)
- 21) R. Kani, H. Yoshida, Y. Nakano, S. Murai, Y. Mori, Y. Kawata: *Langmuir*, in press.
- 22) H. Yoshida, R. Kani, S. Hayase, K. Horie: *J. Phys. Chem.*, **97**, 5370 (1993)
- 23) P.M. Cotts, R.D. Miller, P.T. Trefonas, R. West, G. N. Fickes: *Macromolecules*, **26**, 2520 (1987)
- 24) F.W. Embs, G. Wegner, D. Neher, P. Albouy, R.D. Miller, C.G. Willson, W. Schrepp: *Macromolecules*, **24**, 5068 (1991)
- 25) M. Sawodny, F. Embs, R.D. Miller, F. Aussenegg, J. Stumpe, G. Wegner, W. Knoll: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **46**, 235 (1991)