解説

色材, 72 [9], 556-564 (1999)

次世代のポリシロキサンとそのコーティング薄膜材料への応用

阿部芳首*・郡司天博*

1. はじめに

およそ物質の三態のうち気体と液体を除く固体を材料として応用するとすればその形態はバルク体、粉体、繊維、膜であり、物質のもっとも高い性能と機能を保持しながらそれぞれの用途に適応した形態に成形加工されてはじめてその材料としての本来の特性が発揮できる。膜は、構造材料としてよりもむしろ機能材料としての用途に適しており、最近では特に次世代の高性能・高機能材料としての応用が期待されている。例えば、保護（耐摩耗、耐熱、耐候、耐食）、光（透過、反射、遮蔽、フォトクロミズム、導波路、非線形素子、表示、記録）、電気・電子（透明導電体、強誘電体、イオン電導体、高温超伝導体）、分離膜（気体、液体）、気体バリアー機能膜としての応用であり、期待される分野も極めて広い^{1,2)}。膜の性能と機能を十分に引き出すためには、マイクロやサブマイクロあるいはナノサイズにとどまらず分子・原子レベルで膜の構造を制御する技術が要求される。膜の構造と性能・機能はその前駆物質の構造とも密接に関連しており、次世代の膜材料合成にははたがってその精密な設計技術が開発されねばならないことはいうまでもない。前駆物質が合成できれば、現在用いられている物理的手法（PVD、スパッタリング、イオンプレーティングなど）や化学的手法（ディップ、スピン、スプレー、ラミネーション、プリンティング、MOCVD/CVDあるいは泳動電着法など）により製膜できる。これら製膜法や膜形成機構および様々な組成か

ら成る膜の調製法に関しては成書があるので参考にされたい^{3~10)}。一方、上述のような膜を調製するには前駆物質を合成する高度な技術が必要であり、本解説でもここに焦点を置くことになる。対象としては幅広い分子設計と高い潜在性および有機から無機への変換も容易な含ケイ素高分子に焦点を絞る、ここでは高分子合成法およびゾル・ゲル法で合成されるポリシロキサンやポリシルセスキオキサンおよびそれから誘導される有機-無機ハイブリッドの高性能膜材料への応用について解説する。

2. コーティング法、装置、膜厚

まず、製膜の操作、装置、コーティング溶液としての要件および膜厚などについて簡単に述べておく。製膜は上述のような物理的方法に比べ化学的方法が経済的かつ簡便であり、そのなかでも特に汎用性と他の方法に優

〔氏名〕 あべ よしもと
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科 教授
〔趣味〕 スポーツ(野球, 水泳, スキー), 釣り, 旅行
〔経歴〕 1969 年東京理科大学大学院博士課程単位取得退学, 同年理工学部工業化学科助手, 講師, 助教授を経て 1989 年現職に至る。その間 1976~1977 年フロリダ大学在外研究員

〔氏名〕 ぐんじ たかひろ
〔現職〕 東京理科大学理工学部工業化学科 講師
〔趣味〕 ドライブ, スキー, 旅行, 温泉
〔経歴〕 1992 年東京理科大学大学院理工学研究科工業化学専攻博士課程修了, 同年米国ウィスコンシン大学博士研究員。1993 年東京理科大学理工学部工業化学科助手。1998 年現職に至る。

平成 11. 5. 11 受理
Polysiloxanes and Their Application to Coating Thin Films in the Coming Generation
Yoshimoto ABE and Takahiro GUNJI
* 東京理科大学理工学部工業化学科
千葉県野田市山崎 2641 (〒278-8510)

Fig. 1 Device for dip-coating (a) and spin-coating (b).

る (a) ディップコーティングと (b) スピンコーティングについて示しておく。次のような特徴が実験室および工業規模でのこれらコーティングプロセスに適している所以である。

- 1) 操作が容易である。
- 2) 膜厚が調整しやすい。
- 3) 前駆物質の溶液または懸濁液が用いられる。
- 4) 高分子, ガラス, セラミックス, 金属などの各種基板に適用できる。
- 5) 大容量, 大面積の基板に適用できる。

コーティングによく用いられる装置をそれぞれ模式的に図-1に示した。ディップコーティング (a) は, 各種基板を前駆物質の溶液に浸し, これを一定速度で引き上げる操作により行われる。一方, スピンコーティング (b) は, 回転する円盤上にとりつけた基板に前駆物質の溶液を滴下する操作により行われる。したがって, 低分子あるいは高分子いずれであれ a) 溶媒に溶解し, b) 適切な溶液粘度と c) 基板に対する相互作用を有し, d) 所望の組成と膜構造になることが前駆物質の具備すべき要件になる。このときの膜厚 (t) はディップコーティングおよびスピンコーティングそれぞれに対し 1)¹¹⁾および 2)¹²⁾式で与えられる。すなわち, 前駆物質から所定粘度 (η) の溶液を調製し, これを用いてそれぞれの方法でコーティングすれば, 引き上げ速度 (v) または回転速度 (ω) により基板上に膜 (前駆体膜) が形成され, これを所定温度で硬化することにより, 所定の膜厚を有するコーティング膜が形成される。さらに厚膜が必要ならば, 膜の均質性を損なわない範囲で, この

操作を繰り返すか溶液粘度を上げることにより所望の膜が調製できる。

$$t = j \xi \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)^{0.84} \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{0.5} \quad 1)$$

$$t = \frac{k c \beta [\eta]}{\omega \alpha} \quad 2)$$

3. ポリシロキサン, PSQ, ハイブリッド

ポリシロキサンといえば一般に 3) 式のポリジメチルシロキサンに代表される含ケイ素高分子としてよく知られている。これに対し, 一般式 4) で示されるポリシルセスキオキサン (PSQ)¹³⁾ やさらにこれから誘導されるハイブリッド (有機・無機ハイブリッド) が学術的ならびに材料への応用の観点から注目されていることをまず述べておきたい。

ポリシロキサンが化学的, 物理的および電気的特性に優れ, 現在では汎用および特殊材料としてきわめて広範囲な分野に応用されていることは周知の通りである。その特性の一つに分子間力の低いことが挙げられるが, これは反面繊維や膜形成能に劣ることを意味し, したがってそれが機能形態を備えた材料としてのポリシロキサンに対する用途開発の制約になっている。それを解決するキーマテリアル, すなわち分子間力を有するポリシロキサンの有力な候補として炭素およびケイ素官能性ポリシロキサンや PSQ あるいはハイブリッドを挙げることができる。

Fig. 2 PSQs formed by the hydrolysis of trifunctional silanes.

3) 式のポリシロキサンは2官能性のジメチルジクロシラン Me_2SiCl_2 の加水分解重縮合（実際にはオクタメチルシクロテトラシロキサン $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$: D_4 の開環重合）により合成されている。一方、3官能性のケイ素官能性シラン RSiX_3 (X=Cl, OR, NR_2 , OCOCH_3 , NCO など) を加水分解すると、通常溶媒に不溶な架橋重合体のポリシロキサゲルが生じる。しかし、反応方法と条件によっては、ゲルではなく図-2 に示すような構造の PSQ が混合物として生成する¹⁴⁾。生成物はカゴ型構造体 1 (cube) やそれが開環した不規則な分岐構造 (irregular ladder) をしたポリシロキサン 2 および 3 であり、方法、条件、置換基 R によっては 1 ~ 3 だけでなく梯子型構造 (ladder structure) の 4 を得ることもできる。いずれも有機溶媒に溶解し、熱安定性が高いものが多い。置換基 R=phenyl の PSQ 4 は、梯子型構造のポリシロキサンとしては初めての合成例であり、その構造と耐熱性ゆえに工業的な利用も期待され当時注目されたが^{15, 16)}、合成が困難であるために実用には到らなかった。現在でも完全 ladder 構造体がどのような性質を持つか、そして他の置換基を持つその簡便な合成法があるかなどについては学術的に興味がある^{17, 18)}。種々の炭素官能基 R をもつ Cubes 1 は、ケイ素含量が多く剛直なナノコアを構造単位とするポリマーハイブリッド合成のよい前駆体になるので、研究対象として注目されている。

有機・無機ハイブリッドはその潜在的な可能性から特に最近注目されている分野であり、なかでも含ケイ素ハイブリッドはナノコンポジットと並び研究、とくに材料としての応用面からターゲット物質とされている。特に

コーティングや添加剤としての広い用途が期待される物質であることは間違いない。詳細は文献を参照されたい^{14, 19 ~ 23)}。

4. 曳糸および造膜性を有するポリシロキサンの設計

上述の PSQ および有機・無機ハイブリッドに加えて他の報告例を参照すれば、曳糸および造膜性を示すポリシロキサン設計の指針が得られるはずである。

図-3 の一般式で示すポリシロキサンは側鎖に種々の炭素官能基をもっており、コーティング膜だけでなく柔軟な独立膜を形成する。これらはその性能および機能により、保護膜、電解質膜、Redox 膜、フォトクロミックやフォトレジスト膜としての可能性がある^{24 ~ 28)}。

一方、5) 式のテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) やメチルトリメトキシシラン $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ のゾル・ゲル反応により生じるゾルは曳糸および造膜性を示し、それからは実際にシリカ繊維^{29 ~ 31)} やシリカ薄膜^{32, 33)} が調製できる。ゾルが容易に自己縮合するのでこれを繊維や薄膜調製プロセスの前駆体とするためには安定化を計らねばならないが、ゾルがケイ素官能基としてシラノール基やアルコキシ基をもつポリシロキサン（恐らく分岐した鎖状構造と考えられている）であり、これら官能基の分子間相互作用により曳糸性や造膜性が発現することは明らかである。

5) 式では、TEOS の加水分解重縮合でゾルとしてポリアルコキシシロキサンを調製しているが、これは、その逆反応ともいえる 6) 式に示すケイ酸（重合ケイ酸 : SA）のアルコール類によるエステル化でも得られ

Fig. 3 Polysiloxanes with functional groups on a side chain.

る^{34, 35)}。それはゾルとしてではなく、エステル化度 (DE: アルコキシ基 (OR) とシラノール基 (SiOH) の相対比 OR/SiOH) により比較的縮合に安定な溶解性のある粉末固体のポリアルコキシシロキサンとして単離でき、DE により良い曳糸性を示し、シリカ繊維も調製できる^{36, 37)}。このポリアルコキシシロキサンの曳糸性発現原理も TEOS や $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ から調製されるゾルのそれと同じである。上述の反応式でアルコールの代わりにトリメチルクロロシランなどを用いても曳糸性を示す部分シリル化ポリシロキサンが得られる^{38~40)}。

以上の結果から推測されるように、ポリシロキサンの側鎖として炭素あるいはケイ素官能基を導入することにより、分子間力を賦与し曳糸性を発現させるだけでなく、官能基と基板との相互作用により薄膜に接着能も賦与することができる。実際に、ケイ素官能基で側鎖を化

学修飾したポリシロキサンが優れたコーティング特性を有する例を次に示す。

5. PSQ 薄膜とそのキャラクタリゼーション

ここでは次に述べる次世代電子材料への応用との関連でポリシロキサン, PSQ を紹介する。すでに、言及した薄膜の物性と前駆体の構造の関係を確認するために、まず前駆体 PSQ の合成法と構造から先に示しておく。

$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ のゾル・ゲル反応で生じるポリシロキサンは単離されたものではなく溶液のゾルとして取り扱われることは先に述べた。最近、7) 式で $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ に対し所定の水, 触媒 (HCl), 溶媒のモル比を制御し加水分解重縮合反応を行えば、縮合安定性および造膜性をもつ高分子量体の PSQ が合成でき、これからはコーティング膜だけでなく柔軟性と強度のある独立膜が調製できることが分かってきた^{41~44)}。この PSQ の分子量, シロキサンの構造単位, 独立膜の機械的強度を表-1 および表-2 に示した (R=Me(PMS), Vinyl(PVS))。PSQ の縮合安定性とそれから得られる膜の強度は構造単位に依存している。すなわち, PSQ の縮合安定性は反応モル比と時間により決まる T^2 と T^3 単位の組成比に加えて T^2 に結合するシラノール基とメトキシ基の比に依存し, 膜の強度 (柔軟性) は構造単位 $\text{T}^2(x)$ と $\text{T}^3(y)$ の相対比 (シロキサン鎖の縮合度: $\text{DC}(\text{T}^3/(\text{T}^2 + \text{T}^3))\%$) に依存する ($\text{DC} > 80\%$ では主鎖が剛直なため脆い膜, $\text{DC} 70 \sim 80\%$ では柔軟な膜が得られる)。

このようにして合成された分子量の異なる PSQ

Table 1 Hydrolytic polycondensation of MTS and VTS^{a)}.

	$r^b)$	Spinnability(cm)		GPC ^{c)}		Ratio of siloxane units ^{d)} (%)			Viscosity ^{e)} (cP) at 25°C
		70°C	R.T.	$\text{Mw} \times 10^{-3}$	Mw/Mn	T^1	T^2	T^3	
PMS	1.10	0	0	5.5	1.8	12	41	47	0.75
	1.23	0	5	21.0	6.0	9	37	54	0.92
	1.30	200	300	55.0	20.0	7	35	58	1.30
PVS	1.30	0	2	2.6	1.8	1	34	65	0.62
	1.40	5	15	4.2	2.4	0	30	70	1.03
	1.60	200	300	21.0	7.9	0	25	75	1.38

a) Molar ratio : HCl/MTS or $\text{VTS}=0.105$, $\text{MeOH}:14\text{ml}$, React. temp.: 70°C , React. time : 3h, Stirring rate : 150 rpm, N_2 flow rate : 360 ml/min.

b) $r=\text{H}_2\text{O}/\text{MTS}$ or VTS .

c) Based on polystyrene.

d) $\text{T}^1:\text{RSi}(\text{OSi}\equiv)(\text{OMe})_2$, $\text{T}^2:\text{RSi}(\text{OSi}\equiv)_2(\text{OMe})$, $\text{T}^3:\text{RSi}(\text{OSi}\equiv)_3$.

e) A 20 wt% acetone-methanol (v/v=1) soln.

Table 2 Tensile strength of gel films^{a) b)}.

PSQ	T ³ % of gel film	Tensile strength (MPa)	Elongation (mm)	Young's modulus (MPa)
PMS	70	23.0	1.28	820
	72	25.4	1.06	870
	79	26.8	1.01	900
PVS	70	12.7	0.81	410
	74	13.0	0.82	410
	80	17.2	0.87	430

a) Film formation condition : Cured at 80°C for 3 weeks.

b) State of a test sample : Thickness, 0.08 mm ; length 2 cm ; width, 2 mm.

Fig. 4 Film thickness of polysilsesquioxane coating films measured by surface shape gauge.

Substrate: Si wafer, Winding speed: 80 mm/min, Heating time: At 100°C for 12h after drying at 80°C for 24h.

(PMS, PVS) をアセトン-メタノール (v/v=1) の 20wt% 溶液とし、これで各種基板をディップコーティングした後、時間を変えて加熱することによりコーティング膜が調製される。図-4 には膜厚とディップ回数の

関係を示してある。約 0.2~0.9μm 程度のコーティング膜が形成される。この結果はまた、膜厚が分子量および分子間力に依存することをも示している（同じディップ回数でも PMS では分子量が高いと膜厚が大きく、これに比べて分子量の低い PVS で膜厚が大きいのは表に示されるように T³が大きく分子間力がそれに伴って大きいことによる）。ディップ回数によらず膜は均質であり、加熱により均質化（再融解による）される。500 nm での透過率は 98% 以上であり極めて透明性が高い。屈折率は 1.42~1.44 の範囲にある。

この膜の付着力を JIS K5400 にしたがって評価し、その結果が表-3 および表-4 に示されている（数値が高いほど付着力は大きく、最高値 10）。付着力は、加熱時間、分子量、構造単位 T³、基板の極性と結晶化度に依存することが分かる。すなわち、分子量と T³に伴う分子間力の増大するほど、これにケイ素官能基（シラノール基）と基板との化学結合の形成があるほど付着力は高い。したがって無機基板とは PSQ のシラノール基がその表面官能基（水酸基）とメタロキサン結合を形成し、

Table 3 Adhesive strength of PMS coating films^{a) b)}.

Mw (Molar ratio of H ₂ O/MTS)	5500 (1.10)				21000 (1.23)				55000 (1.30)			
Heating time ^{c)} (h)	0	3	6	12	0	3	6	12	0	3	6	12
PC	2	6	6	6	4	8	8	8	6	8	8	8
PET	4	6	8	8	8	10	10	10	10	10	10	10
6-Nylon	6	8	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Aluminum	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SUS304	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Soda-lime glass	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

a) Coating conditions : The number of dipping : 1 time, winding speed : 80 mm/min.

b) No adhesions for PP and HDPE.

c) At 100°C after drying at 80°C for 24h

Table 4 Adhesive strength of PVS coating films^{a) b) c)}.

Mw (Molar ratio of H ₂ O/VTS)	2600 (1.30)				4200 (1.40)				21000 (1.60)			
Heating time ^{d)} (h)	0	3	6	12	0	3	6	12	0	3	6	12
PC	—	—	2	10	0	2	10	10	8	8	10	10
PET	—	—	2	8	2	4	10	8	8	10	10	8
6-Nylon	—	—	2	10	2	4	10	10	10	10	10	10
Aluminum	8	8	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10
SUS304	8	10	10	10	8	10	10	10	10	10	10	10
Soda-lime glass	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

a) Coating conditions : The number of dipping : 1 time, Winding speed : 80 mm/min.

b) — : Incomplete coating film.

c) No adhesions for PP and HDPE.

d) At 100°C after drying at 80°C for 24h

Fig. 5 Heating time dependence of mounting studs for coating adherence tests.

Substrate : Soda-lime glass, Winding speed : 80 mm/min, Number of dipping : 1 time, Heating time: At 100°C after drying at 80°C for 24h.

強固な膜が形成される。有機基板に対する付着力は、その極性官能基と PSQ との極性ファンデアワールス相互作用を示唆し、ポリカーボネート、ポリエステル、ナイロンの順に付着強度が増す傾向を示している（ポリプロピレンや高密度ポリエチレンには付着しない）。もちろん、表-3 および表-4 の結果は付着力が分子量と加熱時間に依存していることも示している。

この評価結果は定性的なもので、セバスチャン法により付着力をより定量的に評価した結果が図-5 である。付着力は、PMS と PVS の分子量により 55~80kg/cm² (80°C 硬化) の範囲にあり、この場合も分子量の大きな PMS で、またこれよりも分子間力の大きな PVS で

Fig. 6 Mounting studs for coating adherence tests pyrolyzed at various temperatures.

Substrate:Si wafer, Winding speed:80 mm/min, Number of dipping : 3 times, Heating condition : At 5°C/min under N₂ flow and held for 1h.

付着力が高く、これは表-3 および表-4 の傾向と一致する。

薄膜の重要な特性として高分子膜では達成できない硬度和耐熱性がある。分子量が 55000 と 22000 の PMS と PVS それぞれを 100°C で 24 時間加熱した膜の硬度は、いずれも 9 H である⁴⁵⁾。一方、図-6 の加熱時における膜の付着力測定結果から明らかにように、500°C 以上でも強度が保たれており、極めて熱安定性が高いことを示している⁴⁶⁾。

6. 次世代電子材料への応用

はじめに述べたように膜は、保護だけでなく光、分

離、気体バリアー、電気・電子などへの機能膜として応用できる。ここでは次世代材料のターゲットの一つとして高密度集積回路用層間絶縁膜、とくに低誘電絶縁膜としての PSQ をはじめとする含ケイ素高分子が注目されているので、紹介する。

集積回路用絶縁膜として現在までに期待されているあるいはいたというべきかもしれない誘電率 (k) の目標値は $k=2.5$ であり、経時変化 (水のアップテイクや化学的劣化) に安定で信頼度の高い絶縁膜でこの値を達成しているもの、したがってその前駆体で構造が明確なコーティング剤は研究開発段階にある。このような材料の設計は、上述したコーティング剤が具備すべき要件にさらに低誘電特性を賦与せねばならず、2000 年には現在をはるかに越えた集積度が必要になることは間違いなく、それに対応する誘電率は $k=2.0$ 以下であることが想定される。このような次世代型絶縁膜材料の設計は、前駆体合成だけではまず不可能であり、それを薄膜としたときの 3 次元の膜構造の制御がこの材料設計のキープロセスになるはずである。恐らく $k=3.0\sim 2.5$ 程度の前駆体の合成、その薄膜化、高度な膜構造の制御技術が無ければこの材料開発はできない。低分子や高分子の合成が通常 1 次元で行われ、2 次元の分子設計でも困難な場合が多く、3 次元の分子あるいは集合体の精密構造設計においては極めて高度な技術が必要であることはいうまでもない。このような技術を駆使し、ナノレベルの“均質な空隙”を構造内に構築できれば、層間絶縁膜に所期の性能を賦与できるとするのが、現在最も可能性の高いアプローチとされている。

したがって課題は二つあり、一つは所期の k 値をもつ前駆体の合成であり、今一つはこれで製膜したときにいかに所望の 3 次元構造を構築する (空隙を導入する) かである。これらについて最近実用化されているものを含め、ターゲットになっている前駆体 (コーティング剤) の含ケイ素高分子とそれらを用いた空隙を有する膜の設計法を報告例を基に簡単に示し、この領域への将来展望にしたい。

ジクロロシランのピリジン付加体 $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{Py}$ を

アンモノリシス (8) 式) して得られるポリシラザンは曳糸性を示し、コーティングすればポリシラザン膜が形成される。これを加水分解を伴う熱処理するとポリシラザン膜の骨格構造を形成するシラザン結合 ($-\text{SiNHHSi}-$) のかなりの部分がシロキサン結合 ($-\text{SiOSi}-$) に変換され、ポリシロキサザン膜が調製される。この反応で体積増加に伴い膜構造内に空隙が形成され、その結果低誘電率 $k=1.6$ が得られていると推測される⁴⁷⁾。

前出の 7) 式や 10), 11) 式などのゾル・ゲル反応で得られるポリシロキサンをコーティング剤に用いるコーティングを SOG プロセス (spin-on-glass) と呼び、試剤も SOG と通称する。9) 式ではこの SOG の Siloxanes とシリカゾルの混合系に有機物を添加した後に、コーティング膜を形成させる。基質成分が明らかにされていないので詳細は不明であるが、有機物は空隙形成剤 (porogen) として作用しシリカは空隙支持体として働くものと推察され、このような系から成る膜構造で $k=2.0\sim 2.2$ である⁴⁸⁾。

上記二者はともに実用化されている SOG であり、簡便なゾル・ゲル反応により調製され、コーティングの熱処理過程で再融解 (リフロー: reflow) するので膜が平坦化されることが特徴である。特に空隙形成を意図していず (恐らくはケイ素に結合するシラノール基やアルコキシ基の脱離が一部細孔形成にあずかっていると推測される) しかも SOG 単独系としては低誘電率 $k=2.8$ であり、現在のニーズには適応している^{49, 50)}。

空隙形成能をもたせるために、11) 式では置換基として熱分解性基 ($\text{R} = \text{fluoro alkyl}$, sterically bulky alkyl) を導入した SOG 系共重合体を調製し、これからは $k=2.3$ の膜が形成されている⁵¹⁾。

現在までに、構造に対するキャラクタリゼーションと制御がおこなわれている SOG コーティング剤および絶縁膜として比較的具体的評価が行われているのは、7) 式の PSQ であろう。構造によりコーティング性能が異なることは示したが、これからは $k=2.5$ の膜が形成されている。これは、7) 式の x 成分の置換基 X の脱離による空隙形成が起因していると推測され、誘電率の組成 (分子構造) 依存性の検討が必要と思われる⁵²⁾。この系に空隙形成剤 (porogen: この場合は高分子デンドリマー) を添加した混合系からは $k=1.9\sim 1.7$ の空隙のある膜が形成されている⁵³⁾。

ナノポアが均質に存在する膜を分子構造レベルで構築するとすれば、恐らく単なる混合系では多くの困難を伴

- Y. Yoko : *ibid.*, **100**, 142, 195, 226 (1988).
- 31) S. Sakka and Y. Yoko : *ibid.*, **147 & 148**, 394 (1992).
- 32) C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley : *J. Non-Crystal. Solids*, **147 & 148**, 424 (1992).
- 33) Y. Katayama, E. Endo, and T. Kawaguchi : *ibid.*, **147 & 148** (1992).
- 34) Y. Abe and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 205 (1982).
- 35) Y. Abe and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 41 (1983).
- 36) Y. Abe, T. Sekiguchi and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 761 (1984).
- 37) Y. Abe, N. Shintani, and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3759 (1984).
- 38) Y. Abe, N. Shintani, T. Magome and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **23**, 497 (1985).
- 39) Y. Abe, A. Kaijou, N. Shintani, Y. Nagao and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1671 (1987).
- 40) Y. Abe, A. Kaijou, Y. Nagao and T. Misono : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 419 (1988).
- 41) Y. Abe, T. Namiki, K. Tsuchida, Y. Nagao and T. Misono : *J. Non-Crystal. Solids*, **147 & 148**, 47 (1992).
- 42) Y. Abe, K. Taguchi, H. Hatano, T. Gunji, Y. Nagao, and T. Misono : *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **2**, 131 (1994).
- 43) Y. Abe, H. Hatano, T. Gunji : *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 751 (1995).
- 44) N. Takamura, T. Gunji, H. Hatano, and Y. Abe : *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **33**, 751 (1999).
- 45) 阿部芳首, 高村徳宏, 加賀山圭子, 郡司天博 : 電子情報通信学会技術研究報告. OME97-4, 19 (1997).
- 46) Y. Abe, K. Kagayama, N. Takamura, T. Gunji, T. Yoshihara, and N. Takahashi : *J. Non-Crystal. Solids*, will be in press.
- 47) T. Aoki and Y. Shimizu : Abstracts of 1999 MRS spring meeting, Symposium O1.8, p. 237.
- 48) R. Muraguchi, M. Egami, H. Arao, A. Tounai, A. Nakashima, and M. Komatsu : Abstracts of 1999 MRS spring meeting, Symposium O2.5, p. 238.
- 49) 古澤健志, 本間喜夫, 島村泰夫, 森嶋浩之, 山本靖浩, 佐藤任延 : 電子情報通信学会論文誌, C-II, J7 8-C-II, 193 (1995).
- 50) 前田和夫 : 電子材料, p. 22, 1998年3月
- 51) N. Yamada and T. Takahashi : Abstracts of 1999 MRS spring meeting, Symposium O6.4, p.246.
- 52) Y. Abe, K. Kagayama, N. Takamura, and T. Gunji : Abstracts of 1999 MRS spring meeting, Symposium O, proceeding, submitted.
- 53) R. D. Miller, K. R. Carter, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, D. Y. Yoon, W. Volksen, J. Remenar, M. Trollsas, and C. Nguyen: Abstracts of 1999 MRS spring meeting, Symposium O1.2, p.236.