

Title	Electronic Properties and Reaction Mechanisms of Polysilanes
Author(s)	関, 修平
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1810
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	関 修 平
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 6 4 1 0 号
学位授与年月日	平成 13 年 4 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Electronic Properties and Reaction Mechanisms of Polysilanes (ケイ素骨格高分子の電子物性と反応機構に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一
	(副査) 教授 城田 靖彦 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 足立 吟也 教授 平尾 俊一 教授 新原 皓一 教授 町田 憲一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ケイ素骨格を有する高分子であるポリシランについて、材料物性を支配する主鎖骨格の共役系： σ 共役系の電子構造に着目し、骨格の構造と電子構造の相関関係を明らかにすることにより、ケイ素のみによって構成された 1 次元骨格が持つ光・電子物性上の潜在能力の評価を目的としている。また、光や放射線等によって引き起こされる反応を明らかにし、これらの高分子反応によってもたらされる高分子改質と高機能化を目的として行った一連の研究をまとめたものである。

第 1 章ではこれまで行われてきた、ポリシラン主鎖の「 σ 共役系」形成についての理論的・実験的なアプローチの総括を行っている。例えば、ポリシランの最安定 1 次構造はシリコン単結晶の局所構造によく一致し、結晶シリコンやアモルファスシリコンに代表されるシリコン系材料の類似物質として扱われ、ポリシラン σ 共役系の電子構造は、これらの材料と同様に電子バンド描像によって合理的に説明されるが、他の高次元シリコン材料と異なり、有機ポリシランは炭素系高分子と同様に化学的な方法で合成されるため、その主鎖骨格構造と共役系の電子構造が密接な相関関係にあると予測されることが指摘されている。

第 2 章では、幾何学的に 3 次元シリコン材料と 1 次元直鎖ポリシランの間となる骨格次元性を有する分岐導入及びネットワークポリシランの合成を行った。

第 3 章では、これら高分子に対し、ポリシランの高分子反応において、重要な役割を担う主鎖上中性ラジカル（シリルラジカル）の挙動を、EPR 法を用いて詳細に検討している。骨格に分岐部位を有するポリシランでは、形成されたシリルラジカルが極めて安定に存在し、有機置換基の乖離反応を促進することを明らかにしている。次に同様の高分子に対し、電子線パルスラジオリシス法による過渡吸収スペクトル測定の実用を行い、主鎖上の σ 共役系電子構造についての知見を得た結果、主鎖上の過剰電子・正孔は、ポリシラン主鎖の 1 次元電子バンドの荷電子-伝導バンド間に、新たなエネルギー準位を形成し、これに伴って近紫外及び赤外に過渡吸収帯を示す。この準位形成は主鎖上の過剰電子と骨格格子の相互作用、いわゆるポーラロン形成モデルによって良く説明され、赤外領域の吸収帯はポーラロン形成エネルギーを反映すると考えられる。さらに各吸収帯の遷移エネルギー及び振動子強度と、分岐構造導入率との間にも相関を見出している。次に正孔移動度の評価により観測された、顕著な正孔移動度の低下について考察している。不規則性固体中の電荷移動モデルにより、これら高分子中の「乱れ」の定量化を行ったところ、各種分光結果を良く反映することを指摘している。これら一連の研究は、ポリシラン骨格中に存在する構造不規則性が、主鎖

σ 電子に対し強い局在効果を与える事を示唆している。一般の重合法では、これら構造不規則性の排除が非常に難しい点を鑑みると、現実のポリシランとケイ素1次元理想鎖系には大きな隔たりが存在していると同時に、理想1次元鎖において実現される電子構造は、まさに半導体量子細線のそれに近いものになることが予想される。

第4章では、ポリシランを光・放射線感応材料として用いた場合に起こる現象について詳細に検討した。 γ 線照射によって形成される化学反応活性種の同定をEPR法を用いて行った結果、固体ポリシラン中では1Si原子にスピン密度が強く局在化したシリルラジカルが極めて安定に存在することが示している。同様の構造を有する炭素中心のラジカル種との比較において極めて高い安定性を示し、以後の放射線による架橋・分解反応において主導的な役割を果たすことが示唆される。次に、光・ γ 線・高エネルギー電子線など低いエネルギー付与密度を有する放射線（低Linear Energy Transfer: LET放射線）から、粒子線のような非常に高いエネルギー付与密度を有する放射線（高LET放射線）まで、入射する放射線の種類（線質）を系統的に変化させ、固体ポリシランの反応挙動を調べる研究を行っている。低LET放射線照射により高い分解性を示すポリシランは、高LET放射線に対し、一転して架橋型高分子となり、この反応転換において、入射する放射線によるエネルギー付与密度の閾値が存在する事が明らかにしている。さらに、これら高分子架橋・分解反応は高分子の固体構造によって強い影響を受け、温度による架橋・分解転換が起こることも示された。一方で、粒子線のような非常に高いエネルギー付与密度を有する放射線を用いた場合、固体ポリシラン中での化学反応は従来の化学反応の概念を打破する、極めて特異な高密度活性種による不均質化学反応場を形成し、高分子のゲル化における新たな理論モデルの構築を行っている。この結果、特別な化学処理を必要とせずに架橋ポリシランを形成できる事を明らかにしている。同時に耐光分解性を有する高ホール輸送材料に転化可能であることを示している。

第5章では、以上の研究を総括し、ポリシラン骨格中に構造不規則な部位が存在すると、 σ 共役系を構成する電子は強い局在効果を受ける事、また脱塩重合法をポリシラン合成法として用いる限り、高分子骨格中に少量の構造不規則性導入は不可避であり、これが実際の電子物性に与える影響の定量的な評価が不可欠であることを示した。一方で、イオンに代表される重粒子線を反応誘起源として用いた場合、高分子鎖間の架橋反応が主導的となり、主鎖構造が著しく変化すると共に、これまでこの材料を光電子材料として応用する場合の重大な欠点となっていた光分解性を抑制することが可能であることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

本論文はケイ素骨格を有する高分子であるポリシランについて、材料物性を支配する主鎖骨格の共役系： σ 共役系の電子構造に着目し、骨格の構造と電子構造の相関関係及び光や放射線等によって引き起こされる反応を明らかにしたものである。

主鎖骨格の結合を形成する σ 電子の高い非局在性によって、ポリシラン及びその関連材料は従来の有機高分子の概念を覆す、非常に興味深い電子物性、例えば光伝導性・非線型光学特性などを示すことが明らかとなってきた。しかしながら、単結合のみによって構成された骨格を持つがゆえに、容易に構造変化を起こし得る事、またそれに付随して主鎖 σ 電子の非局在性が大きく影響を受けることから、骨格の構造と σ 共役系電子構造との相関を明らかにする事が急務であった。かかる背景の下、以下の点で本論文は重要な知見を提供していると考えられる。

- 1) 本研究で用いたポリシランの合成全般にわたる議論について、特に材料応用の観点から分子量制御性の高い合成法を見出した点
- 2) 本研究の一方の核となる、高分子骨格構造と主鎖 σ 共役系の相関性について、電子線パルスラジオリシス法により荷電分子：アニオンラジカル・カチオンラジカルを形成し、これを高速時間分解分光法により追跡することで、骨格上の電子・正孔が枝分かれ部位に局在することを明らかにしている点。さらに、実際の正孔輸送材料としての評価を行った結果、電荷輸送機構を支配している因子を明らかとした点。
- 3) ポリシランを光・放射線感応材料として用いた場合に起こる現象について詳細に検討した。 γ 線照射によって形成される化学反応活性種の同定を行った結果、固体ポリシラン中ではシリルラジカルが極めて安定に存在するこ

とを見出した点。また粒子線のような非常に高いエネルギー付与密度を有する放射線を用いた場合、固体ポリシラン中での化学反応は従来の化学反応の概念を打破する、極めて特異な高密度活性種による不均質化学反応場を形成する事が明らかとなり、この結果、特別な化学処理を必要とせずに架橋ポリシランを形成できる事を示すと同時に、耐光分解性を有する高ホール輸送材料に転化可能であることを明らかとした点。

以上のように、本論文は該当分野の研究において、極めて重要な知見を集約し、特にケイ素骨格高分子の示す様々な物性の予測・反応機構については比類なきものであると考える。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。