



Title	Structural Studies on Highly Oriented Thin Films of Silicon-Based Polymers
Author(s)	谷垣, 宣孝
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110238">https://doi.org/10.11501/3110238</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	谷 垣 宣 孝
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 5 6 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 25 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	Structural Studies on Highly Oriented Thin Films of Silicon - Based Polymers (ケイ素系高分子高配向薄膜の構造研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小林 雅通  (副査) 教 授 寺本 明夫    教 授 森島洋太郎    助教授 田代 孝二

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリシランは主鎖がケイ素のみからなる高分子で、主鎖方向に沿って $\sigma$ 電子が非局在化するため一次元半導体として振る舞う。分子鎖の配列制御は物性・構造の研究において重要な技術である。ケイ素主鎖の本質的な構造・物性を明らかにするため、最も単純な化学構造をもつポリジメチルシラン $-(Si(CH_3)_2)_n-$ に重点を置いた。この物質は不溶不融であるため、構造・物性の研究例が少ない。これを配向させるため、新しいポリシランの配向法であるフリクショントランスファー法を確立し、これによって作製した高配向薄膜の構造を評価した。

ポリジメチルシランの粉末を加圧成形し、これを一定温度に保った平滑な基板表面に圧着掃引することにより、基板表面に配向薄膜を作製できた。薄膜の配向は基板温度に依存しており、210℃以上ではほぼ完全に配向した均一な膜を作製できた。膜質の基板温度依存性を詳細に検討した結果、製膜時に分子鎖の運動性の高い高温相を経由している機構を考えた。

この方法で作成した薄膜のX線回折、電子線回折および赤外吸収分光測定の結果から、この膜は掃引方向に分子鎖が配列しているだけでなく三次元的な配向をもつことが明らかになった。また、薄膜は配向を保ったまま無秩序相に転移することを見いだした。この転移は配座不整をとまうが、低温相の全トランス構造からの変化は小さいことを明らかにした。

ジエチル、ジブチル、ジヘキシル、メチルフェニルの置換ポリシランの配向膜の作製もでき、この手法が他のポリシランに広く適用できることを示した。

全反射X線回折法をポリシラン配向薄膜の構造評価に用い、分子鎖の配向分布を評価した。また、フリクショントランスファー膜に用いた構造評価手法が、ラングミュア・プロジェクト法で作製した非晶性の膜にも有効であることを示した。

さらに、フリクショントランスファー法を不溶不融のポリパラフェニレンにも適用し、配向膜を作製した。この膜を配向性基板として用い、ホモエピタキシャル重合により配向した厚い均一な膜を作製することができた。この膜の導電性の測定を行ない、分子鎖方向の導電率が垂直方向よりも非常に高く、極めて大きい異方性が観測された。

フリクショントランスファー法をポリシラン、ポリパラフェニレンなどの配向法として確立した。ほぼ完全に配向した薄膜によって物性研究が大きく進展すると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

主鎖がケイ素のみからなるポリシランは特異な電子物性を示す新規材料として注目されているが、その多くは不溶不融のために精密な構造研究が困難であった。谷垣君は一連のポリシランについて摩擦転写 (friction transfer) という独自の手法により高配向薄膜を得ることに初めて成功し、電子線回折、全反射X線回折、高感度赤外反射分光、偏光蛍光分光など薄膜構造評価の手法を適用して構造に関する多くの新事実を見出した。本研究はポリシランの構造研究に新しい道を開いたもので、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。