

Title	Studies on Opto-electronic Properties of Polysilanes and Their Applications
Author(s)	長山, 智男
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42077
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	ながやまのりお 長山智男
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15490 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学位論文名	Studies on Opto-electronic Properties of Polysilanes and Their Applications (ポリシランの光・電子物性とその応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 横山 正明
	(副査) 教授 柳田 祥三 教授 一岡 芳樹 教授 金谷 茂則 教授 宮田 幹二 教授 福住 俊一 教授 高井 義造 教授 梅野 正隆

論文内容の要旨

本論文は、ポリシランの光・電子物性の応用展開を目指して、ポリシランに特徴的な電子物性である電荷輸送特性ならびにポリシランが合わせもつ化学的特性である紫外光分解に着目した機能材料としての応用に関して研究を行ったもので、緒言、本論4章および総括から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的およびその内容について述べている。

第一章では、可塑剤添加により系内に乱れ構造を、また延伸により秩序構造を誘発させたポリシランの電荷輸送特性の評価を行い、その構造変化が理論的解析パラメータに明確に反映されることを明らかにしている。さらに、分子量の違いによる電荷輸送特性の差異を見出し、それが分子鎖末端基による分極安定化に起因して発現することを明らかにしている。

第二章では、適度に表面を紫外光分解したポリシラン上の金蒸着膜が加熱処理をすることによって金コロイドとしてポリシラン膜中に取り込まれる新しい現象を見出し、この現象の機構を明らかにするとともに金コロイドがポリシランの酸化分解反応の触媒として作用することを始めて見出ししている。さらに金コロイド形成にともなう表面金薄膜の反射率低下に着目し、光記録メディアとしての応用展開を示している。また、紫外光分解部分でのみ生じるこの選択的な反応を利用することで、マイクロメーターオーダーの微細パターンニングに成功している。得られた金コロイド分散膜が良好な三次非線形光学特性を有することを確認し、光学材料への展開の可能性を示している。

第三章では、ポリシランの紫外光分解を積極的に利用した応用展開として、紫外光分解により引き起こされるポリシラン膜の表面濡れ性の変化に着目した「無現像オフセット印刷プロセス」を開発している。さらに、ポリシランの紫外光分解にともなう屈折率変化に側鎖置換基の脱離が大きく関与していることを明らかにし、その屈折率変化を利用した位相差マスクの作製が可能であることを示している。

第四章では、トルエン溶液から作製したポリシラン/ポリスチレン複合膜中にポリシラン微小球が形成されることを見出し、ポリマーの溶解性の差が微小球形成の要因であることを明らかにしている。さらに、ポリシラン微小球部分のみホール輸送が可能であることに着目し、複合膜をホール注入抑制層として用いた有機電界発光素子が構築可能であることを示している。

最後に、本研究で得られた成果を総括し、ポリシランの光・電子物性を積極的に利用した新しい応用展開の可能性を提示している。

論文審査の結果の要旨

主鎖がケイ素連鎖からなり側鎖にアルキルまたはアール基等を有する一次元直鎖高分子であるポリシランは、その構造から有機・無機の特徴を合わせ持つ高分子材料として、従来の炭素系高分子材料とは異なったユニークな特徴を示すことから機能材料としての応用が期待されている。本研究では、ポリシランの材料物性の応用を目指して、有機ポリシランの光・電子物性を明らかにするとともに、ポリシランが示す化学的・物理的特徴を積極的に利用した機能材料としての応用展開を行ったもので、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) ポリシランは主鎖の構造変化によってその電子物性である電荷輸送特性が変化することに注目し、可塑性添加により系内に乱れ構造を、また延伸により秩序構造を誘発させたポリシランの電荷輸送特性の評価から、その構造変化が理論的解析パラメータに明確に反映されることを明らかにしている。さらに、分子量の違いによる電荷輸送特性の差異を見出し、それが分子鎖末端基による分極安定化に起因して発現することを明らかにしている。
- (2) 適度に表面を紫外光分解したポリシラン上の金蒸着膜が加熱処理することによって金コロイドとしてポリシラン膜中に取り込まれる新しい現象を見出し、この現象を解明するとともに金コロイドがポリシランの酸化分解反応の触媒として作用することをはじめて見出ししている。さらに金コロイド形成にともなう金薄膜の反射率低下に着目し、光-熱変材料として顔料を積層もしくは分散した光記録メディアを提案し、それを実証している。また紫外光分解部分でのみ生じるこの選択的な反応を利用することで、マイクロメーターオーダーの微細パターンニングに成功している。得られた金コロイド分散膜が良好な三次非線形光学特性を有することを確認し、光学材料への展開の可能性を示している。
- (3) 紫外光分解を積極的に利用した応用展開として、フッ素含有ポリシランを合成することによって、紫外光分解により引き起こされるポリシラン膜の表面濡れ性の変化を十分に引き出すことに成功し、従来にない「無現像オフセット印刷プロセス」を開発している。さらに、ポリシランの紫外光分解に伴う屈折率変化に側鎖置換基の脱離が大きく関与していることを明らかにし、その屈折率変化を利用した位相差マスクの作製が可能であることを示している。
- (4) トルエン溶液からスピコート法により作製したポリシラン/ポリスチレン複合膜中に直径約1ミクロンのポリシラン微小球が形成されることを見出し、両ポリマーの溶解性の差が微小球形成の要因であることを明らかにしている。さらに、ポリシラン微小球部分のみホール輸送が可能であることに着目し、複合膜をホール注入抑制層として用いた有機電解発光素子が構築可能であることを示している。

以上のように本論文は、新しい現象の発見を含むポリシランの基礎材料物性の解明とその応用展開を図ったもので、まだその実用化が見えていないポリシランの新しい応用の可能性を数多く提供しており、材料化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。