

Title	Dependence of the Properties of Silicon Backbone Polymers on Molecular Structure
Author(s)	國見, 仁久
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42372
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	くに 見 仁 久
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 6 1 8 6 号
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Dependence of the Properties of Silicon Backbone Polymers on Molecular Structure (ケイ素骨格高分子諸特性の分子構造依存性)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一
	(副査) 教授 野島 正朋 教授 大島 巧 教授 足立 吟也 教授 甲斐 泰 教授 小松 満男 教授 城田 靖彦 教授 新原 皓一 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ケイ素骨格高分子（ポリシラン）が有する諸特性の調査を通し、分子材料としての応用の可能性を検討したものであり、緒言、本論四章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、側鎖 n -アルキル基を系統的に変化させたポリシランの合成と、その光学特性を詳細に調べている。その結果、側鎖 n -アルキル基の炭素数増加に伴う主鎖骨格上に形成されている σ 共役系の発達、およびエネルギー的均一化すなわち σ 共役長の均一化を明らかにしている。

第二章では、陽電子消滅寿命測定法を用い、ポリシラン固体材料内部に存在する自由体積の評価を行っている。その結果、側鎖 n -アルキル基の炭素数増加に伴い自由体積の平均半径は、途中に平均半径の減少を含む 2 段階での増加傾向を確認している。この自由体積平均半径の減少は、側鎖基間の立体障害緩和のため、 n -ヘキシル基が適切な分子凝集状態をとっている事に由来することを明らかにしている。同時に、側鎖 n -アルキル基の炭素数増加に伴い自由体積分率が增加することも明らかにしている。

第三章では、ポリシランの光伝導特性についての評価を行っている。その結果、ポリ（メチルフェニルシラン）以外のポリ（ n -アルキルフェニルシラン）において、印加電界強度の増加に伴いホール移動度も減少する「負の電界依存性」を示すことを新たに見出している。

第四章では、側鎖基にピロリル基を有するポリシランを合成し、その紫外光吸収・発光測定、更にパルスラジオリシスを用いた過渡吸収測定を行い、詳細な検討がなされている。その結果ピロリル基の窒素原子が有する非共有電子対と、主鎖骨格 σ 結合に関与する電子との間に σ - n ミキシングが生じ、それに伴いバンドギャップ内にバンド間準位が形成されることを明らかにしている。

総括では、以上の研究結果を総合的に述べ、上記 2 種のポリシランの新規分子素子材料および半導体材料としてのそれぞれの応用の可能性について検討している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ケイ素骨格高分子（ポリシラン）が有する諸特性の調査を通し、電子材料としての応用の可能性を検討したものであり、ポリ（*n*-アルキルフェニルシラン）およびピロリルシランが次世代の電子材料として応用可能であることを示唆するのに成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1)側鎖 *n*-アルキル基を系統的に変化させたポリ（*n*-アルキルフェニルシラン）を合成し、その光学吸収・発光特性が詳細に検討されており、側鎖 *n*-アルキル基の炭素数増加に伴い、主鎖骨格上に形成されている σ 共役系の発達に起因する $\sigma-\sigma^*$ 遷移の吸収ピークの長波長シフトを明らかにしている。
- (2)ポリ（*n*-アルキルフェニルシラン）の側鎖 *n*-アルキル基の炭素数増加に伴う主鎖の σ 共役系のエネルギー的均一化、すなわち共役長の均一化を明らかにしている。
- (3)陽電子消滅寿命測定法を用いたポリシラン固体材料内部に存在する自由体積の詳細な検討がなされており、その結果、側鎖 *n*-アルキル基の炭素数増加に伴い、自由体積の平均半径が途中で平均半径の減少を含む 2 段階での増加傾向を示すことを見出している。途中に見られる自由体積平均半径の減少は、側鎖基間の立体障害緩和のため *n*-ヘキシル基が適切な分子凝集状態を取っている事に由来していることも明らかにしている。また、側鎖 *n*-アルキル基の炭素数増加に伴う自由体積分率の増加も明らかにしている。
- (4)側鎖 *n*-アルキル基を系統的に変化させたポリ（*n*-アルキルフェニルシラン）の光伝導特性を詳細に検討した結果、ポリ（メチルフェニルシラン）以外のポリ（*n*-アルキルフェニルシラン）は、印加電界強度の増加に伴いホール移動度が減少する「負の電界依存性」を示すことを明らかにしている。
- (5)側鎖基にピロリル基を有するポリシランを合成し、その紫外光吸収・発光測定、更にパルスラジオリシスを用いた過渡吸収測定を行い、詳細な光学特性評価を行っている。その結果ピロリル基の窒素原子が有する非共有電子対と、主鎖骨格 σ 結合に関与する電子との間に $\sigma-n$ ミキシングが生じ、それに伴いバンドキャップ内にバンド間準位が形成されることを明らかにしている。

以上のように、本論文では、側鎖基を系統的に変化させたケイ素骨格高分子が示す諸特性を詳細に検討しており、側鎖 *n*-アルキル基の炭素数を変化させることにより、主鎖骨格上に展開する σ 共役長の伸びと均一度を選択的に得ることが可能であることを明らかにしている。また、光伝導特性を詳細に検討しており、ケイ素骨格高分子固体内における電荷移動機構を明らかにしている。固体ケイ素骨格高分子材料内に存在する自由体積についての詳細な検討により、本材料を固体材料として応用する際の重要な知見を得ている。更に、側鎖基にピロリル基を有するケイ素骨格高分子における詳細な分光学的検討から、バンド間準位の形成を見出し、半導体材料としての応用の可能性を見出すことに成功している。これらの結果は、これまで電子材料への利用が困難であるとされてきたケイ素骨格高分子を電子材料として応用する際に重要な知見を与えるものであり、かつその応用の可能性を示唆した新しい成果である。また、無機化学、有機化学および高分子化学の各基礎・応用研究において重要な知見を与えるものであると考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。