

機能性材料としての
シリコン系高分子の分光的研究

橋 浩 昭

(1)

機能性材料としての
シリコン系高分子の分光的研究

橘 浩昭

目次

第1章：序論	
§ 1. シリコン系高分子の歴史	1
§ 2. シリコン系高分子の特徴	2
§ 3. シリコン系高分子の物性	5
§ 4. 本論文の目的と構成	9
第2章：ポリシランとポリゲルマンの合成と薄膜化	
§ 1. 緒言	13
§ 2. ポリシランの合成	13
§ 3. ポリゲルマンの合成	15
§ 4. 薄膜作製法	17
§ 5. 結語	18
第3章：ポリジヘキシルシラン配向膜の作製と構造	
§ 1. 緒言	21
§ 2. 配向膜の作製と吸収特性	21
§ 3. 配向膜の表面構造	23
§ 4. 配向膜の構造	24
§ 5. 主鎖構造相転移による配向膜の吸収スペクトル変化	29
§ 6. 結語	30
第4章：バンド構造と偏光紫外吸収特性	
§ 1. 緒言	32
§ 2. 測定方法	32
§ 3. ポリジヘキシルシラン配向膜の偏光真空紫外吸収スペクトル	34
§ 4. バンド構造との比較	34
§ 5. 主鎖構造依存性	38
§ 6. 結語	41
第5章：ポリシラン薄膜の吸収・発光特性と主鎖構造依存性	
§ 1. 緒言	43
§ 2. 測定方法	43

§ 3.	吸収スペクトルの主鎖構造依存性	46
§ 4.	主鎖構造相転移による吸収スペクトル変化	47
§ 5.	発光スペクトルの主鎖構造依存性	49
§ 6.	発光中心の制御	51
6. 1	発光中心の分子設計	
6. 2	架橋したポリメチルフェニルシランの発光特性	
§ 7.	結語	54
第6章：ポリシランの1次元励起子構造		
§ 1.	緒言	56
§ 2.	1次元励起子構造	56
§ 3.	ポリシラン薄膜の2光子吸収スペクトル	59
3. 1	測定方法	
3. 2	2光子吸収スペクトルの主鎖構造依存性	
§ 4.	ポリシラン薄膜の電場変調スペクトル	63
4. 1	測定方法	
4. 2	ポリジヘキシルシラン薄膜の電場変調スペクトル	
4. 3	ポリジテトラデシルシラン薄膜、ポリジブチルシラン薄膜、およびポリメチル-4-メチルペンチルシラン薄膜の電場変調スペクトル	
§ 5.	$\chi^{(3)}$ の励起子準位への2光子共鳴	76
§ 6.	結語	77
第7章：ポリゲルマンの電子構造—ポリシランとの比較		
§ 1.	緒言	80
§ 2.	ポリジヘキシルゲルマン薄膜の光物性	80
2. 1	偏光真空紫外吸収スペクトル	
2. 2	発光・2光子吸収スペクトル	
2. 3	主鎖構造相転移による吸収スペクトル変化	
§ 3.	1次元超格子の可能性	86
3. 1	ポリシラン・ポリゲルマン共重合体	
3. 2	側鎖基の異なるポリシラン共重合体	
§ 4.	結語	90

第 8 章：ポリシラン薄膜の吸収特性の制御	
§ 1. 緒言	92
§ 2. アニーリング条件の検討	92
2. 1 測定方法	
2. 2 加熱時間依存性	
2. 3 加熱温度依存性	
2. 4 膜厚依存性	
2. 5 基板依存性	
2. 6 分子量依存性	
§ 3. アニーリング処理後の構造	101
§ 4. 結語	105
第 9 章：結論	107
謝辞	110
誌上発表および口頭発表	
本論文に直接関連した発表論文	111
総説等	113
その他の発表論文	114
本論文に直接関連した学会発表	116
その他の学会発表	120

§ 1. シリコン系高分子の歴史

シリコン系高分子とは、IV属元素であるケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、スズ (Sn) により主鎖構造が形成されているポリマーの総称であり、それぞれポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタンと呼ばれている。その中でも、ポリシランの歴史は古く、1869年、FriedelとLadenburgによって、ヘキサエチルジシランが初めて合成された。それ以来、環状ポリシランやフェニル基をもつジシランなど低分子のポリシランが多く合成され研究されたが、特記すべき進歩はなかった。1924年、Kippingは、ジフェニルジクロロシランの縮合反応により、直鎖状のポリジフェニルシランを初めて合成した [1]。さらに、1949年、Burkhardは、側鎖基がアルキル基であるポリジメチルシランの合成に成功している [2]。しかし、いずれのポリシランも有機溶媒に難溶で、溶融すらしないで分解してしまう。そのために、1970年代までポリシランの研究はきわめて制約されていて、ポリシランの特徴や物性が見いだされることはなかった。20年以上にわたりポリシランが注目されなかった点を考えると、現在までに合成されている種々の有機官能基を有するポリシランの中で、有機溶媒に不溶なポリシランの代表とも考えられるポリジフェニルシランやポリジメチルシランを、最初に合成し見いだしたのは不運だったのかもしれない。

ポリシランが脚光を浴びるようになったのは、1975年、矢島らによって、ポリシランを高温で焼成すると β -シリコンカーバイド (SiC) に変化することが発見されてからである [3]。1980年代になり、有機溶媒に可溶なポリシランが続けて合成され [4]、色々な方面から注目を浴びた。多種多様な官能基を有するポリシランが多く合成され、それに伴ってポリシランに特徴的な物性も続々と見いだされた。ポリシランの光電物性が明らかになるにつれて、主鎖が炭素により形成されている π 電子共役ポリマーとは異なった“ σ 電子共役ポリマー”と呼ばれる新しい分野を創生するまでになった。現在に至る10年間で、この分野には化学者だけではなく、物理学者も参入して、かなりの活況を呈するに至っている。最近では、ポリシランだけではなく、ポリゲルマンも合成され [5, 6]、同じような光電物性を有することも明らかになりつつある [7, 8]。また、梯子型ラダー構造 [9] や炭素のグラファイトに類似した平面構造 [10-12] を有する2次元系のポリシラン、ポリゲルマンや、さらに立方体や三角柱の頂点にケイ素 [13, 14]、ゲルマニウム [15] が位置し、互いに結合している0次元系とも呼べる化合物も新しく合成されており、シリコン系高分子の次元性としての広がりも見せつつある。

§ 2. シリコン系高分子の特徴

3次元結晶から、2次元超格子（量子井戸）構造、さらに量子細線・量子箱と半導体の電子系を低次元系に閉じ込めることによって、種々の興味深い特徴と新物性が現われる。その中で、1次元系のポリシラン、ポリゲルマンは、比較的簡単な合成化学的手法で実現しうる、極限的な量子細線と考えることができる。ポリシラン、ポリゲルマンは、Si原子、あるいはGe原子を主鎖骨格としたポリマーで、Si（あるいはGe）原子の4本の結合手のうち、2本は主鎖骨格を形成し、残りの2本は、アルキル基やアリアル基など有機側鎖置換基（ R_1 、 R_2 ）と結合している。ポリシラン、ポリゲルマンは、SiやGeが代表的な無機元素でありながら、有機化学的手法を用いて合成される化合物であり、典型的な有機と無機のハイブリッド材料と考えられる。

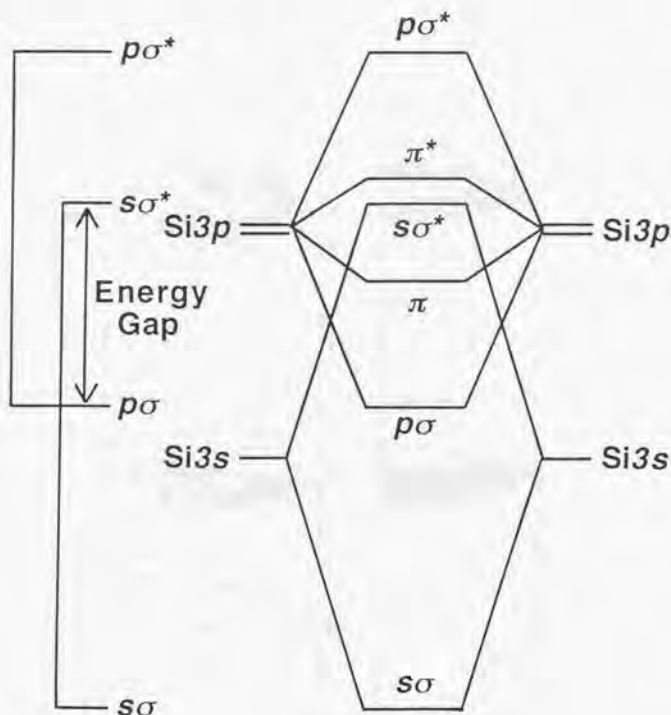


図1-1. ポリシランの混成軌道.

1次元系のポリシラン、ポリゲルマンの電子構造の特徴をながめてみる。まず、2個のSi原子が結合した場合の混成軌道を考える。ポリシランの混成軌道の概念図を図1-1に示した。ポリシランの主鎖骨格を含む分子平面に沿った σ 軌道とその分子面に対して垂直に立った π 軌道を考えると理解しやすい。同種類の軌道間で顕著に混成が生じるので、Siの3s原子軌道間の混成からは、結合性 $s\sigma$ 軌道と反結合性 $s\sigma^*$ 軌道が形成される。この結合は主鎖面内にあるので、本質的には σ 軌道である。それから、Siの3p軌道からは分子面内方向の $p\sigma$ と $p\sigma^*$ 、および面外方向の $p\pi$ と $p\pi^*$ の結合と反結合軌道が形成される。そのSi原子が結合してポリシラン構造になると、これらの各状態は分散をもって広がりバンド構造を形成する。

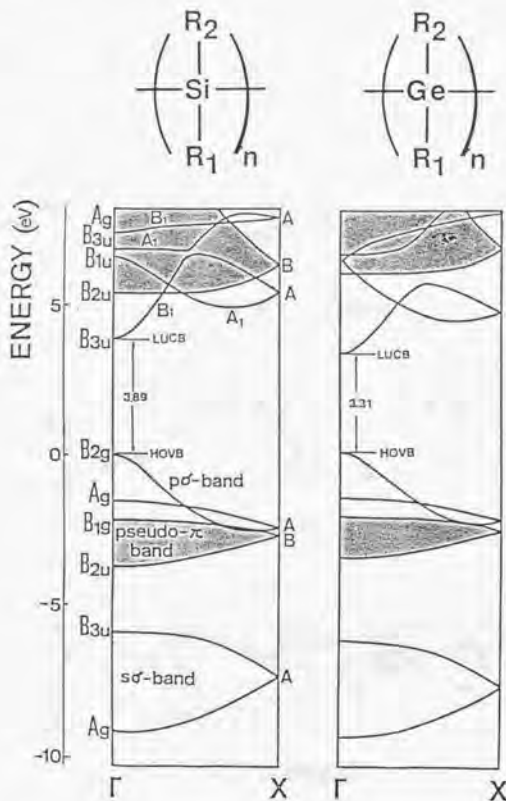


図1-2. ポリシラン、ポリゲルマンのバンド構造 ($R_1=R_2=H$) [16].

トランス型主鎖構造を有するポリシラン、ポリゲルマンのバンド構造 [16] を図1-2に示した。側鎖置換基が、 $R_1=R_2=H$ のモデルを用いている。主鎖-側鎖相互作用により π 的軌道が安定化し、擬 π バンドとなっていることを除けば、ポリシラン、ポリゲルマンのバンド構造は、図1-1と同じ基本描像である。バンド構造から明かなように、 $k=0$ (Γ 点)で3~4eV程度の直接ギャップをもつ。1eV程度の間接ギャップをもつ結晶シリコン [17] や結晶ゲルマニウム [18] と異なるのが、ポリシラン、ポリゲルマンの特徴である。また、バンドギャップ付近の価電子バンドや伝導バンドは σ 軌道の性格をもち、数eVに及ぶバンド分散を示すことが分かる。化学の言葉で言えば、 σ 共役効果が著しく大きいことを示唆している。ポリシラン、ポリゲルマンの主鎖が σ 電子で結合されているにもかかわらず、その σ 電子が主鎖に沿って非局在性を有している。そのために、ポリシラン、ポリゲルマンは、直接遷移型の1次元半導体と見なされていて、 π 電子炭素共役ポリマーとよく比較される。

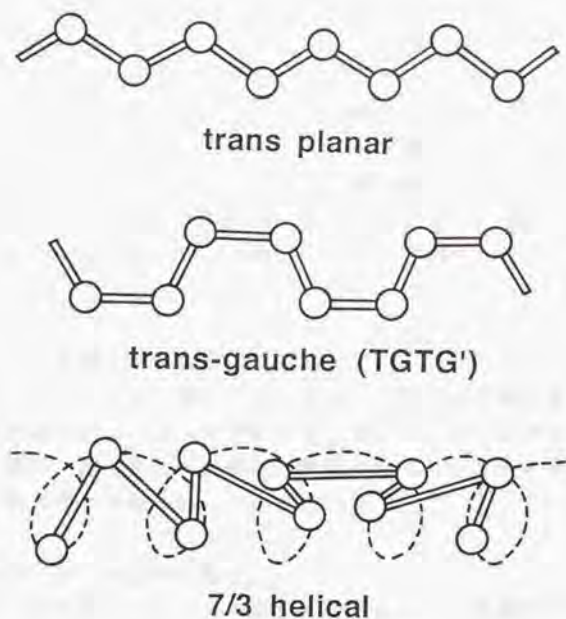


図1-3. ポリシランの種々の主鎖構造。

ポリシラン、ポリゲルマンの構造上の特徴は、側鎖基の種類によって主鎖構造が大きく変化することである(表 1-1)。その電子(バンド)構造の特徴によって、種々の光電物性が制御されている。ポリシラン、ポリゲルマンで知られている主鎖構造は、トランス構造、トランス・ゴーシュ構造(TGTG')、7/3ヘリックス構造(7/3ヘリックスとは、Si原子7個で3回転するような構造)、および長距離秩序をもたない乱れた構造(アモルファス構造、あるいは無秩序化したヘリックス構造などとも呼ばれている)などである。それぞれの主鎖構造の模式図を、側鎖基を省略して図1-3に示してある。

表 1-1. 種々の主鎖構造を有するポリシランと吸収極大(λ_{max})の関係。

Polysilane	Backbone structure	λ_{max} (nm)
poly(di-n-butylsilane)	7/3 helical	313
poly(di-n-pentylsilane)	7/3 helical	313
poly(di-n-hexylsilane)	trans-planar	374
poly(di-n-octylsilane)	trans-planar	374
poly(di-n-tetradecylsilane)	TGTG'	345
poly(di-isohexylsilane)	amorphous	313
poly(methylhexylsilane)	amorphous	306
poly(methylphenylsilane)	amorphous	345
poly(di-4-n-butylphenylsilane)	trans-planar	400
poly(di-4-n-butoxyphenylsilane)	amorphous	324

§ 3. シリコン系高分子の物性

1次元系のポリシラン、ポリゲルマンは、 σ 電子が主鎖に沿って非局在化していて、直接遷移型の1次元半導体と見なされている。この1次元半導体的な振舞いが、種々の電子物性、光物性の特徴に見られる。その中で、1次元系ポリシランに特徴的な光電物性について述べる。

1) 紫外領域に強い光吸収の存在。

ポリシランの吸収スペクトルには、 $\sigma-\sigma^*$ のバンド間遷移に由来する吸収が紫外領域に存在する。ポリシラン鎖長の増加に伴い、吸収極大が低エネルギー側に移動し、その吸光係数が増大することが実験的に示されている〔19〕。ま

た。この変化の原因が計算された理論的バンド構造からも明らかにされている。ポリシラン鎖長が長くなるのに伴い、伝導バンドの最下端のエネルギー準位はほとんど変化せずに、価電子バンドの最上端のエネルギー準位が昇位して、バンド・ギャップが減少する〔20〕。

2) 量子効率の高い発光。

高い発光量子効率(10%以上)を示すポリシランの蛍光が、吸収のバンド端近傍に観測される。一般の有機物質で見られるような鏡像関係は、吸収スペクトルと発光スペクトルの間に見られない。吸収スペクトルの極大とほぼ同じ位置に観測される鋭い蛍光は、ポリシランに固有な性質である〔21〕。また、側鎖基がフェニル基であるポリメチルフェニルシランの発光スペクトルには、紫外領域での鋭い蛍光と同時に、可視領域に幅の広い蛍光が見られる〔21〕。さらに、ポリシランには蛍光だけではなくリン光も観測されている〔22〕。

3) 主鎖構造の変化による色の变化。

温度を変えることによって、ポリシラン薄膜の吸収スペクトルは可逆的に変化する(サーモクロミズム)〔23-25〕。この現象は主鎖構造の違いによる。温度変化によりポリシランの主鎖構造が変化し、それに伴って主鎖に沿って伸びている σ 電子の非局在性が敏感に変わるためである。また、同じような現象が溶液中でも観測されており〔26〕、さらに圧力により主鎖構造が制御できることも見いだされている〔27,28〕。

4) 光励起による光電流の発生。

光励起による光電流が、ポリメチルプロピルシランで最初に観測されている〔29〕。その光電流は σ 電子に由来し、キャリアーが正孔であることが分かった。その後、種々のポリシランについて光電流特性が研究されている。それによると、ポリシランの種類や分子量に依存せず、室温での正孔の移動度(μ)は $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ の値を示す。これに対して、電子の移動度は数桁低いことが見いだされている〔30〕。伝導機構についてはまだ定説がなく、種々の伝導機構が考えられている。たとえば、キャリアーは正孔であり、そのキャリアー生成はバンド間遷移によらず、大きな遷移強度をもった1重項励起子が関与している説〔31〕とか、ポリシランの主鎖構造の不均一性がキャリアーの局在化をもたらすため、非局在状態へ遷移するために必要なエネルギーが、電子と正孔で大きく違うという説〔32〕などがある。伝導機構がどうであれ、高分子中でもホール移動度が極めて大きな値であることは魅力的である。その高いホール移動度

を利用して、既存の有機系感光体レベルに達する電子写真感光体がすでに試作されている [30, 33]。

5) 大きな非線形光学効果。

ポリシランは、比較的大きな3次の非線形分極率 $\chi^{(3)}$ を示す [35]。たとえば、第3高調波発生 (THG) 法で評価された値は、最大値 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{esu}$ 程度である。 $\chi^{(3)}$ の大きいことで有名なポリジアセチレン (π 電子炭素共役ポリマー) と同程度か、それより少し低い値を示す (表 1-2)。ポリシランは、可視光域で透明であり加工性に富むことから、非線形光学材料として注目を集めている物質の1つである。

表 1-2. 種々の有機共役ポリマーの $\chi^{(3)}$ [35]。

高分子材料	試料形態	基本波	$\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-12} \text{esu}$)	測定方法
 R = CH ₂ OTs	単結晶	1.89 μm	985	4光波混合
 R = (CH ₂) ₁₀ CNCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	薄膜	585 nm 605 nm	400 (赤相) 25 (黄相)	4光波混合 マーカーフリッジ
	L.B 膜	1.06 μm	30 (赤相)	
 R ¹ = (CH ₂) ₁₀ CH ₃ R ² = (CH ₂) ₄ CO ₂ Cd	L.B 膜	1.64 μm	1.3 (赤相) 1.3 (赤相)	マーカーフリッジ
	薄膜	585 nm 604 nm	9	4光波混合
	薄膜 (アモルファス)	1.85 μm	7.8	マーカーフリッジ
[(C ₆ H ₁₃) ₂ Si] _n , [(C ₆ H ₁₃) ₂ Ge] _n , (PhSiMe) _n	薄膜 (無配向)	1.06 μm	11	マーカーフリッジ
	薄膜 (無配向)	1.06 μm	6.5	マーカーフリッジ
	薄膜 (アモルファス)	1.06 μm	1.5	マーカーフリッジ

6) 不純物ドーピングにより伝導性の発現。

光励起以外にキャリアを発生させる手段としては、半導体で用いられている不純物ドーピングがある。ドーピングする前のポリシランの伝導度 (σ) は、 10^{-12}S/cm 以下と絶縁体的であるが、アクセター分子をドーピングすること

によって、導電性が発現することが見いだされている [34]。五フッ化砒素 (AsF_5) や五フッ化アンチモン (SbF_5) のような強力なドーピング剤を用いることにより、伝導度が約数 S/cm まで増加するポリシランも見つけられている。しかし、ドーピング後のポリシランは、空気や湿気と速やかに反応し劣化しやすい。したがって、きわめて不安定である欠点がある。そのために、現在のところ導電性の機構は解明されていない。最近、不純物ドーピングしながら電解重合することにより、安定で高い伝導性 (10S/cm) を示すポリシランが得られている。

7) フォトレジスト。

- ・耐熱性や耐酸化性にすぐれている。
- ・吸収スペクトル範囲が広く、光退色しやすい。
- ・有機溶媒に可溶で、膜成形にすぐれている。
- ・Si 含量が高く、酸素プラズマ化でのエッチングに敏感である。
- ・種々のイオン放射光 (γ 線、X線、電子線など) に敏感である。

このような特徴をポリシランは備えているため、フォトレジスト材料 [36] としても利用されている。

8) セラミックス・バインダー。

ポリシランが、注目を浴びるきっかけとなった物性である。ポリジメチルシランを加熱することによって、非常に強い強度を有する β -シリコンカーバイド ($\beta\text{-SiC}$) のファイバーに変換される [3]。このタイプのファイバーは、Nicalon の商品名で実用化されている。中間体であるカルボシランが、有機溶媒に可溶で薄膜化が可能である点が注目されたのである。最近では、薄膜化が容易である有機溶媒に可溶性なポリシランを用いて、 $\beta\text{-SiC}$ や SiN のような新規セラミックスが合成されている。また、加熱前にポリシランを光照射により架橋させることによって、安定性の向上も図られている。

その他に、種々の物性や機能がある。たとえば、ポリシランの光照射によってラジカルを生成させ、それをオレフィンの重合開始剤として利用すること [37] や、主鎖構造の変化を利用することにより、液晶転移 [38] やゾルーゲル転移 [39] が引き起こされることなどが見つけられている。このように、ポリシランの種々の物性が見いだされているが、その起源、原因、および機構などについては解明されていない点が多い。将来、新しい機能性を備えたポリシランを分子設計し、機能性材料に結び付けるために、ポリシランの物性と電子構造を対比させ、その因果関係を調べるのが不可欠であると考えられる。

§ 4. 本論文の目的と構成

本論文では、主として1次元系のポリシラン、ポリゲルマンを研究対象として取り上げ、種々の分光的手法を用いて、これらの電子構造や光電物性について研究した結果を述べる。本研究においては、次のことを明かにすることを目的としている。

1. ポリシラン、ポリゲルマン薄膜の配向化と高結晶化。
2. ポリシランの主鎖構造と電子状態の関連、特に、ポリシランの1次元励起子構造。
3. ポリシランの光電特性を機能性材料に応用するために必要な分子設計。
4. ポリゲルマンの1次元励起子構造。

本論文は全体として9章からなり、各章は、その章の目的と背景、研究内容、結果に細分される。各章で取り上げる主な内容は次の通りである。

2～3章では、ポリシラン、ポリゲルマンの合成、および薄膜と配向膜の作製法について述べる。第2章においては、ポリシラン、ポリゲルマンの合成法、およびスピニング法による薄膜の作製法について述べる。第3章においては、初めて見いだされたラビング処理によるポリシラン、ポリゲルマン配向膜の作製法について述べる。さらに、トランス型主鎖構造を有するポリシラン配向膜中の構造について、IRスペクトル、偏光紫外吸収スペクトル、およびX線を用いて検討した結果を述べる。

4～6章では、ポリシランの電子構造や光電物性とその主鎖構造依存性を検討する。ポリシランの1次元励起子構造を明かにするとともに、光電材料としての可能性についても述べる。第4章においては、得られたポリシラン配向膜を用いて、真空紫外領域から可視領域までの広いエネルギー範囲にわたって偏光吸収スペクトルを測定した結果を述べる。それを理論的バンド構造と比較し考察することにより、吸収遷移の起源について述べる。ポリシランの電子構造から、主鎖に沿って大きな非局在性をもつ電子の存在を明かにする。また、温度変化により主鎖構造が、相転移することによるポリシランの電子構造の変化についても論じる。第5章においては、種々の主鎖構造（トランス構造、トランス・ゴーシュ構造、7/3ヘリックス構造、および乱れた構造）の違いによるポリシランの電子構造の変化を、吸収、および発光スペクトルを用いて検討する。また、自由励起子の再結合による発光を利用した発光機能材料の可能性についても述べる。第6章においては、ポリシランの光学的に禁制な励起状態を明らかにするために、2光子吸収分光法と電場変調分光法を用いて検討する。

ポリシランに特徴的な1次元励起子構造や準位構造を明かにするとともに、主鎖構造の違いについても述べる。また、3次の非線形光学効果には、ポリシランの1次元励起子の準位構造に共鳴する多光子過程が重要であることについても論じる。

第7章では、トランス型主鎖構造を有するポリゲルマンの電子構造を、偏光吸収、発光、および2光子吸収スペクトルを用いて明かにし、同じ主鎖構造を有するポリシランと比較した結果について述べる。また、ポリシランとポリゲルマンの共重合体や側鎖基が異なるポリシラン共重合体を合成し、1次元超格子の可能性についても検討する。

第8章では、加熱処理によるポリシラン薄膜の高結晶化の可能性について述べる。種々の条件（加熱時間、加熱温度、膜厚、基板の種類、分子量）の影響について詳しく検討する。

第9章では、本研究において得られた重要な成果をまとめる。

参考文献

- 1) F.S.Kipping, J.Chem.Soc., 125, 2291(1924).
- 2) C.A.Burkhard, J.Am.Chem.Soc., 71, 963(1949).
- 3) S.Yajima, K.Okamura, J.Hayashi, and M.Omori, J.Am.Ceram.Soc., 59, 324(1976).
- 4) R.West, L.D.David, K.L.Stearly, K.S.V.Srinivasin, and H.Yu., J.Am.Chem.Soc., 103, 7352(1981).
- 5) P.Trefonas and R.West, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 23, 2099(1985).
- 6) R.D.Miller and R.Sooriyakumaran, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 25, 111(1987).
- 7) V.M.Hallmark, C.G.Zimba, R.Sooriyakumaran, R.D.Miller, and J.F.Rabolt, Macromolecules, 23, 2346(1990).
- 8) M.A.Abkowitz, K.M.Mcgrane, F.E.Knier, and M.Stolka, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 194, 233(1991).
- 9) H.Matsumoto, H.Miyamoto, N.Kojima, and Y.Nagai, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1316(1987).
- 10) P.A.Bianconi, F.C.Schilling, and T.W.Weidman, Macromolecules, 22, 1697(1989).
- 11) K.Furukawa, M.Fujino, and N.Matsumoto, Macromolecules, 23, 3423(1990).
- 12) P.A.Bianconi, D.A.Smith, C.A.Freed, W.J.Szymanski, and G.T.Visscher, Polym.Prepn., 31, 267(1990).
- 13) H.Matsumoto, K.Higuchi, Y.Hoshino, H.Koike, Y.Naoi, and Y.Nagai, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1083(1988).
- 14) K.Furukawa, M.Fujino, and N.Matsumoto, Appl.Phys.Lett., 60, 2744(1992).
- 15) A.Sekiguchi, C.Kabuto, and H.Sakurai, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 28, 55(1989).
- 16) K.Takeda, K.Shiraishi, and N.Matsumoto, J.Am.Chem.Soc., 112, 5043(1990).
- 17) J.R.Chelikovsky and M.L.Cohen, Phys.Rev.B14, 100(1976).
- 18) M.Cardona and F.H.Pollak, Phys.Rev., 142, 530(1966).
- 19) P.Trefonas, R.West, R.D.Miller, and D.Hofer, J.Polym.Sci., Polym.Lett., 21, 823(1983).

- 20) K. Takeda, N. Matsumoto, and M. Fukuchi, *Phys. Rev.* B30, 5871(1984).
- 21) T. Kagawa, M. Fujino, K. Takeda, and N. Matsumoto, *Solid State Commun.*, 57, 635(1986).
- 22) L. A. Harrah and J. M. Zeigler, *Photophysics of Polymers*, A.C.S. Symposium Series, 258, 482(1987).
- 23) J. F. Rabolt, D. Hofer, R. D. Miller, and G. N. Fickes, *Macromolecules*, 19, 611(1986).
- 24) B. L. Farmer, R. D. Miller, J. F. Rabolt, W. W. Fleming, and G. N. Fickes, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 33, 657(1988).
- 25) F. C. Schilling, A. J. Lovinger, J. M. Zeigler, D. D. Davis, and F. A. Bovey, *Macromolecules*, 22, 3055(1989).
- 26) L. A. Harrah and J. M. Zeigler, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 23, 209(1985).
- 27) F. C. Schilling, F. A. Bovey, D. D. Davis, A. J. Lovinger, R. B. Macgregor, C. A. Walsh, and J. M. Zeigler, *Macromolecules*, 22, 4645(1989).
- 28) K. Song, R. D. Miller, G. M. Wallraff, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 24, 4081(1991).
- 29) M. Fujino, *Chem. Phys. Lett.*, 136, 451(1987).
- 30) M. Stolka, H. J. Yuh, K. Mcgrane, and D. M. Pai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 25, 823(1987).
- 31) R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev.* B35, 2818(1987).
- 32) H. Isaka and N. Matsumoto, *J. Appl. Phys.*, 68, 6380(1990).
- 33) K. Yokoyama and M. Yokoyama, *Chem. Lett.*, 1005(1989).
- 34) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, and H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7352(1981).
- 35) R. D. Miller, F. M. Schellenberg, J. C. Baumert, H. Looser, P. Shukla, W. Torruellas, G. C. Bjorklund, S. Kano, and Y. Takahashi, A.C.S. Symposium Series, 455, 636(1991).
- 36) C. Rosilio, A. Rosilio, and B. Serre, *Microelectronics Engineering*, 8, 55(1988).
- 37) A. Wolff and R. West, *Appl. Organomet. Chem.*, 1, 7(1987).
- 38) T. Asuke and R. West, *Macromolecules*, 24, 343(1991).
- 39) T. J. Lenk, R. L. Siemens, V. M. Hallmark, R. D. Miller, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 24, 1215(1991).

第2章：ポリシランとポリゲルマンの合成と薄膜化

§ 1. 緒言

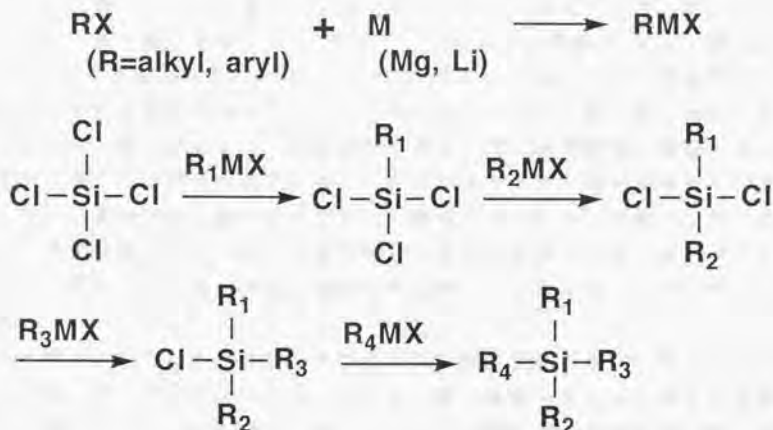
ポリシラン、ポリゲルマンの合成経路は、下記の2つに大別することができる。

- 1) 出発原料を四塩化ケイ素 (SiCl_4) とし、結合している塩素をアルキル基 (あるいはアリール基) 誘導体によって1個、あるいは2個置換したポリシラン前駆体を合成する (四塩化ケイ素の代わりに、四塩化ゲルマニウムを出発原料として用いると、ポリゲルマンの前駆体が合成される)。
- 2) 金属ナトリウム (Na) による前駆体の縮合反応 (Wurtz型)。

ポリシランとポリゲルマンの合成経路を比較すると、1) の合成方法が異なる。この章では、ポリシラン、ポリゲルマンについて、それぞれの合成経路の概略と具体的な合成方法を示す。

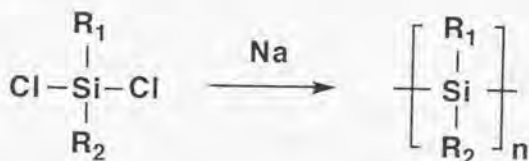
最後に、合成したポリシラン、ポリゲルマンの薄膜作製法について述べる。一般的に、ポリマー薄膜の作製に関する手法としては、スピニング法 [1]、真空蒸着法 [2]、ラングミュアー・プロジェクト法 (LB法) [3] などがある。多くの他の共役ポリマーと異なり、ポリシラン、ポリゲルマンは種々の有機溶媒に可溶である。この性質を利用すると、スピニング法により簡単に薄膜を作製できる。そこで、スピニング法によるポリシラン、ポリゲルマン薄膜作製法について詳細を述べる。

§ 2. ポリシランの合成



ポリシランの前駆体を合成するには、Si-Cl結合を有するクロロシランとグリニヤール試薬との反応により、ケイ素-炭素結合を生成させるのが一般的な方法である。出発原料としては、四塩化ケイ素(SiCl₄)が用いられる。四塩化ケイ素とグリニヤール試薬との反応は、段階的に進む。

反応を途中の段階で止めたい時は、四塩化ケイ素に対するグリニヤール試薬の量を調節するだけで操作できる。たとえば、四塩化ケイ素1モル対して、グリニヤール試薬を2モル加え反応させると、ジクロロシラン前駆体が生成する。最近では、チッソや信越シリコンの薬品メーカーで、種々のポリシラン前駆体が市販されている。そのために、ポリシランの合成に使用する前駆体は、市販されてる限り、市販品を減圧蒸留して用いた。それ以外は、出発原料として四塩化ケイ素を用いて、塩素原子を要求されるアルキル基やアリール基で置換した前駆体を合成した。



次に、金属ナトリウム(Na)による前駆体の縮合反応により、ポリシランが合成される。ポリシランの種々の光電物性を測定するために、種々の官能基が結合したポリシランを合成するだけでなく、精製したポリシランを十分な量で得ることが必要となる。しかし、前駆体の縮合反応の段階での収率はかなり低い。その欠点を補うために、種々の工夫がポリシランの合成に取り入れられている。たとえば、超音波の使用〔4〕、クラウンエーテルの添加〔5-7〕、電極反応の利用〔8〕、高沸点溶媒の使用〔9〕などである。しかし、どの前駆体にも共通に使用できる有効な方法はなく、それぞれの方法には一長一短がある。前駆体化合物のケイ素に結合している官能基(ポリシランの側鎖基に対応する)が、アルキル基だけで構成されているか、あるいはアリール基が含まれているかによって、前記の合成方法のいずれかしか適用できないからである。そのために、合成方法は固定せずに、存在する官能基(アルキル基、あるいはアリール基)によって収率が最も高い方法を最適な合成法として選んで、ポリシランを合成した。

1次元ポリシランの具体的な合成方法を、代表的なポリジヘキシルシランについて述べる。ジクロロジヘキシルシランは、市販(チッソ)のものを減圧蒸留して用いた。2.36g(0.10mol)のナトリウムに50mlの無水トルエン中、助触媒

として1.04g(3.93mmol)の18-クラウン-6を加え、トルエンが還流する温度に加熱して、ナトリウムをトルエンによく分散させた。攪拌しトルエンを還流させながら、10.00g(37mmol)のジクロロジヘキシルシランを滴下し、攪拌しながら1時間トルエンを還流させた。室温まで冷却後、15mlのエタノールを加え、未反応のナトリウムを分解した。その後、反応混合物をゆっくりと800 mlのエタノールに注ぎ、生じた沈澱物をろ別し、エタノールで洗浄し減圧乾燥させた。沈澱物に100mlのトルエンを加え、加熱攪拌しながら、さらに100mlの純水を加えた。分離した有機層を、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧下で留去して減らし、これを800 mlのメタノールに注いで、再沈澱させた。再沈澱物をろ別しメタノールで洗浄後、減圧乾燥することによって、2.10gのポリジヘキシルシランを得た(収率29%)。

縮合反応に用いる前駆体を変えることにより、種々のポリシランが合成される。たとえば、2種類以上のジクロロ前駆体を用いて縮合反応すると、1次元系ポリシラン共重合体を合成することができる。これに対して、出発原料の四塩化ケイ素に結合している4個の塩素原子のうち、1個の塩素だけを官能基によって置換したトリクロロ前駆体を用いると、2次元系ポリシランを合成することができる。これは、トリクロロ前駆体に3本の結合手が存在するためである。また、ジクロロ前駆体とトリクロロ前駆体を縮合反応しても、1次元ポリシランが2次的に架橋したポリシランを合成できる。

§ 3. ポリゲルマンの合成

ポリゲルマンの合成経路は、ポリシランと少し違う。前駆体の合成方法が、ポリシランと異なるためである。ポリシランの場合と同じように、出発原料として四塩化ゲルマニウムを用いて、ハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールのグリニヤール試薬、あるいはリチウム試薬と反応させることによって、段階的に塩素原子をアルキル基(あるいはアリール基)と置換することはできない。そのために、ポリゲルマンの前駆体の合成は、ポリシランと異なる方法で行う必要がある。

1次元、あるいは2次元ポリゲルマンの合成に必要な前駆体であるジクロロゲルマニウム、あるいはトリクロロゲルマニウムを、図 2-1に示された反応経路により合成した[10]。四塩化ゲルマニウム1モルに対して過剰のグリニヤール試薬(あるいはリチウム試薬)を反応させて、テトラアルキルゲルマニウムを合成する。次に、テトラアルキルゲルマニウムと四塩化ゲルマニウムの等量を混合し、触媒量の無水塩化アルミニウム($AlCl_3$)を加えて、オートクレーブ中で反応させる。分配反応によって、ジクロロアルキルゲルマニウム前駆

体が合成される。これに対して、トリクロロアルキルゲルマニウムは、テトラアルキルゲルマニウムと四塩化ゲルマニウムの混合モル比を 3:1 に調節することで合成することができる。また、グリニヤール試薬の原料として、ハロゲン化アルキルの代わりにハロゲン化アリールを用いると、アリール基が結合した前駆体を合成することも可能である。

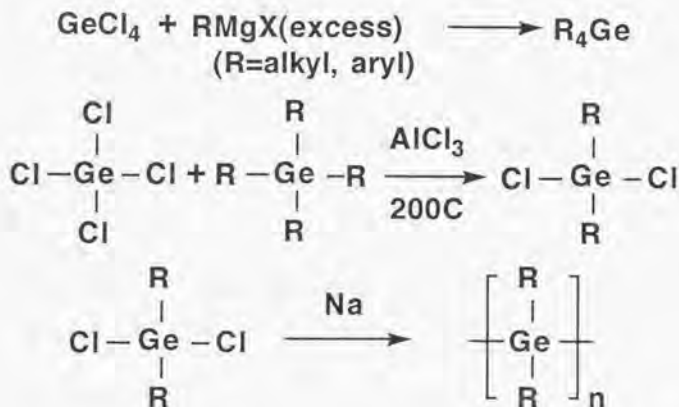


図 2-1. ポリゲルマンの合成法 [10].

ポリジヘキシルゲルマン (PDHG) を例にとり、図2-1 の反応経路に沿って具体的な合成方法について述べる。使用したエーテル、ヘキサン、およびトルエン溶媒は、金属ナトリウム(Na)の存在下で数時間~24時間還流し、脱水した後、窒素気流中で蒸留したものをを用いた。窒素気流下で、22.75g(0.94 mol)のマグネシウムを含む無水エーテル200 ml中に、155.18 g(0.94 mol)の臭化ヘキシル(C₆H₅Br)を150 mlの無水エーテルに溶解した溶液を少しずつ滴下し、そのまま1時間攪拌し、グリニヤール試薬を合成した。

窒素気流下で、25.00g(0.12mol)の四塩化ゲルマニウムを200mlの無水エーテルに溶解した溶液に、先程合成したグリニヤール試薬を少しずつ滴下した。1晩攪拌した後、反応混合物を多量の水に注ぎ、塩化アンモニウムを加えエーテルで抽出した。有機層を飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した後、水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧下で留去し、残査を減圧蒸留して、テトラヘキシルゲルマニウム((C₆H₅)₄Ge)を得た(収率90%)。

オートクレーブ中、19.84g(48 mmol)のテトラヘキシルゲルマニウム、8.58g(40mmol)の四塩化ゲルマニウム、および1.07g(8mmol)の無水塩化アルミニウムを混合し、200℃で5時間加熱した。室温まで冷却後、反応混合物を500mlの無水ヘキサンに注いだ。触媒をろ別し溶媒を減圧下で留去した後、減圧蒸留して17.10gの前駆体であるジクロロジヘキシルゲルマニウムを得た(収率57%)。

3.41g(0.15mol)のナトリウムに50mlの無水トルエンを加え、トルエン還流温度で加熱しながらナトリウムを溶媒によく分散させた。トルエン還流温度で攪拌しながら、20.50g(65mmol)の前駆体をゆっくりと滴下し、5時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、15mlのエタノールを加え、未反応のナトリウムを分解した。その後、反応混合物をゆっくりと800 mlのエタノールに注ぎ、生じた沈澱物をろ別しエタノールで洗浄した。減圧乾燥させた沈澱物に100 mlのトルエンを加え、加熱攪拌しながら、さらに100 mlの純水を加えた。分離した有機層を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、溶媒を減圧下で留去して減らし、これを500 mlのイソプロパノールに注いで再沈澱させた。再沈澱物をろ別しイソプロパノールで洗浄後、減圧乾燥することで110 mgのポリジヘキシルゲルマンを得た(収率0.70%)。

§ 4. 薄膜作製法

ポリシラン、ポリゲルマンには、アルコール系以外の種々の有機溶媒に溶ける性質がある。この溶解性を利用することにより、ポリシラン、ポリゲルマン薄膜を簡単に作製できる。それが、スピコーティング法と呼ばれる薄膜作製法である。

スピコーティング法による薄膜作製には、図2-2に示したフォトレジスト・スピナー(共和理化:K-359SD-1)を用いた。まず、ポリシラン、あるいはポリゲルマンの粉末を吸収溶媒用(同仁化学)のトルエン、あるいはヘプタン溶媒にある一定濃度(数%)で溶かす。溶媒の種類は、ポリシラン、ポリゲルマンの側鎖基の種類によって異なる。室温で溶けない時は、一旦加熱し溶かした後、室温まで冷却する。測定する分光手段に応じて基板(ガラス、石英、CaF₂、LiFなど)を選択し、これをスピナーの中心部にある試料台に真空吸着により固定する。その基板の表面全体を覆うように、ポリシラン、あるいはポリゲルマンを溶かした溶液をパスツールピペットで展開する。その後、基板を載せた試料台を回転(2000rpm:10秒後、4000rpm:30秒)させることにより、均一な厚さの薄膜を作製することができる。スピコーティングによって作製した薄膜を、110℃の乾燥器中で15分間加熱した後、乾燥器から取り出し、紫外線を遮断するデンケータ中で1晩放置し、それぞれの分光測定に用いた。スピコー

ーティング法の特徴は、ポリシラン、あるいはポリゲルマンの溶液濃度や試料台の回転数を調節することによって、薄膜の膜厚を簡単に制御できることである。

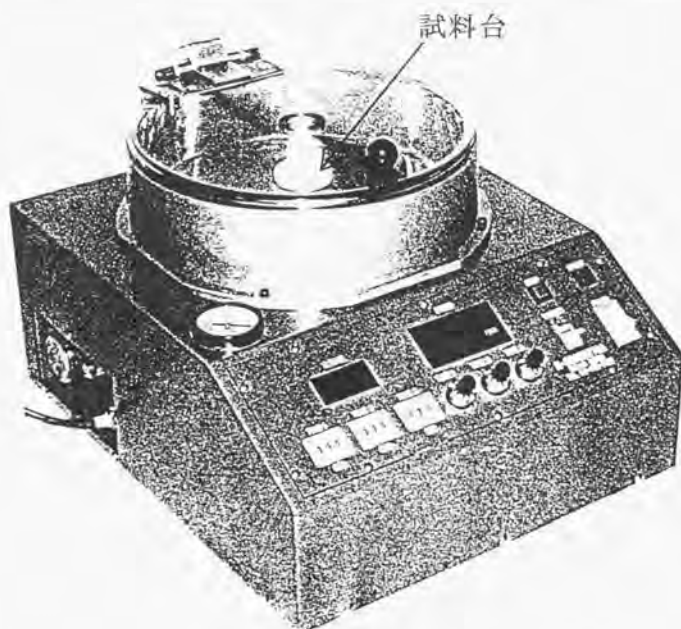


図 2-2. フォトレジスト・スピナー。

§ 5. 結語

ポリシラン、ポリゲルマンが、化学的手法により簡単に合成できることを示した。出発原料として四塩化ケイ素（あるいは四塩化ゲルマニウム）を用いて、グリニヤール試薬（あるいはリチウム試薬）と反応させることにより、ケイ素やゲルマニウムに結合している塩素原子を置換し、ポリシラン、ポリゲルマンの合成に必要な前駆体を合成した。その後、その前駆体をナトリウムで縮合反応（ウルツ反応）することによって、ポリシラン、ポリゲルマンを得ることができた。グリニヤール試薬やリチウム試薬の原料であるハロゲン化アルキルのアルキル基やハロゲン化アリーのアリアル基を變えることにより、種々の側鎖基を有するポリシランとポリゲルマンを合成した。また、ポリシランの合成に用いられる前駆体の種類、例えば、ジクロロ体やトリクロロ体を選択するこ

とにより、1次元系ポリシラン、および2次元的に架橋したポリシランも合成できることを明かにした。

最後に、合成したポリシラン、あるいはポリゲルマンを原料として、ポリシラン、ポリゲルマンの有機溶媒への可溶性を利用するスピンコーティング法により、薄膜が簡単に作製できることを示した。

参考文献

- 1) R.H.Friend, D.D.D.Bradley, and P.D.Townsend, J.Phys.D, Appl.Phys., 20, 1367(1987).
- 2) P.P.Luff and M.White, Thin Solid Films, 6, 615(1984).
- 3) G.Wenger, Thin Solid Films, 216, 105(1992).
- 4) H.K.Kim and K.Matyjaszewski, J.Am.Chem.Soc., 110, 3321(1988).
- 5) M.Fujino and H.Isaka, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 466(1989).
- 6) S.Gauthier and D.J.Worsfold, Macromolecules, 22, 2213(1989).
- 7) R.H.Cragg, R.G.Jones, A.C.Swain, and S.J.Webb, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1147(1990).
- 8) T.Shono, S.Kashimura, M.Ishifune, and R.Nishida, J.Chem.Soc., Chem.Commu., 1160(1990).
- 9) R.E.Trujillo, J.Organometal.Chem., 198, C27(1980).
- 10) R.D.Miller and R.Sooriyakumaran, J.Polym.Sci., Polym.Chem., 25, 111(1987).

第3章：ポリジヘキシルシラン配向膜の作製と構造

§ 1. 緒言

前章では、ポリシラン、ポリゲルマンの合成法と薄膜作製法について述べた。ポリシラン、ポリゲルマン薄膜の膜質（結晶性、および配向性）を向上させることは、その電子状態や光電物性を研究する上で、不可欠であると考えられる。このような方向で、ポリシラン配向膜を作製する試みがいくつかされている〔1-3〕。たとえば、ラングミュアー・プロジェクト(LB)法によるポリシラン分子の流動配向を利用して、基板上に配向膜を作製する方法がつけられている〔3〕。しかし、LB法の場合には、ポリシラン分子内に親水性部分が存在する必要がある。配向膜を作製する手段として、LB法を利用するにはポリシラン分子の適用範囲が限られてしまう欠点がある。

種々のポリシラン、ポリゲルマン分子に適用できる配向膜作製法を見つけるために、種々の試みを行った。その結果、ポリシラン、ポリゲルマン薄膜をラビング処理するだけで、ラビング方向に沿って主鎖が配向することを初めて見いだした。そこで、本章では、ラビング処理による配向膜作製法を述べるとともに、配向膜中でのポリシラン分子の配向性について検討する。

§ 2. 配向膜の作製と吸収特性

ラビング処理による簡便なポリシラン配向膜作製法は次の通りである。まず、スピコーティングにより基板上に薄膜を作製する。その基板を動かさないように固定し、キムワイプである一定方向に3~5回程度こする。この操作により、主鎖がラビング方向に沿って配向する配向膜を作製できる。室温で測定したポリジヘキシルシラン(PDHS)薄膜の偏光吸収スペクトルがラビング回数によって変化する様子を図3-1に示した。PDHS薄膜の吸収スペクトルには、最低励起子に帰属される吸収の極大構造が3.4 eV(F)に観測される(遷移の起源については第6章を参照)。ラビング前の吸収Fは、基板面内で偏光特性を示さない。この非配向膜をラビング処理するたびに、吸収Fの異方性がラビング方向に増加する。ある回数のラビング処理をすると、その異方性が一定値に達し、その後は変化しない。このラビング回数は薄膜の膜厚に依存する。他のポリシラン、ポリゲルマン薄膜についても、同様の方法により配向膜を作製できることが見いだされている。

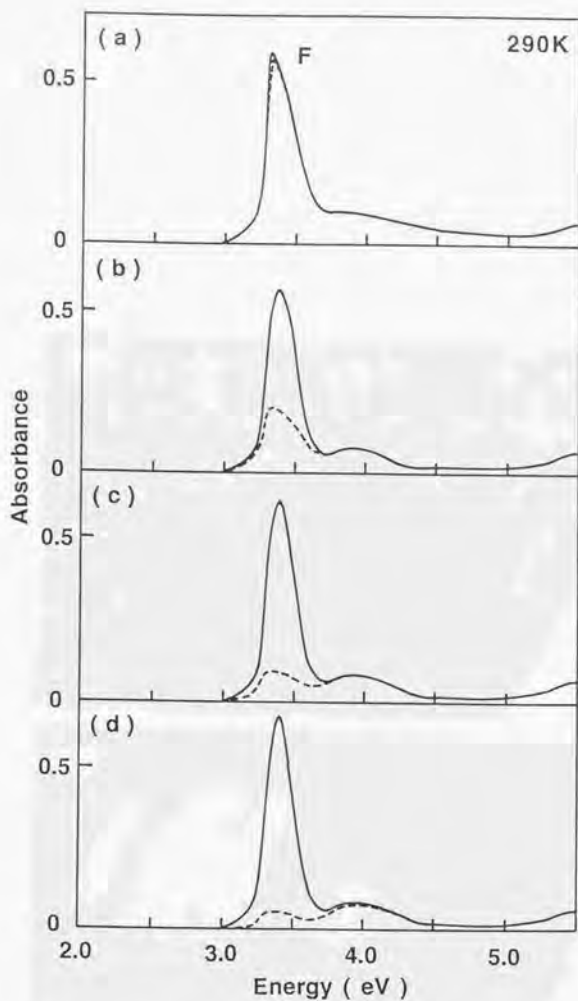


図 3 - 1. ラビング回数によるPDHS薄膜の偏光吸収スペクトル変化：
 (a) 0回 (ラビング前)、(b) 1回、(c) 2回、(d) 3回。
 実線はラビング方向に平行な偏光成分の、波線は垂直な偏光成分のスペクトルを表している。測定は290Kで行った。

§ 3. 配向膜の表面構造

ラビング前の非配向膜とラビング後の配向膜の表面構造を、原子間力顕微鏡 (AFM) によって調べた。1cm²平方のガラス基板にPDHS薄膜を作製し、AFM像は、Nanoscope II (東陽テクニカ社) を用いて室温で測定した。非配向膜と配向膜のAFM像を図3-2に示す。非配向膜は膜全体にわたって平坦であり、かなり均一な厚さで薄膜がスピニングされていることが分かる。これに対して、配向膜では、筋上の凹凸面が視測される。しかし、矢印により示したラビング方向に沿って配向しているポリシラン主鎖の配向原子像まで、視測するには至らなかった。また、ラビング処理による配向膜を蛍光灯下で、裸眼による巨視的レベルで視測しても、筋上の不均一構造が見られた。

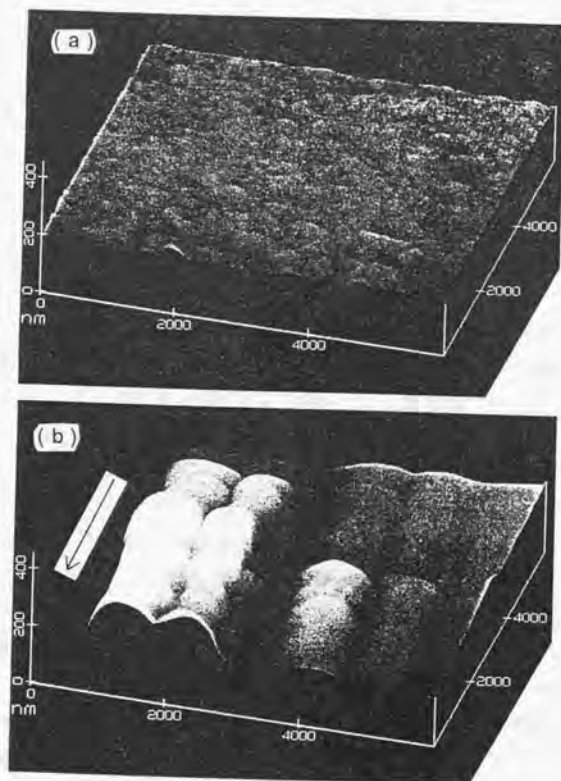


図3-2. PDHS薄膜のAFM像：(a)非配向膜 (ラビング前)、
(b)配向膜 (ラビング後)、矢印はラビング方向を表している。

§ 4. 配向膜の構造

まず、PDHS配向膜中の構造を調べるために、透過IR、および反射IRスペクトルを測定した。それぞれの測定には、フッ化カルシウム(CaF_2)、およびアルミニウム(Al)を基板として用いた。その Al 基板は、次のように作製した。まず、ガラス基板の表面を疎水化処理する。たとえば、基板をヘキサメチルジシラン溶液に一晩浸漬した後、純水でよく洗い加熱乾燥させる。この処理をすることにより、ガラス基板上の金属がはがれにくくなる。その後、真空蒸着装置を用いて、 Al を疎水化処理したガラス基板上に真空蒸着した。

透過IRスペクトルは、赤外光を膜面に対して垂直に入射して測定する。赤外光の電気ベクトルは膜面に平行になるので、膜中の分子振動のうちで、その方向に遷移モーメントの成分をもつものだけが観測できる。これに対して、反射IRスペクトルでは、入射面に平行な偏光をもつ赤外光を膜面の法線に対して 80° の角度で入射させることで測定する。この条件で赤外光が入射すると、金属表面の垂直方向に定常波が生ずる〔4〕。そのために、膜中の分子振動のうち、金属表面に垂直な遷移モーメントをもつものだけが観測され、平行なものは観測されない。したがって、透過と反射IRスペクトルの測定結果から、膜中での分子の構造、配向、および規則性に関する直接的な情報が得られる。

PDHSの側鎖基であるアルキル基(ヘキシル基)に関係する種々のバンドは、 800cm^{-1} 以上のIR領域に強く現れる〔5〕。その中で、 CH_3 基や CH_2 基の伸縮振動に対応するバンドは $2800\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ に観測される。トランス型主鎖構造を有するPDHS配向膜の透過と反射IRスペクトルを図3-3に示した。観測されるバンドは、図に示したように CH_2 の対称($\nu_s(\text{CH}_2)$)と非対称($\nu_{as}(\text{CH}_2)$)伸縮振動、および CH_3 の対称($\nu_s(\text{CH}_3)$)と非対称($\nu_{as}(\text{CH}_3)$)伸縮振動に帰属される。 $\nu_s(\text{CH}_2)$ と $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の遷移モーメントは、ともにアルキル鎖軸に垂直で、互いに直交している($\nu_s(\text{CH}_2)$ の遷移モーメントがアルキル鎖のトランス面に平行であり、これに対して $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ はアルキル鎖のトランス面に垂直な遷移モーメントをもつ)〔6,7〕。この2つの遷移モーメントの向きを調べることにより、配向膜中でのヘキシル側鎖基の配向が推測できると考えられる。対称、および非対称伸縮振動に対応するバンドの相対強度 [$R_1 = I(\nu_s(\text{CH}_2))/I(\nu_{as}(\text{CH}_2))$ 、および $R_2 = I(\nu_s(\text{CH}_2))/I(\nu_{as}(\text{CH}_3))$] を、配向膜の透過IRと反射IRスペクトルについて求め、それぞれの値をPDHS粉末のKBrペレット中でのIRスペクトルと比較する。粉末のIRスペクトルは、ポリシラン主鎖とアルキル側鎖基がランダムに配向している状態のスペクトルを表している。これらの結果が、表3-1にまとめられている。

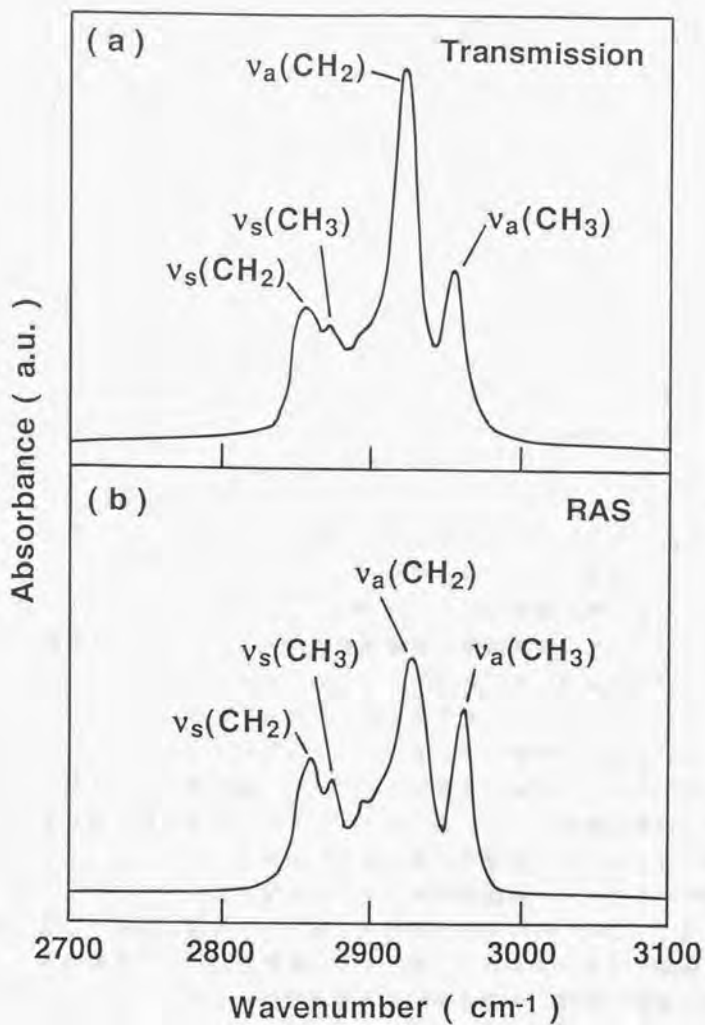


図 3 - 3. PDHS配向膜のIRスペクトル：(a)透過、(b)反射吸収。

表 3-1. 3種のIRスペクトル (PDHS配向膜の透過と反射吸収、およびKBrペレット中のPDHS粉末) のCH₂、およびCH₃の非対称と対称伸縮振動に対応するバンドの相対強度.

Relative intensity	Transmission	RAS	Powder
$R_1 = I(\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)) / I(\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3))$	2.10	1.25	1.45
$R_2 = I(\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)) / I(\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3))$	1.85	1.59	1.69

透過スペクトルでの R_1 、および R_2 は、粉末のスペクトルより大きな値を示す。これに対して、反射スペクトルの R_1 、および R_2 は、粉末のスペクトルより小さな値を示す。これは、 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ と $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ の遷移モーメントが、膜面に平行であることを示唆している。すなわち、PDHSのヘキシル側鎖基が、基板に対してほとんど垂直に立っていると考えられる。

さらに、PDHS配向膜の偏光透過IRスペクトルを図3-4に示した。実線はラビング方向に平行な偏光成分で、破線は垂直な偏光成分で得られた透過IRスペクトルを表している。前述のように、2920cm⁻¹と2850cm⁻¹に観測されるバンドは、それぞれCH₂の非対称($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$)と対称($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$)伸縮振動に帰属される。この2つの遷移モーメントは、ヘキシル側鎖軸に垂直であるが、互いに直交している[6,7]。 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ のバンドはラビング方向に平行な偏光特性を示す。これに対して $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ のバンドは垂直な偏光特性を示す。これは、ヘキシル側鎖基が基板に対してほとんど垂直に立っているという推測と矛盾しない。

これらの結果から、配向膜中でのPDHSの配向を決定することができる。前節で述べた配向膜の偏光吸収スペクトルから、ポリシラン主鎖は基板に対して平行に配向している。さらにラビング方向に沿って配向していることを明らかにした。また、トランス構造を有するヘキシル側鎖基は、ポリシラン主鎖のトランス面に対して垂直に配向していることが知られている[8]。これらを考慮すると、配向膜中でのPDHSの構造として、図3-5に示すような2種類の配向モデルが考えられる。トランス構造を有するPDHS主鎖は、紙面の垂直方向に配向しているように描かれている。さらに、IRスペクトル測定の結果から、PDHSのヘキシル側鎖基が基板に対してほとんど垂直に配向していることを明らかにした。そのために、配向膜中のPDHSは、図3-5に示した(b)より(a)に近い配向をしていると推測される。

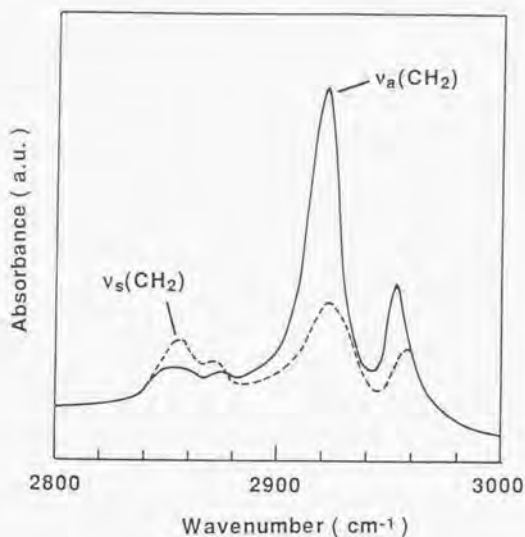


図 3-4. PDHS 配向膜の偏光透過 IR スペクトル
 (— : 主鎖に平行な偏光成分、 --- : 垂直な偏光成分) .

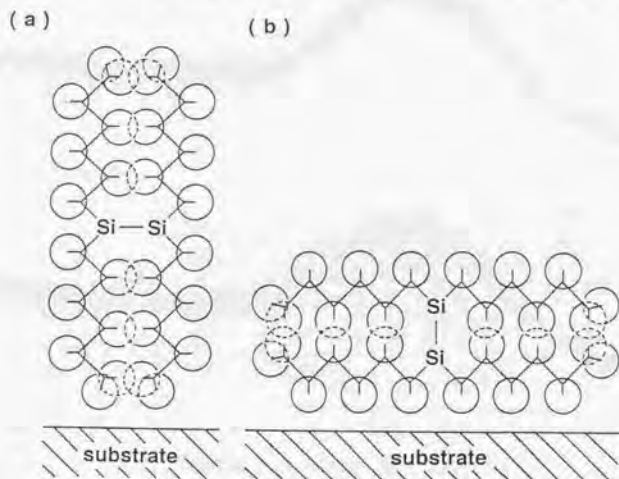


図 3-5. PDHS 配向膜中の 2 つの異なる配向構造モデル. トランス構造を有する PDHS 主鎖は、紙面に垂直な方向に配向している.

ラビング処理によるPDHS薄膜の構造変化について、さらに詳しい知見を得るためにX線測定を行った。CuK α 線を用いて、 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$ をステップ幅 0.02° で自動走査して測定した。非配向膜と配向膜のX線回折パターンを 図3-6に示した。非配向膜には、 $2\theta = 7.4^\circ, 14.8^\circ, 22.2^\circ$ の3つのX線ピークだけが観測された。トランス型主鎖構造を有するPDHSは、単位胞に2分子を含む単斜晶系である[9]。ポリシラン主鎖方向をc軸と仮定すると、観測される3つのピークは、(110)、(220)、(330)面に対応する。その面間隔が11.9 Åであり、ポリシラン主鎖の面間距離(12.0 Å)[10]とよく一致している。また、配向膜のX線回折パターンも、非配向膜と同じであった。これは、外的作用であるラビング操作により、PDHS薄膜中のポリシラン構造の格子定数が変化していないこと、すなわち同じ結晶構造が保たれていることを示している。PDHS配向膜が単斜晶系で結晶化していると仮定すると、(110)面で隣接するPDHSのヘキシル側鎖基間の相互作用のために、ヘキシル基は基板法線に対してある程度傾いている可能性が考えられるが、その傾きは数度程度と推測される。

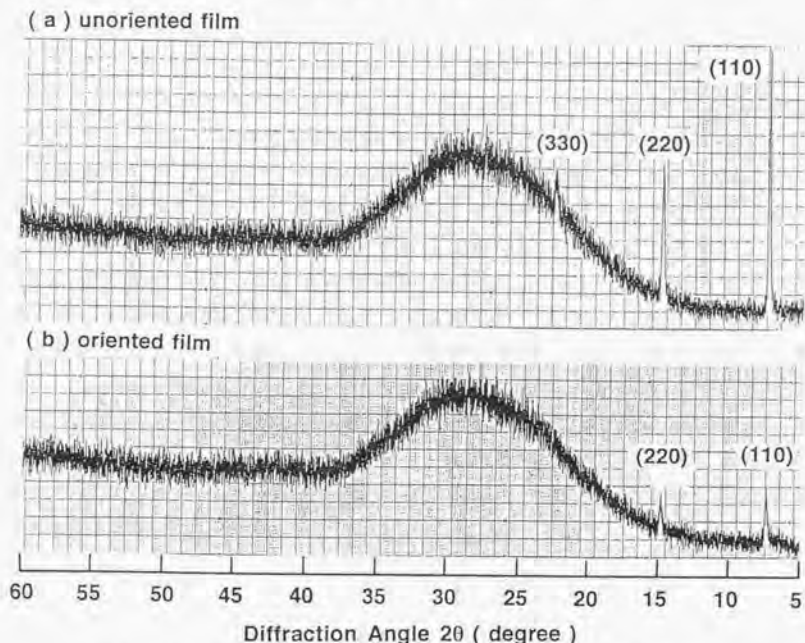


図3-6. ラビング前後のPDHS薄膜のX線回折パターン：
(a)非配向膜、(b)配向膜。

これらの結果を総合すると、推測される配向機構は以下の如くである。スピンコーティング後の薄膜中でのポリシラン主鎖はトランス型主鎖構造を有するが、その配向はあらゆる方向に向いている。その薄膜をラビング処理すると、同じ結晶構造を保ちながらポリシランの主鎖方向が、ラビング方向と同じ向きに配向すると考えられる。ポリシランの主鎖構造が側鎖基の種類に依存して変化することを考慮すると、ラビング処理によりアルキル基に構造変化（たとえば基板に対して垂直に配向するなど）が誘起され、それによってポリシランの主鎖方向が変化している可能性がある。

§ 5. 主鎖構造相転移による配向膜の吸収スペクトル変化

温度を変えることによって、約316KでPDHSの主鎖構造がトランス構造（低温相）からゴーシュ構造（高温相）に変化する[10]。この主鎖構造相転移によるPDHS配向膜の偏光吸収スペクトル変化を図3-7に示した。トランス構造から乱れた構造に主鎖構造が変化することにより、吸収Fの極大位置が3.4 eVから4.0 eVへと高エネルギー側に移行する。これは、PDHS主鎖に沿って伸びている σ 電子の非局在性が減少したことを示している（詳細は、第4章と第5章を参照）。また、偏光吸収スペクトルから、低温相と高温相での吸収Fの異方性（ $I_{//}/I_{\perp}$ ）を見積ることができる。 $I_{//}$ と I_{\perp} は、それぞれラビング方向に平行な偏光成分（ $I_{//}$ ）と垂直な偏光成分（ I_{\perp} ）で得られた吸収Fのスペクトル面積を表わしている。トランス型主鎖構造を有する低温相では、吸収Fの異方性（約15）が非常に大きい。これに対して、乱れた主鎖構造を有する高温相では、その異方性の値が約2.8に減少する。これは、 σ 電子の非局在性が減少することとよく対応している。さらに重要な点は、乱れた主鎖構造を有する高温相では吸収Fの異方性は減少するが、一定の異方性が保持されていることである。主鎖構造がトランス構造から乱れた構造に変化しても、ポリシラン主鎖が完全にランダムな配向にならないで、ある程度の規則性が存在しているという他の分光的研究の結果[5,10]を裏付けている。高温相でのこの現象が、可逆的な主鎖構造の変化（サーモクロミズム）を誘起している可能性がある。PDHSの非配向膜と同様に、配向膜も温度を下げることにより、吸収Fの極大位置が4.0eVから3.4eVに変化する。

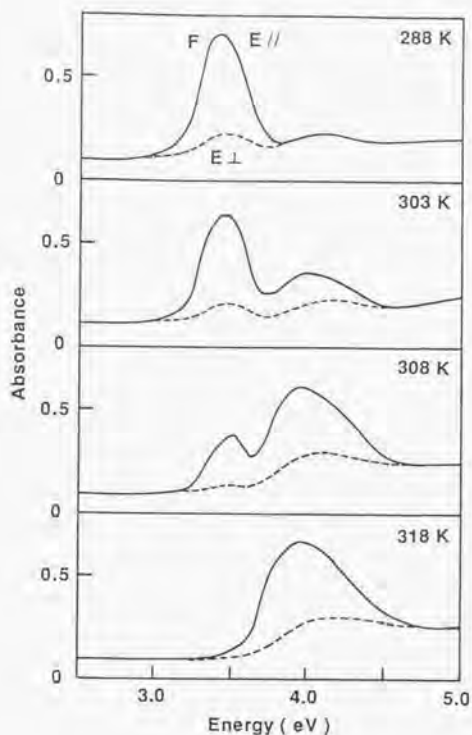


図 3-7. PDHS 配向膜の偏光吸収スペクトルの温度変化
 (— : 主鎖に平行な偏光成分, - - - : 垂直な偏光成分)。

§ 6. 結語

PDHS 薄膜をラビング処理することによって、主鎖がラビング方向に沿って配向した配向膜を作製できることが分かった。この簡単な配向膜作製法は、他のポリシラン、ポリゲルマン薄膜にも適用できることを示した。また、ラビング処理による PDHS 薄膜の構造変化について、偏光吸収スペクトル、AFM、IR スペクトル、X 線回折を用いて調べた。IR スペクトルによって、配向膜中での PDHS のヘキシル側鎖基が、基板に対してほとんど垂直に配向していることが明らかになった。また、温度変化により主鎖構造がトランス構造から乱れた構造に変化することにより、最低励起子に帰属される吸収の異方性が減少することを示した。

参考文献

- 1) L.A.Harrh and J.M.Zeigler, *Macromolecules*, 20, 601(1987).
- 2) H.Kuzmany, J.F.Rabolt, B.L.Farmer, and R.D.Miller, *J.Chem.Phys.*, 85, 7413(1986).
- 3) F.W.Embs, G.Wegner, D.Neher, P.Albouy, R.D.Miller, C.G.Willson, and W.Schrepp, *Macromolecules*, 24, 5068(1991).
- 4) R.G.Greenler, *J.Chem.Phys.*, 44, 310(1966).
- 5) J.F.Rabolt, D.Hofer, R.D.Miller, and G.N.Fickes, *Macromolecules*, 19, 611(1986).
- 6) S.Krimm, C.Y.Liang, and G.B.B.M.Sutherland, *J.Chem.Phys.*, 25, 549(1954).
- 7) R.G.Snyder, S.L.Hsu, and S.Krimm, *Spectrochim.Acta*, 34, 395(1978).
- 8) V.M.Hallmark, R.Sooriyakumaran, R.D.Miller, and J.F.Rabolt, *J.Chem.Phys.*, 90, 2486(1989).
- 9) H.Kuzmany, J.F.Rabolt, B.L.Farmer, and R.D.Miller, *J.Chem.Phys.*, 85, 7413(1986).
- 10) A.J.Lovinger, F.C.Schilling, F.A.Bovey, and J.M.Zeigler, *Macromolecules*, 19, 2657(1986).

第4章：バンド構造と偏光紫外吸収特性

§ 1. 緒言

ポリシランの理論的バンド構造について、種々の計算手法による多くの研究報告がある [1-5]。その結果によれば、価電子バンドの最上端と伝導バンドの最下端が同じ $k=0$ (Γ 点) にあるため、運動量変化を伴わずに価電子バンドから伝導バンドへ電子が光励起により遷移できる。ポリシランは、直接遷移型の1次元半導体と見なされている。しかし、このようなポリシランの電子構造全体の特徴は、まだ実験的研究によって明らかにされていない。これまでポリシラン配向膜の作製に関する手法がなかったためである。前章では、ラビング処理によって配向膜が作製できることを述べた。その配向膜を用いることによって、真空紫外領域から可視領域わたる広いエネルギー範囲にわたる偏光吸収特性を測定すれば、その結果を理論的に計算されているバンド構造と比較することにより、ポリシランの電子構造全体の特徴を明らかにすることができると思われる。

ここで用いたポリシランは、トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン (PDHS) で、高エネルギー側の励起状態を調べるために、軌道放射光を利用して、真空紫外領域までの光学測定を行った。PDHS配向膜の偏光吸収スペクトル測定から、観測される遷移の偏光特性を調べ、理論計算されたバンド構造による光学遷移の選択則を考慮して、それぞれの遷移の起源を同定した。

また、温度変化によりトランス構造から乱れた構造に主鎖構造が、相転移することによるPDHSの電子構造の変化も偏光吸収スペクトルから調べた。

§ 2. 測定方法

真空紫外領域の吸収特性を分光測定するために、透過波長が1100 Å (11 eV) 以上であるフッ化リチウム (LiF) を基板として用いた。薄膜、および配向膜は、第2章、および第3章で述べた方法により作製した。軌道放射光の光源として、電子エネルギー0.75 GeVである分子研 (岡崎市) のUV-SORを使用した。分光器は、瀬谷・波岡型回折格子を用い、分解能は約0.7 nmであった。分光した軌道放射光を基板上の膜面に対して垂直に入射した。透過した光をサリチル酸ナトリウムで塗布した検出器で受け、サリチル酸ナトリウムの発光効率を1と仮定することにより、真空紫外光を紫外-可視光変換して吸収スペクトルを測定した。O₂の吸収が2000 Å (6.2 eV) 以下に、N₂の吸収が1000 Å (12 eV) 以下に存在するため、真空紫外領域の測定には、試料を高真空系に保ちながら測定する必要がある。そのために、試料の着脱に時間を要するので、1つのホルダーに

4~6個の試料をつけ、効率よく測定を行った。薄膜の温度は、循環加熱・冷却器により制御した。紫外と可視領域の偏光吸収スペクトルは、通常の分光光度計を用いて、真空紫外領域で測定した同じ試料を用いて測定した（測定方法は、第5章を参照）。

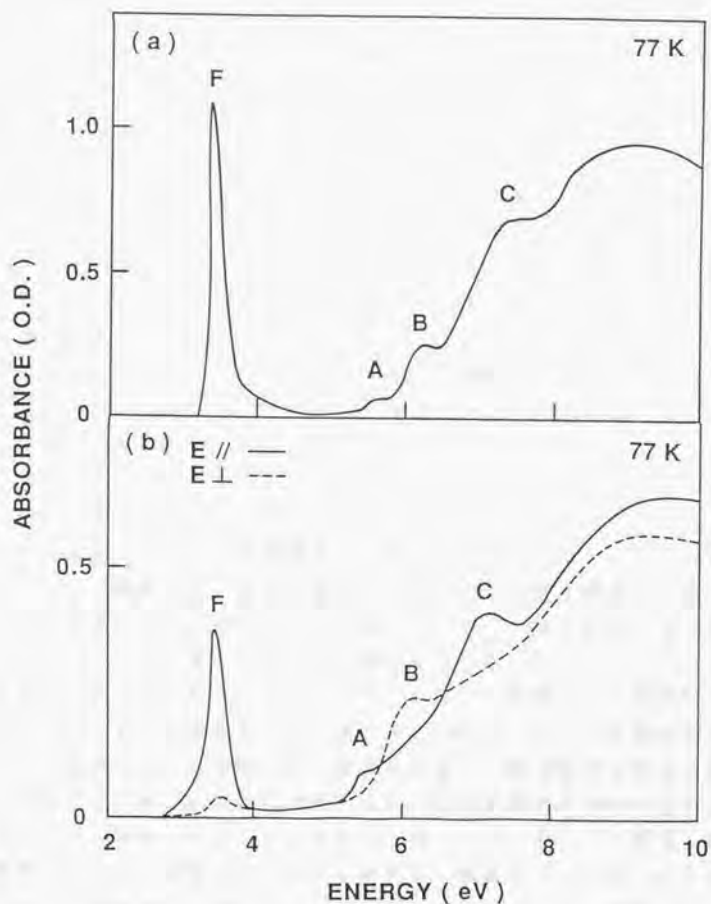


図4-1. PDHS薄膜の(a)非配向膜の吸収スペクトルと(b)配向膜の偏光吸収スペクトル
 (— : 主鎖に平行な偏光成分、 ---- : 垂直な偏光成分)。
 測定は77Kで行った。

§ 3. ポリジヘキシルシラン配向膜の偏光真空紫外吸収スペクトル

トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン (PDHS) 非配向膜の吸収スペクトル (a) と配向膜の偏光吸収スペクトル (b) を 図4-1 に示した。非配向膜の吸収スペクトルには、3.4 (F)、5.5 (A)、6.2 (B)、7.3 (C) eV に極大構造が観測された。PDHS の側鎖基に存在するアルキル基 (ヘキシル基) の $\sigma-\sigma^*$ 遷移に対応する吸収端が 8 eV 付近であることから [6, 7]、8 eV 以下に観測される上記の 4 つの吸収帯は、ポリシランの主鎖に特徴的な吸収遷移であると考えられる。さらに、配向膜の偏光吸収スペクトルから、遷移 F, A, および C はポリマー主鎖に平行な偏光特性を示し、これに対して遷移 B は垂直な偏光特性を示した。これらの吸収遷移の偏光特性と極大位置が、表4-1 にまとめてある。

非配向膜のスペクトル形状と比較して、配向膜の遷移 F のスペクトル幅が広く、その極大位置がわずかに高エネルギー側に移動している。この変化の原因は、ラビング処理による膜面の乱れによると考えられる。また、配向膜の遷移 F のスペクトルの裾が、非配向膜より低エネルギー側に延びていることも、配向膜で構造が乱れていることを示唆している。しかし、そのような欠点にもかかわらず、配向膜には明かな偏光特性をもった遷移が観測される。バンド構造との比較から、以下のようにそれぞれの遷移の帰属が可能になる点が、配向膜の大きな利点である。

§ 4. バンド構造との比較

図4-1 に 観測された 4 つの遷移を、1次元ポリシランについての理論的バンド構造によって解釈することができる。ポリシランの電子構造の計算は、種々のバンド計算法によって行われているが、その中で、第1原理に基づいた密度汎関数近似によって計算されたバンド構造を用いた [3, 4]。トランス型主鎖構造を有するポリジメチルシラン (PDMS) に対して計算された理論的バンド構造を 図4-2 に示す。側鎖基がメチル基である PDMS は、 D_{2h} の対称性をもつ。ポリシランの場合、2つの隣接した Si 原子が結合して混成軌道を形成する。その Si 原子が連なり、高分子構造に成長すると、各分子軌道状態は分散をもち、非局在的なバンド状態となる。そのために、ポリシランのバンド構造には、フェルミ面近傍に 6 つの特徴的なバンドが現れる。価電子バンドは、エネルギーの低い方から、結合性 $s\sigma$ 、擬 π 、 $p\sigma$ バンドと呼ばれている。価電子バンドの上端は、Si の 3p 軌道に由来する σ 電子の結合状態である。これに対して、伝導バンドの下端は、Si の 3s と 3p の混成軌道の反結合状態に対応する。ポリシランの σ 電子に関係した遷移を考える限り、ポリシラン主鎖骨格と側鎖基の間の相互作用はあまり大きくない。特に、側鎖基にアルキル基が存在するアルキルポリ

シランでは、両者の電子状態を切り離して考えることができる。そこで、8 eV以下に観測される偏光特性をもった4つの遷移の帰属を、バンド構造での価電子バンドと伝導バンドの間の光学遷移の選択則に基づいて解釈することにする。

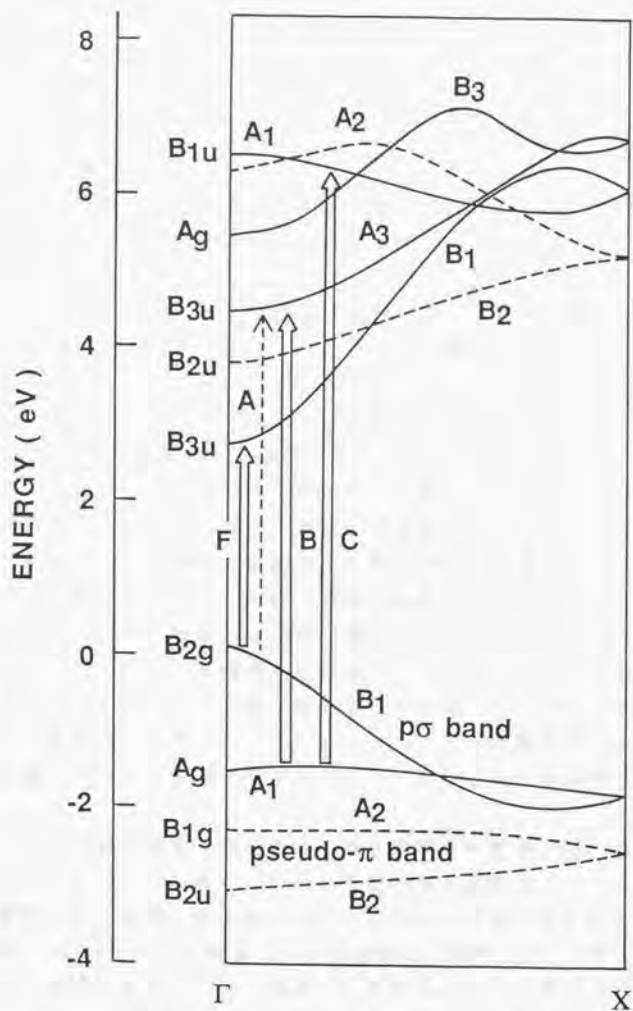


図4-2. トランス型主鎖構造を有するポリジメチルシラン $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n]$ のバンド構造 [3]. 矢印は観測された吸収遷移との対応を示す。

まず、とりあえず光学遷移に励起子効果を考慮せず、 Γ 点近傍での1電子励起による電子遷移によって支配されていると仮定する。 D_{2h} の対称性での遷移の選択則を考え、前述のポリシランのバンド構造と比較すると、ポリシラン主鎖軸に対する偏光に関する光学遷移は、次の通りになる。

平行な偏光特性： $B_{2g} \rightarrow B_{3u}, A_g \rightarrow B_{1u}$

垂直な偏光特性： $B_{1g} \rightarrow B_{3u}, B_{2u} \rightarrow A_g$ (トランス面と主鎖軸に垂直)

$A_g \rightarrow B_{3u}$ (トランス面に平行で主鎖軸に垂直)

トランス型主鎖構造を有するPDHS配向膜の偏光吸収スペクトルで観測された4つの遷移の中で、主鎖方向に強く偏光した3.4 eVの遷移Fは、これより低エネルギー側に電子遷移が観測されないことから、価電子バンドの最上端から伝導バンドの最下端への $\sigma_v - \sigma^*$ 遷移に対応していると考えられる。正確には、第6章で議論されるように、 $\sigma - \sigma^*$ のバンド間遷移に関係した励起子遷移に帰属される。ポリシラン主鎖に平行な偏光での他の許容な $\sigma - \sigma^*$ 遷移は、図4-2の矢印Cによって示されるように、8 eV付近に存在していると予測される。これは、7.3 eV付近に観測される遷移Cに対応すると考えられる。この遷移Cは、価電子バンド(σ_v バンド)の下端から、 σ 電子の伝導バンドの上端近くへの遷移に対応する。これに対して、遷移Fはほぼバンド・ギャップの遷移に対応する。したがって、遷移FとCのエネルギー差が、 σ 電子の(価電子バンドと伝導バンドを合わせた)分散の幅、正確には結合状態密度分布のエネルギー幅の目安を与えることになる。この実測値は3.9 eVであり、バンド計算による5.6 eVよりやや小さい。実験値と計算値の差の原因は、第1原理に基づいた密度汎関数近似によるバンド計算で求められた伝導バンドで、 σ 電子共役の見積りが過大であるためと考えられる。しかし、バンド計算結果に示されているように、価電子バンドの σ 電子が非局在化していることが実際的に明らかとなった。

ポリシラン主鎖に垂直な偏光特性を示す遷移Bの起源には、種々の可能性が考えられる。そのエネルギー(6.2 eV付近)が比較的小さいから、ポリシラン主鎖に垂直な許容遷移の中で最も低エネルギーに位置するものと考えられる。バンド構造で6 eV付近に予測されている遷移は、図4-2の矢印Bによって示された $A_g \rightarrow B_{3u}$ 遷移であり、それが遷移Bに対応するものと推測される。前述のように、 $A_g \rightarrow B_{3u}$ の遷移は D_{2h} 対称の選択則から、トランス面に平行で主鎖軸に垂直な偏光特性をもっている。第3章で述べた配向膜の構造解析から、PDHSのヘキシル側鎖基が基板に対して垂直に、すなわちPDHS主鎖のトランス面が基

板に対して平行に配向していると結論された。この結果は、PDHS配向膜で測定された垂直偏光成分Bの同定の結果と矛盾しない。

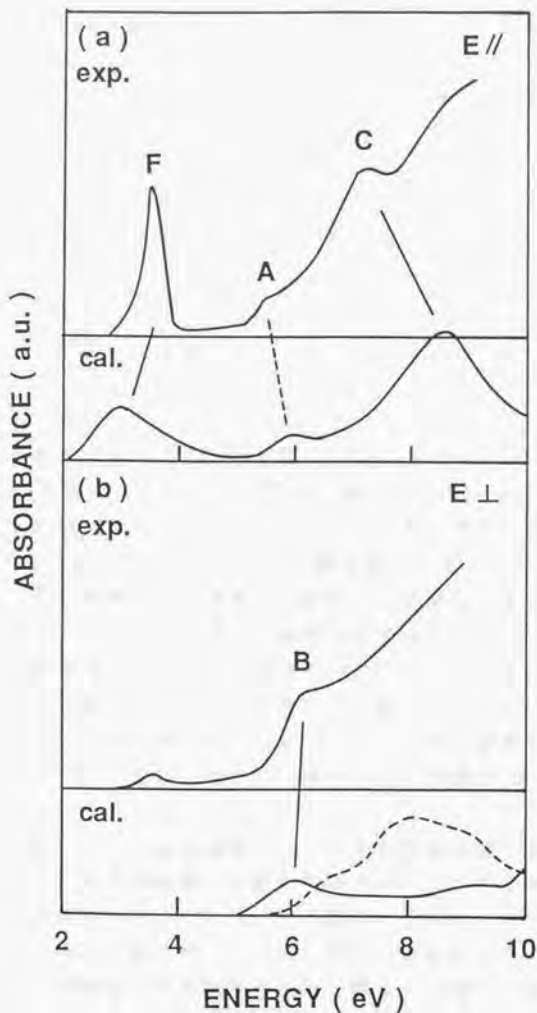


図4-3. PDHS配向膜の偏光吸収スペクトルと $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n$ のバンド構造計算結果[3]との比較：
 (a)主鎖に平行な偏光成分、(b)垂直な偏光成分。

ポリシラン主鎖に平行な偏光特性を示す遷移Aの起源に関しては、2つの異なる解釈が考えられる。第一は、遷移Aをバンド間遷移に帰属させることである。遷移Aが5.5eVに観測されているため、6eV付近に存在すると理論的に予測されている主鎖に平行な $B_{2u} \rightarrow B_{3u}$ 許容遷移(図4-2の矢印A)に対応するという解釈である。第二の解釈は、ポリシラン主鎖上で σ 電子系が強い電子相関効果をもつことを考慮すると、2電子励起配置状態を含む高エネルギー励起子状態に帰属されるべきものという可能性である。この遷移Aの起源については、第6章でさらに詳しい議論をする。

最後に、トランス型主鎖構造を有するPDMSについてバンド構造に基づいて計算された理論的偏光吸収スペクトルと、実際に観測されたトランス型主鎖構造を有するPDHSの偏光吸収スペクトルの比較を行った。主鎖軸に対して平行と垂直な偏光成分に分けた比較を図4-3に示してある。観測された各遷移構造は、バンド計算による結果〔3〕とかなり良い対応を示すことが分かる。

§ 5. 主鎖構造依存性

トランス型主鎖構造を有するPDHS薄膜は、温度が変化すると、約316K付近でトランス構造(低温相)から乱れた構造(高温相)に主鎖構造相転移を示す〔8〕。この主鎖構造相転移によるポリシランの電子構造の変化を調べるために、PDHS配向膜の偏光吸収スペクトルの温度変化を測定した。図4-4は、低温相でのトランス型主鎖構造と高温相での乱れた主鎖構造の間の偏光吸収スペクトル変化を、ポリシラン主鎖に平行と垂直な偏光成分に分けて示してある。ポリシラン主鎖に特徴的なスペクトル構造を示す8eV以下の領域で、いくつかの特徴的な吸収変化が観測された。全体的に、高温相ではスペクトルの異方性が減少し、スペクトル形状の幅が広がる。トランス型主鎖構造と乱れた主鎖構造について、ポリシラン主鎖に特徴的な遷移の極大位置が表4-1にまとめられている。

ポリシラン主鎖に平行な偏光吸収スペクトルを詳細に調べるために、トランス型主鎖構造と乱れた主鎖構造での偏光吸収スペクトルの2次エネルギー微分を計算した。その結果を図4-5に示した。図中の矢印は、それぞれの主鎖構造での遷移FとCの極大位置を示している。図から明かなように、トランス構造から乱れた構造に主鎖構造が相転移するのに伴って、遷移Fは0.6 eV高エネルギー側に移動するのに対して、遷移Cは0.4eV低エネルギー側に移動している。前述のように、遷移FとCのエネルギー差は、ポリシラン主鎖に沿っての σ 電子の非局在化の目安になる。したがって、遷移FとCの極大位置が相反する方向に移動すること、すなわち両者の間のエネルギー差が減少することは、主鎖

構造がトランス構造から乱れた構造に相転移することによって、 σ 電子の非局在性が減少することを示している。さらに、遷移Aは高温相では完全に消失することが観測されている。遷移Aが一次的に伸張したトランス型主鎖構造に固有な遷移であることを示唆している。

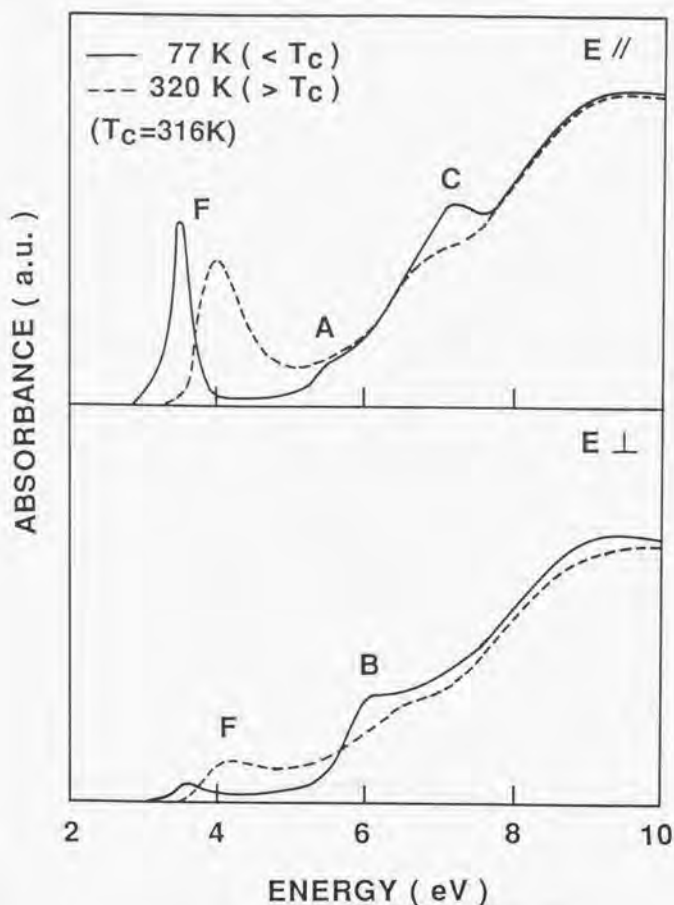


図4-4. PDHS配向膜の偏光吸収スペクトルの主鎖構造依存性
 (— : トランス構造、 - - - - : 乱れた構造)。
 上図は主鎖に平行な偏光成分の、下図は垂直な偏光成分のスペクトルを表している。

表4-1. 主鎖構造相転移による吸収遷移の極大位置の変化.

Transition(notaton)	F	A	B	C
polarization	//	//	⊥	//
trans-planar (eV)	3.4	5.5	6.2	7.3
disordered (eV)	4.0	—	6.5	6.9

// : parallel to polysilane chain, ⊥ : perpendicular

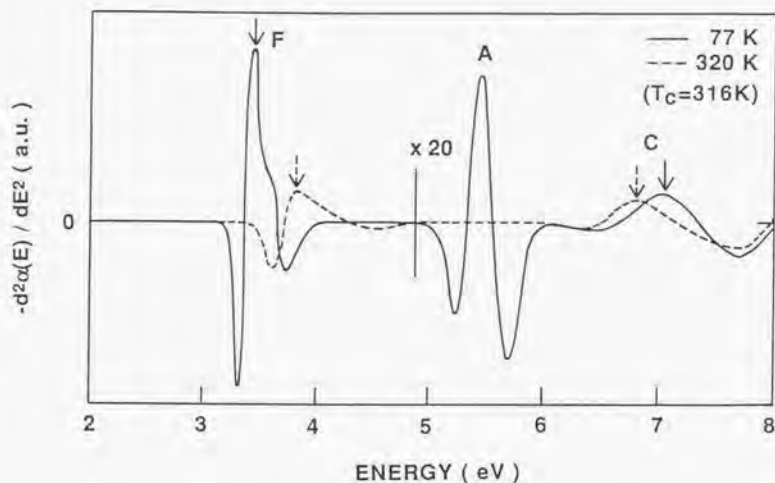


図4-5. PDHS配向膜の主鎖に平行な成分の偏光吸収スペクトルの2次エネルギー微分の主鎖構造依存性
(— : トランス構造、 --- : 乱れた構造) .

§ 7. 結語

トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン (PDHS) の配向膜を用いて、真空紫外から可視領域にわたる広いエネルギー範囲にわたる偏光吸収スペクトルを軌道放射光を用いて測定した。明確な偏光特性を示すポリシラン主鎖に特徴的な4つの吸収遷移が8 eV以下に観測された。これらの吸収遷移の起源を、トランス型主鎖構造を有するポリシランに対して理論計算されたバンド構造と比較して考察し、それぞれの同定を行った。その結果から、 σ 電子バンドの分散の幅を見積もることができた。トランス型主鎖構造では、 σ 電子がポリシラン主鎖に沿って大きな非局在性を有することを明らかにした。また、温度変化によりトランス構造から乱れた構造に主鎖構造が相転移することにより、 σ 電子の非局在性が減少することが観測された。

参考文献

- 1) K. Takeda, H. Teramae, and N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 8186(1986).
- 2) H. Teramae and K. Takeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1281(1989).
- 3) J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B*39, 13350(1989).
- 4) K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B*39, 11028(1989).
- 5) N. Matsumoto and H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4481(1991).
- 6) S. Hashimoto, K. Seki, N. Sato, and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, 76, 163(1982).
- 7) T. Okabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35, 1496(1973).
- 8) A. J. Lovinger, F. C. Schilling, F. A. Bovey, and J. M. Zeigler, *Macromolecules*, 19, 2660(1986).

§ 1. 緒言

前章では、トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン(PDHS)の電子構造の特徴について述べた。ポリシランは、主鎖に直結した側鎖基のアルキル基の長さを変えることによって、主鎖構造が変化し、それに伴ってポリシランの電子状態やそれに伴う光電特性(吸収、発光など)を制御することができる。そこで、この章では、ポリシランで知られている3つの規則的な主鎖構造、すなわちトランス構造[1,2]、トランス・ゴーシュ交互構造[3]、および7/3ヘリックス構造[4]を有するポリシランについて、それぞれの吸収と発光特性を測定し、その σ 電子状態の主鎖構造依存性を調べた。規則的な主鎖構造を有するそれぞれのポリシランでは、温度を変えることによって、規則構造(低温相)から乱れた構造(高温相)に主鎖構造が変化する[2-4]。これらの主鎖構造相転移に伴う吸収特性の変化についても測定し、その結果を比較した。

ここで用いたポリシランは、ポリジヘキシルシラン(PDHS:トランス構造)、ポリジテトラデシルシラン(PDTS:トランス・ゴーシュ交互構造)、およびポリジブチルシラン(PDBS:7/3ヘリックス構造)である。また、比較のために、低温においても乱れた構造を保っているポリメチル-4-メチルペンチルシラン(PMPS:乱れた構造)について調べた。

最後に、光励起エネルギーの伝播効果やその応用の観点から、発光中心の制御を行うための材料設計を試み、それに基づいて発光材料に適したポリシラン系を実際に合成した。これらの結果から、発光中心の制御の可能性について検討する。

§ 2. 測定方法

吸収測定的光学系と検出系の構成を図1-1に示す。光源ランプ(重水素ランプ)からの光を周波数500 Hzのチョッパーで周期的な断続光とし、これを焦点距離1mの分光器とブレイズ波長3000Åの回折格子の組み合わせで単色光とする。サンプルを透過した光をマルチアルカリ受光面の光電子増倍管で検出する。検出した光電流を電流-電圧(I-V)変換器(変換率 10^6)によって電圧に変換し、ロックインアンプ(セイコーEG&G社製:モデル5210)に入力する。チョッパーの周波数の信号だけをロックインアンプにより同期検出し、その出力信号をコンピューターで処理する。サンプルから得られた信号を、試料がついていない基板について測定されたリファレンス信号で割り算することによって、吸収スペクトルが得られる。レンズによる色収差を避けるために、光学系はすべて凹

面鏡、あるいは平面鏡を用いて構成した。

発光測定的光学系と検出系を図5-2に示す。励起光源として高圧キセノンランプ(500 W)を用い、励起側の分光器(M_1)により分光した光をサンプルに照射する。励起波長は、分光器(M_1)の波長を選択することで変えることができる。サンプルからの発光を凹面鏡により発光側の分光器(M_2)の入口スリット上に集光し、分光した光を光電子増倍管で検出した。吸収測定と同じように、I-V変換器とロックインアンプで光信号を同期検出した。外部光の影響を避けるために、ライトチョッパーを前置分光器(M_1)の出口スリットの直後に置いた。キセノンランプの強い光が迷光として励起光に混入することを防ぐために、励起側の分光器(M_1)には焦点距離が長いものを使用した。また、発光側の分光器(M_2)の分光特性を補正するために、サンプルと同じ位置にスペクトル分布が正確に較正されている標準光源を置き、発光測定と同じ配置で測定した標準光源のスペクトルで割り算することによって、試料の発光スペクトルを求めた。

低温(77~4K)での吸収や発光などの分光測定をするために、図5-3に示したような2重構造を有するデュワー瓶を用いた。光が通過する窓の部分は、紫外領域まで測定できるように、石英で作られている。このデュワー瓶により、液体ヘリウム温度(4K)までの測定ができる。高温での分光測定には、温度制御したクライオスタット(オックスフォード社製:CF1204)を用いた。測定温度は、±1Kの範囲で自動制御によって設定できる。

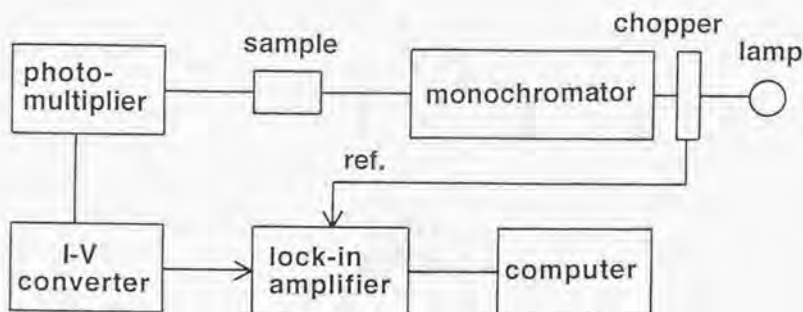


図5-1. 吸収測定的光学系および検出系の構成。

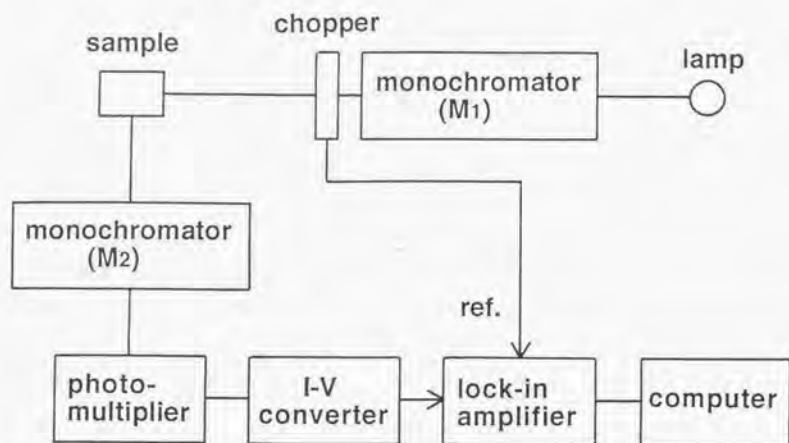


図 5 - 2. 発光測定 of 光学系および検出系の構成.

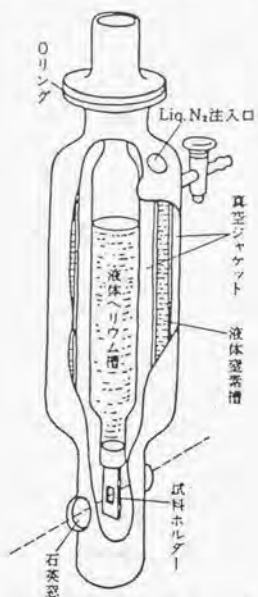


図 5 - 3. 低温測定用の 2 重構造を有するデュワー瓶.

§ 3. 吸収スペクトルの主鎖構造依存性

77Kで測定したPDHS、PDTDS、およびPDBS薄膜の吸収スペクトルを図5-4に示す。前述のように、PDHS、PDTDS、およびPDBS薄膜は、低温でそれぞれ、トランス構造、トランス・ゴーシュ交互構造(TGTG')、および7/3ヘリックス構造の主鎖構造をとる[2-4]。いずれの吸収スペクトルについても、最低一重項励起子状態に帰属される鋭い極大構造が観測される(吸収遷移の詳細な帰属については、次章を参照)。これらの吸収の極大位置は主鎖構造に強く依存する。それぞれの吸収極大は、トランス構造では3.4eV、TGTG'構造では3.7eV、7/3ヘリックス構造では4.0 eVに位置する。このような主鎖構造依存性は、それぞれの主鎖上での σ 電子の非局在化の程度を反映している。理論的に計算されたバンド構造によると、バンド・ギャップの値はポリシランの主鎖構造に依存しており[5-7]、その結果と図5-4に見られる吸収スペクトルの変化とは定性的に一致している。

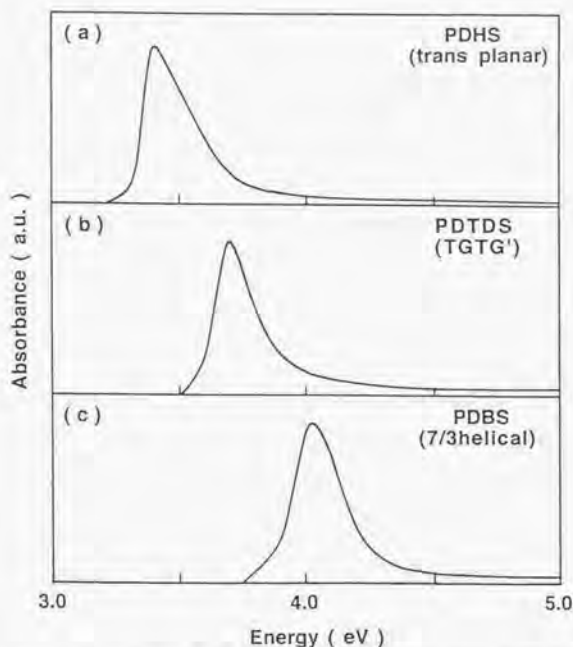


図5-4. ポリシラン薄膜の吸収スペクトルの主鎖構造依存性：
(a)トランス構造、(b)トランス・ゴーシュ交互構造、
(c)7/3ヘリックス構造。測定は77Kで行った。

§ 4. 主鎖構造相転移による吸収スペクトル変化

規則的な主鎖構造を有する3種のポリシランでは、温度を変えることによって、主鎖構造が規則構造の低温相から乱れた構造の高温相に変化する〔2-4〕。この主鎖構造相転移に伴う吸収スペクトル変化を、それぞれの高温相と低温相の吸収スペクトルの比較として 図5-5に示した。低温相での吸収スペクトルは77 Kで測定した。主鎖構造相転移の温度は3つのポリシランで異なる。それぞれの主鎖構造相転移とその温度を表5-1にまとめてある。いずれのポリシランについても、相転移に伴って吸収の極大位置が移動し、スペクトル幅が広がる。また、高温相では、PDHS、PDTDS、およびPDBSの吸収スペクトルが、互いに非常に似かよった形状を示す。高温相での乱れた主鎖構造の吸収スペクトルを比較するために、低温でも乱れた主鎖構造を有するポリメチル-4-メチルペンチルシラン (PMMPs) を合成し、77 Kでその吸収スペクトルを測定した (図5-5(d))。PMMPs は、側鎖基に枝別れ構造をもつポリシランであり、低温でも規則構造をとらない〔8〕。このPMMPs薄膜の吸収スペクトルと、高温相のPDHS薄膜、PDTDS薄膜、およびPDBS薄膜の吸収スペクトルとは、その形状や極大位置がきわめてよく類似している。これは、乱れた主鎖構造での幅の広い吸収スペクトル形状が、一次元性の低下 (共役長の減少) と空間的不均一性によるボケ (inhomogeneous broadening) の効果を受けたものであることを示している。

表5-1. 種々のポリシランの主鎖構造相転移とその温度。

$-(R_1R_2Si)_n-$	Backbone conformation	Transition temperature
PDHS : $R_1=R_2=n$ -hexyl	trans-palañar → disordered	315K
PDTDS : $R_1=R_2=n$ -tetradecyl	trans-gauche → disordered	328K
PDBS : $R_1=R_2=n$ -butyl	7/3 helical → disordered	356K
PMMPs : R_1 =methyl R_2 =4-methylpentyl	disordered	no

高温相では、トランス型主鎖構造 (PDHS) と TGTG' 型主鎖構造 (PDTDS) の吸収の極大位置が、高エネルギー側 (3.9 eV) に移動している。これは、主鎖構造の変化により、ポリシラン主鎖に沿って広がっている σ 電子の実効的な共役長 (非局在性) が減少していることを示している。これに対して、7/3 ヘリックス

ス型主鎖構造 (PDBS) では、その極大位置が高温相で低エネルギー側に移動する。いずれのポリシランについても、低温相と高温相の間のスペクトル変化 (サーモクロミズム) が温度変化に対して可逆的である。これは、温度変化により、主鎖構造が可逆的に変化することを示している。

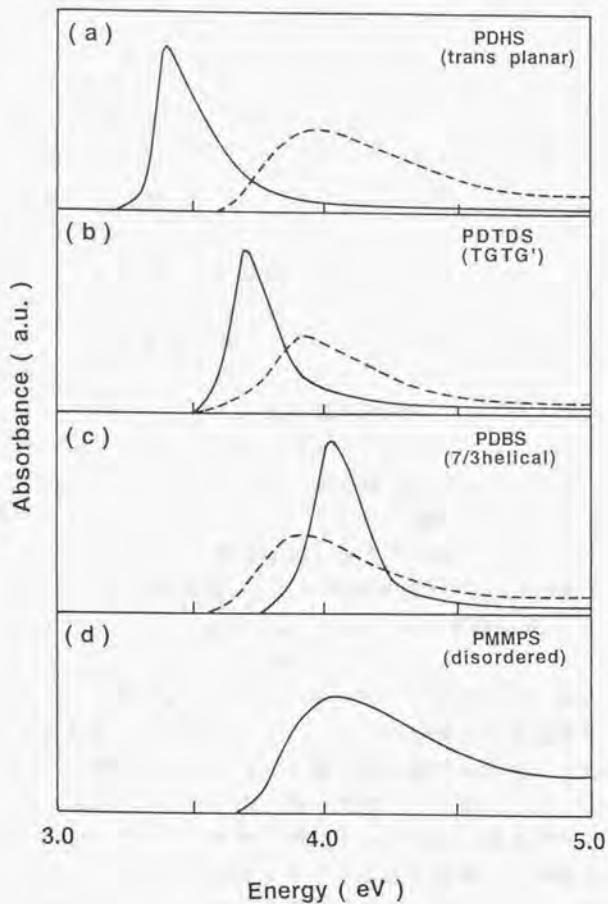


図5-5. 種々のポリシラン薄膜の吸収スペクトル: (a)PDHS、(b)PDTDS、(c)PDBS、(d)PMMPS. 測定は77Kで行った。破線は、それぞれのポリシランの主鎖構造相転移の温度以上で測定した吸収スペクトルを表している。

§ 5. 発光スペクトルの主鎖構造依存性

ポリシラン系高分子を紫外光で励起すると、高い発光量子効率($\eta > 0.1$)を示す発光が観測される [9]。77Kの低温相で測定したPDHS薄膜(トランス構造)、PDTDS薄膜(TGTG'構造)、PDBS薄膜(7/3-ヘリックス構造)、およびPMMPs薄膜(乱れた構造)の発光スペクトルを図5-6に示した。励起光としては、4.0eVの高圧キセノンランプを用いた。比較のために、同じ温度で測定したそれぞれの吸収スペクトルを一緒に示してある。吸収スペクトルと同様に発光スペクトルについても、主鎖構造に依存する特徴的な性質が見られる。トランス型主鎖構造とTGTG'型主鎖構造の発光スペクトルの極大は、吸収スペクトルの極大とほとんど同じ位置にあり、ストークスシフトや振動構造が認められない。このような共鳴型の発光は、多くの炭素系の π 共役高分子や他の一次元系物質の場合とは対照的である。これらの系では、一般的に、一次元系に特有な強い電子-格子相互作用による緩和効果によって、大きな低エネルギー移動(ストークスシフト)と幅の広いスペクトル形状を示す。また、発光効率もきわめて低い。ポリシランでの強く鋭い共鳴発光は、多くの高分子半導体の中でもきわめて例外的である。

これに対して、7/3ヘリックス型主鎖構造の発光スペクトルには、明かなストークス移動が観測される。その吸収スペクトルは、低エネルギー側に延びた裾を引いているが、発光の極大はその裾の端(約3.6 eV)に位置している。このような特徴は、間接バンド・ギャップをもつ半導体やイオン結晶(たとえばハロゲン化アルカリ [10])で観測される発光の特徴と一致している。このことは、7/3ヘリックス型主鎖構造では、長周期構造のためにk空間でバンドが折り返され、直接励起子(4.0eV)より低エネルギー側に間接励起子(3.6~3.7 eV)が位置していることによるものと推測される [6]。

低温でも乱れた主鎖構造を有するPMMPsは、前述のように幅の広い吸収スペクトル形状を示すが、その発光スペクトルは規則的な主鎖構造を有する他の3種のポリシランの発光スペクトルと同様に鋭い形状を示す。その極大位置は、吸収スペクトルの低エネルギー側の端に位置している。このことは、比較的短い共役長をもったセグメントの光励起によって生じた励起子が、より低い励起子エネルギーをもった長い共役長のセグメントに移動し、最終的に最も長いセグメント(吸収スペクトルの低エネルギー端)に達してから、再結合することによると考えられる。これは、光励起された励起子が、ポリシラン主鎖上や主鎖間を自由に運動していることを示唆している。

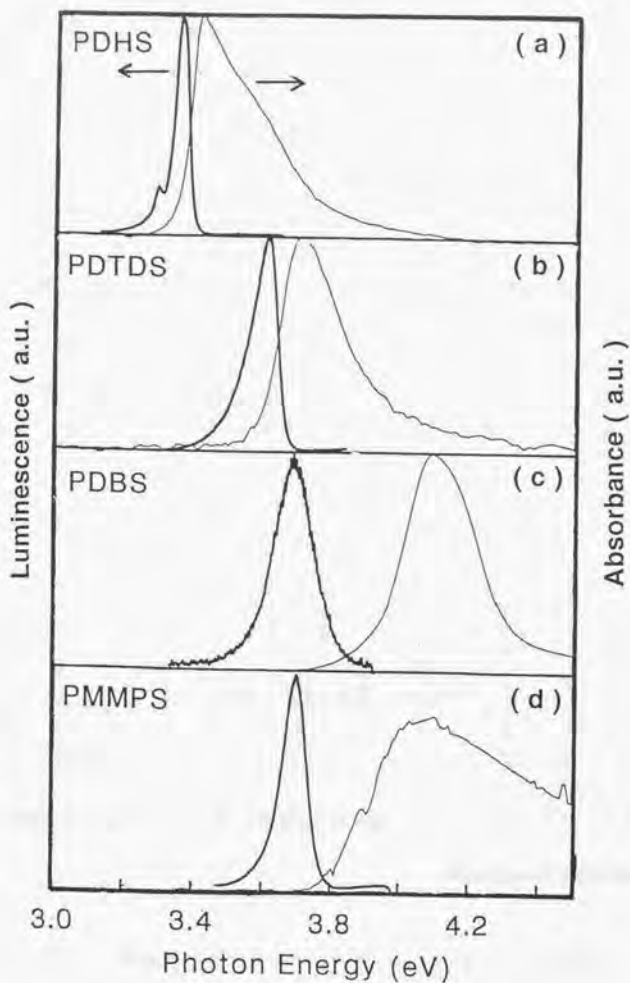


図5-6. 種々のポリシラン薄膜の発光(—)と吸収(---)スペクトル:
 (a)PDHS (トランス構造)、(b)PDTDS (トランス・ゴーシュ交互構造)、
 (c)PDBS (7/3ヘリックス構造)、(d)PMMPS (乱れた構造)。
 測定は77Kで行い、高圧キセノンランプ(4.0eV)で励起した。

§ 6. 発光中心の制御

6. 1 発光中心の分子設計

上述の実験結果から、光励起された励起子は、ポリシランの主鎖上や主鎖間を自由に運動し、次第に励起エネルギーの最も低いセグメント上に達してから、再結合発光することが知られた。したがって、化学的手法によって励起子エネルギーを低めることができれば、そのような箇所（発光中心）をポリシラン主鎖上に意図的に導入することによって、ポリシランの特性を活かした発光材料を設計できると考えられる。たとえば、発光中心の性質を制御することにより、種々の発光色を有するポリシランを分子設計することも可能となるだろう。このような系に対するモデル化合物として、2次元的な架橋点をもったポリシランを選んだ。ポリシラン主鎖上に光励起された励起子が、主鎖上を移動して、最終的に2次元的な架橋点に到達して再結合すれば、望みの発光スペクトルをもった効率の高い発光材料が得られうるであろうという発想である。このような考えに基づいて、ポリシランを実際に分子設計し、発光中心の制御を試みた。

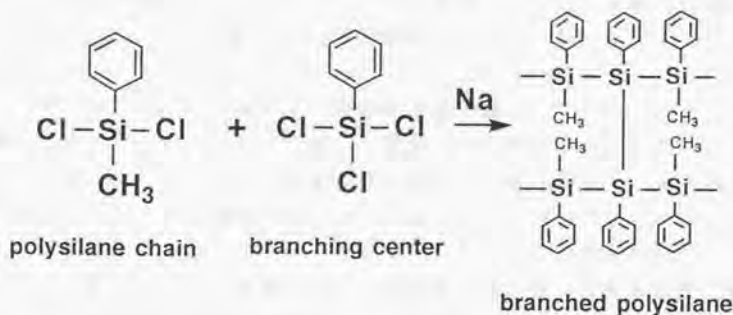


図5-7. 架橋したポリメチルフェニルシランの合成法。

6. 2 架橋したポリメチルフェニルシランの発光特性

実際に合成したポリシラン化合物は、図5-7に示したような構造の物質である。ポリシラン主鎖としては、側鎖基にフェニル基とアルキル基（メチル基）

が結合しているポリメチルフェニルシラン (PMPHS) を用い、架橋中心 (発光中心) としては、側鎖基としてフェニル基 (ベンゼン環) が結合しているものを用いた。フェニル基は分極が大きいため励起子吸引基として働く。そのために、2次元的な架橋点で励起子が局在化すると考えられる。目的のポリシランは、メチルフェニルジクロロシランとフェニルトリクロロシラン (架橋剤) との共重合によって合成した。架橋剤の量を制御することによって、2次元的な架橋点含量を変化させることができる。ちなみに架橋剤を加えなければ、ポリメチルフェニルシラン (PMPHS) が合成される。合成したポリシラン中の架橋点含量は、NMRによって確認した。

1次元的なポリメチルフェニルシランの発光スペクトルには、3.5 eVに極大のある鋭い発光と2.5eV付近の幅の広い発光が観測される (図5-8で架橋点含量0%の発光スペクトル)。その幅広い発光は、 $\sigma-\sigma^*$ 、あるいは $\pi-\pi^*$ 間の光励起に続く非輻射過程により (σ, π^*) の中間状態が形成され、これが基底状態に遷移するときの発光過程に対応すると考えられているが [11]、現在のところ、その正確な起源は分かっていない。これらの発光の起源を調べるために、架橋点含量の変化による吸収スペクトルと発光スペクトルを77 Kで測定した。その結果を図5-8に示す。励起光としては4.0eVの高圧キセノンランプを用いた。図中の%は架橋点含量を表している。ここで各試料についての架橋点含量、たとえば10%は、ポリシラン主鎖のSi原子100個内の10個で、他のポリシラン主鎖と架橋していることを表わしている。

吸収スペクトルについて見ると、架橋点含量が増えるにつれて、3.6 eVの吸収の幅が広くなり、低エネルギー側 (可視領域) に裾を引き始める。この吸収スペクトル変化は、ポリシラン粉末の色が架橋点含量の増加とともに無色から黄色に変化することでも確認できる。これは、ポリメチルフェニルシランの2次元的な架橋により、バンドギャップが減少していることを示唆している。これに対して、発光スペクトルはわずかな架橋点含量に対してもきわめて敏感な変化を示す。架橋点含量が0%の場合、3.5eVの鋭い発光の強度は幅の広い2.5eVの発光強度よりかなり大きい。架橋点を10%導入するだけで3.5eVの鋭い発光の強度がかなり減少し、さらに架橋点含量が増して20%に達すると、高エネルギー側の発光はほとんど観測されなくなり、2.5 eV付近の幅の広い発光だけとなる。この架橋点含量による発光スペクトルの変化から、2.5 eVの幅の広い発光の起源を考えると、架橋点による発光過程が関与していると推測される。したがって、ポリシラン主鎖間の架橋点を化学的手法により導入することによって、架橋点の発光過程を制御し、それによって発光材料の特性を改善することが可能と考えられる。

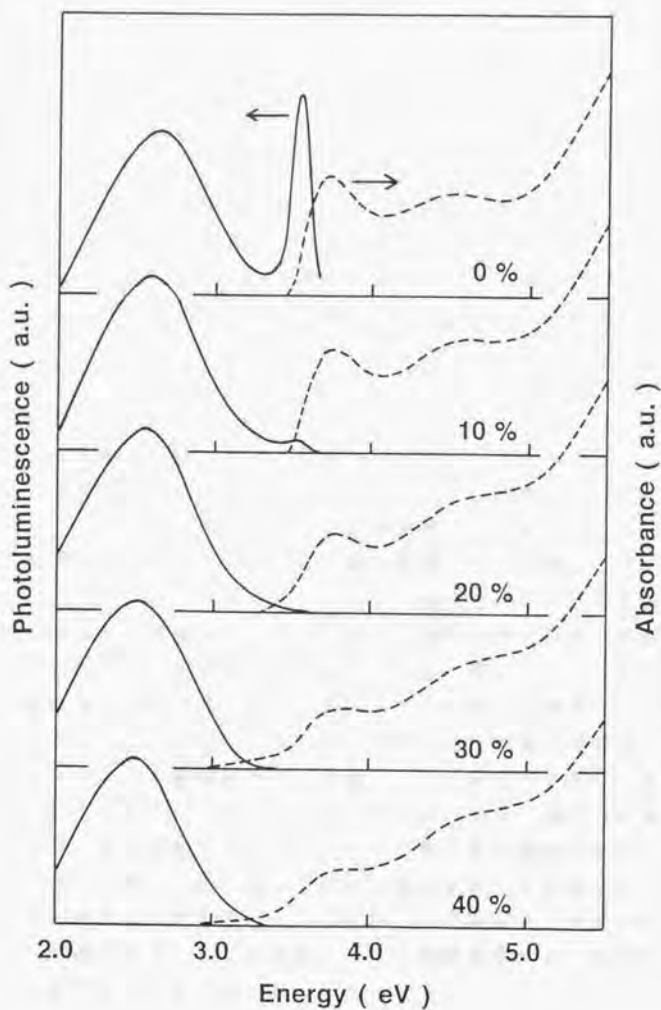


図 5-8. 2次元的に架橋したポリメチルフェニルシラン薄膜の吸収 (----) と発光 (—) スペクトル. 測定は77Kで行い、高圧キセノンランプ(4.0eV)で励起した. 図中の%は架橋点含量を表している.

架橋剤を含まないポリメチルフェニルシランの発光についても、同じような発光中心が関係している可能性がある。ポリメチルフェニルシランでは、側鎖基にフェニル基が存在しないポリジアルキルシランに比べて、その合成の際に大きな発熱反応を伴うため、反応を制御することが難しい。したがって、架橋剤が含まれていなくても、反応の途中でポリメチルフェニルシランの一次元主鎖の間にわずかながら架橋点が生じている可能性がある。架橋点含量0%のポリメチルフェニルシランの発光スペクトルに観測される2.5 eV付近の発光は、このような微量の架橋点での発光によると考えれば、架橋したポリメチルフェニルシラン系での測定結果と矛盾しない。光励起された励起子は、ポリシラン主鎖上をかなり自由に運動していると考えられるため、架橋点がわずかに存在するだけでも、励起子の大部分がその架橋点に捕らえられて輻射再結合すると推測される。

§ 7. 結語

ポリシランの側鎖基に存在するアルキル基の長さを変えることによって、ポリシランの主鎖構造が制御できることを利用して、主鎖構造（トランス構造、TG TG' 構造、7/3ヘリックス構造、および乱れた構造）の違いによる吸収と発光特性の変化を調べた。吸収スペクトルの極大位置は、主鎖構造に依存して変化する。また、いずれのポリシランについても、温度変化により規則構造から乱れた構造に主鎖構造が相転移し、それに伴って吸収の極大位置の移動とスペクトル幅の増大が生じることが見いだされた。他方、発光スペクトルについても、特徴的な主鎖構造依存性が見いだされた。トランス型主鎖構造とTG TG' 型主鎖構造を有するポリシランでは、一次元系では例外的な励起子共鳴発光が見られた。7/3ヘリックス型主鎖構造では、間接バンド・ギャップを介する励起子の再結合に由来すると考えられるストークスシフトの大きな発光が観測された。最後に、光励起された励起子がポリシランの主鎖上や主鎖間を自由に運動し、励起子エネルギーの低い位置に達し、再結合発光することを明かにした。さらに、発光中心を制御する可能性について検討し、必要な分子設計を行った。それに基づいて実際にポリシランを合成し、その構造制御により発光中心を制御することが可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) J.F.Rabolt, D.Hofer, R.D.Miller, and G.N.Fickes, *Macromolecules*, 19, 611(1986).
- 2) A.J.Lovinger, F.C.Schilling, F.A.Bovey, and J.M.Zeigler, *Macromolecules*, 19, 2660(1986).
- 3) B.L.Farmer, R.D.Miller, J.F.Rabolt, W.W.Fleming, and G.N.Fickes, *Bull.Am.Phys.Soc.*, 33, 657(1988).
- 4) F.C.Schilling, A.J.Lovinger, J.M.Zeigler, D.D.Davis, and F.A.Bovey, *Macromolecules*, 22, 3055(1989).
- 5) J.W.Mintmire, *Phys.Rev.* B39, 13350(1989).
- 6) H.Teramae and K.Takeda, *J.Am.Chem.Soc.*, 111, 1281(1989).
- 7) N.Matsumoto and H.Teramae, *J.Am.Chem.Soc.*, 113, 4481(1991).
- 8) R.D.Miller and J.Michl, *Chem.Rev.*, 89, 1359(1989).
- 9) L.A.Harrah and J.M.Zeigler, *Macromolecules*, 20, 601(1987).
- 10) Gebhardt and Kuhnert, *Phys.Lett.*, 11, 15(1964).
- 11) O.Ito, M.Terazima, T.Azumi, N.Matsumoto, K.Takeda, and M.Fujino, *Macromolecules*, 22, 1718(1989).

第6章：ポリシランの1次元励起子構造

§ 1. 緒言

ポリシランは、比較的簡単な化学的手法によって実現しうる極限的な量子細線と考えることができる。この系での非線形光学応答の起源やその共鳴効果を考える上で、ポリシランの一次元励起子状態の全体的な特徴を明かにすることは本質的に重要である。前章では、ポリシランの光学的許容遷移による吸収や発光過程を、4種の主鎖構造について調べ、さらに温度変化による主鎖構造相転移に伴うこれらのスペクトルの変化について検討した。この章では、2光子吸収分光法や電場変調分光法を用いて、種々の主鎖構造（トランス構造、トランス・ゴーシュ交互構造(TGTG')、7/3ヘリックス構造、および乱れた構造)を有するポリシランでの光学的(1光子)に禁制な励起状態を調べた。2光子吸収分光法は遷移禁制な対称性(パリティ)をもつ励起状態を検出するのに有用である。また、電場変調分光法は外部電場によってポリシランの対称性を破ることによって、1光子吸収分光法では検出できない1光子禁制の励起子構造や1光子遷移許容であっても、バックグラウンドに埋まった微弱な励起状態の構造を探る上に有用な知見を与える。そのために、それぞれのポリシランについて、線形(1光子吸収)、および非線形(2光子、および電場変調吸収)スペクトルを測定し、その結果を解析することによってポリシランでの1次元ワニア励起子構造を明らかにした。また、ポリシランの1次元励起子準位に共鳴する多光子過程による3次非線形光学効果を検討した。

§ 2. 1次元励起子構造

最初に、1次元励起子の準位構造についてその特徴を考察する。励起子とは、光励起により生成した電子と正孔が、その間に働くクーロン相互作用により互いに束縛されることによって生じる電氣的に中性な電子-正孔対のことである[1]。電子と正孔の間に働くクーロン相互作用によって、バンド・ギャップよりも低い励起エネルギーをもつ励起子が生成する。直接遷移で作られる励起子のエネルギー準位を図6-1に示した。

一般的に、ポリシランで観測される励起子構造に関しては、種々の理論的解釈が考えられているが、光励起によって生成した電子と正孔の間に働くクーロン相互作用が終状態で考慮されている1次元半導体モデルが近似的に成り立つ。そこでは、電子相関が平均場としての1電子近似のバンド構造にすでに考慮されている1電子バンド構造が基本になる。1次元半導体の励起子(ワニア励起子)に対する有効質量近似でのシュレディンガー方程式は、1次元水素原子の

問題と等価である。誘電率による遮蔽効果により緩く束縛された電子-正孔対は、水素原子の電子と陽子の関係に対応する。ワニア励起子のエネルギー準位には水素原子類似の不連続準位構造が生じると予想される。

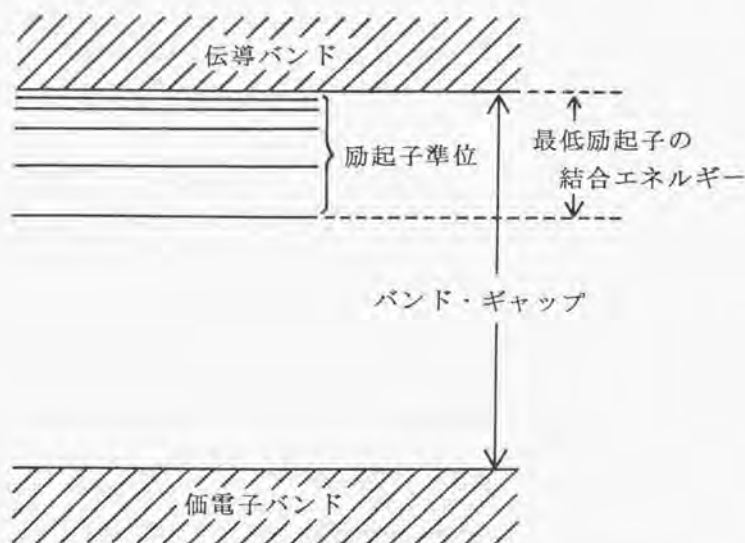


図6-1. 直接遷移で作られる励起子のエネルギー準位。

このような励起子準位構造を考えるために、1次元系での電子と正孔の間に働くクーロン・ポテンシャルと、それに束縛された $K=0$ (K は、励起子の重心運動の波数)の励起子の波動関数(包絡関数)の形を図6-2に模式的に示した〔2〕。正孔の有効質量が十分に大きい場合には、原点におかれた正孔に束縛された電子の波動関数を表していると考えることができる。原点でのクーロン・ポテンシャルの発散を適当な形で打ち切ると、最低準位である $\nu=1$ (ν は主量子数)励起子の結合エネルギーも有限になる。重要なことは、電子と正孔の間の距離の関数として電子と正孔の相対運動を記述する包絡関数(正孔の左右にいる電子の波動関数の振幅)が、 $\nu=1, 2, \dots$ に従い偶・奇の対称性をもつことである。正孔の座標を原点にとると、最低励起子($\nu=1$)の正孔のサイト上に電子が大きな確率振幅をもつ。これに対して、 $\nu=2$ 励起子の包絡関数は原点で節をもつ。これは、正孔の両側のサイト上に電子が移動した状態に対応し、分子性結晶での電荷移動励起子〔3〕の性格を備えた状態と考えられる。

励起子状態全体の対称性は、電子と正孔の各々の波動関数の積に包絡関数が掛かるので、電子と正孔の波動関数の積が奇関数となる許容バンド間遷移の場合には、 $\nu=1, 2, \dots$ に従って奇・偶の状態が繰り返される系列となる。したがって、 $\nu=2$ (第1励起状態) は、励起子全体としては偶の対称をもつために、通常の吸収スペクトルでは観測にかからない。しかし、2光子吸収では、1光子吸収では禁制状態である励起子状態が許容となる。

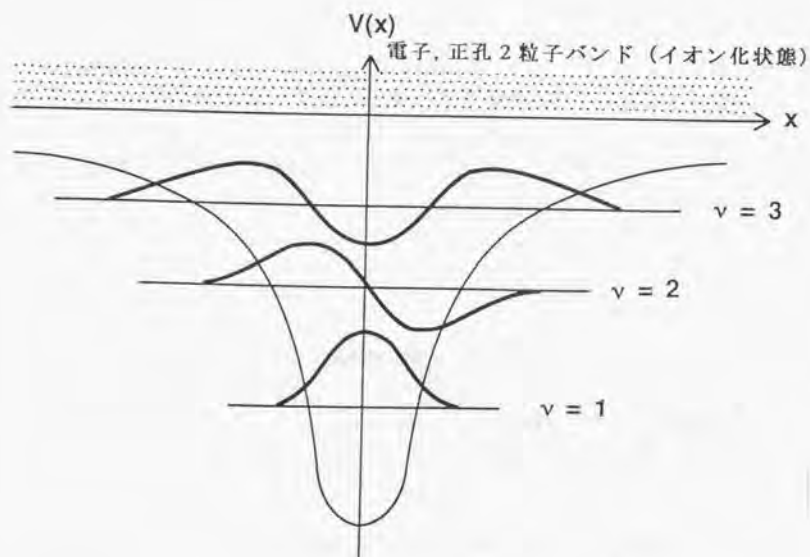


図 6-2. 1次元系クーロンポテンシャルで形成される励起子状態.

§ 3. ポリシラン薄膜の2光子吸収スペクトル

3. 1 測定方法

2光子吸収測定の光学系と検出系の構成を図6-3に示した。1光子吸収端近傍に生じる発光の強度を、励起光のエネルギーを連続的に走査しながら測定し、2光子吸収過程による励起スペクトルを測定した。励起光としては、エキシマーレーザー励起による色素レーザーを使用し、測定エネルギー領域を連続的に走査するために4種類の色素を用いた。4種類のポリシランについて、観測された発光が実際に2光子過程によるものであることを、いくつかの励起光エネルギーでの発光強度が励起光強度の2乗に比例することによって確かめた。トランス型主鎖構造を有するPDHSでの4.25eV発光の強度とレーザー強度の関係を図6-4に示した。広い範囲にわたって、発光強度はレーザー強度の2乗によく比例している。他のポリシランについても同様な結果を得た。2光子吸収スペクトルは、励起スペクトルをそれぞれの励起光のレーザー強度の2乗で割り算することによって得られた。2光子励起による発光スペクトルは、図6-5に示すように1光子励起による発光スペクトルとほとんど同じで、光励起により生成した自由励起子の再結合過程による発光であることが分かった。

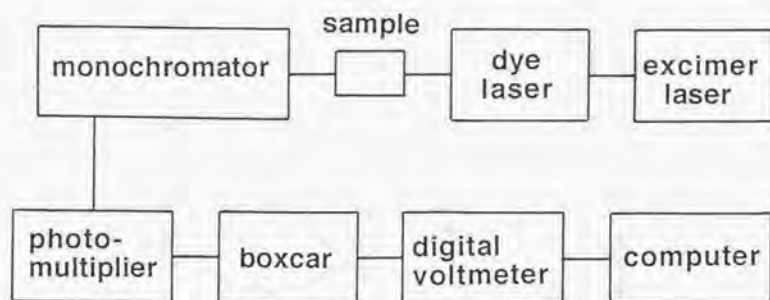


図6-3. 2光子吸収測定のための光学系および検出系の構成。

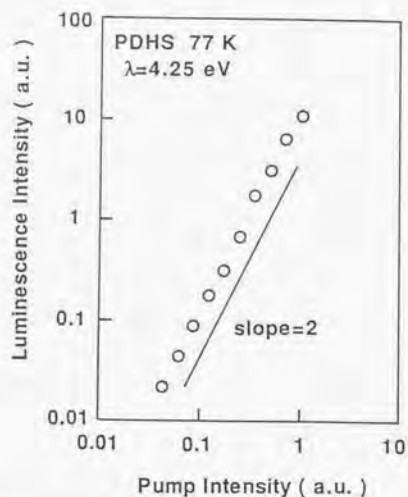


図 6-4. PDHS 薄膜の 2 光子励起による 4.25 eV 発光の強度とレーザー光強度の関係。

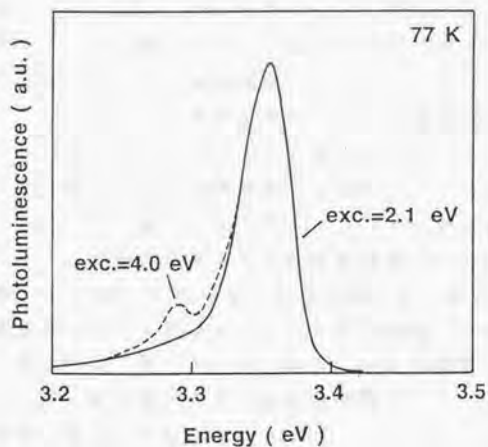


図 6-5. PDHS 薄膜の発光スペクトル

(— : 2 光子励起, ---- : 1 光子励起), 測定は 77 K で行った。
励起光としては色素レーザー (2.1 eV) と XeCl エクシマーレーザー
(4.0 eV) を使用した

3. 2 2光子吸収スペクトルの主鎖構造依存性

77Kで測定したPDHS薄膜（トランス構造）、PDTDS薄膜（TGIG'構造）、PDBS薄膜（7/3ヘリックス構造）、およびPMMPs薄膜（乱れた構造）の2光子吸収スペクトルを図6-6に示した。比較のために、同じ温度で測定したそれぞれの1光子吸収スペクトルと一緒に示してある。規則的な主鎖構造を有するポリシランの2光子吸収スペクトルには、1光子吸収スペクトルと同様に鋭い極大構造が見られる。これらの極大位置は、ポリシランの主鎖構造に強く依存して変化するが、いずれのポリシランについても、2光子吸収極大は1光子吸収極大より0.9~1.0eV高エネルギー側に位置する。これは、1光子吸収帯と2光子吸収帯の間のエネルギー差が、主鎖構造によらずほとんど同じであることを示している。これに対して、乱れた主鎖構造を有するPMMPsの2光子吸収スペクトルには、明確な極大構造が見られないが、1光子吸収の立ち上がり位置よりやはり約1eV高エネルギー側にしきい値を示す。1光子、および2光子吸収の極大位置を表6-1にまとめてある。このような明確で、かつ孤立的な2光子吸収帯は、1光子吸収帯と同様に、 $\sigma-\sigma^*$ バンド間遷移に関係した励起子遷移に対応すると考えられる。その理由は、次の通りである。

- 1) 計算された理論的バンド構造から、0.9~1.0eV離れていて、異なった対称性を示す2つのバンド間遷移を探し出すことは難しい。
- 2) 一般的に、電子系の次元性が下がってくると、励起子形成効果（伝導帯電子と価電子帯正孔の間に働くクーロン相互作用）が大きくなると考えられる。特に1次元系になると、最低励起子（ $\nu=1$ ）の結合エネルギーは大きくなる〔4〕。そのために、励起子吸収のバンド間遷移吸収に対する相対的なスペクトル強度が著しく増大すると考えられる。
- 3) 後述のように、主鎖に平行な外部電場を印加することによって、1光子吸収帯は共鳴エネルギーの変化（シュタルクシフト）を示す。
- 4) 最も低エネルギーに観測される1光子吸収帯は孤立していて、これより高エネルギー側（5.5eVまで）の1光子吸収が著しく小さい。
- 5) 規則的な主鎖構造を有するポリシランの2光子吸収スペクトルには、それぞれの2光子吸収帯より低エネルギー側にいかなる構造も観測されない。そのために、1光子吸収帯と2光子吸収帯の間のエネルギー域に、明確なバンド間遷移が一切見いだされない。

1)~5)は、ポリシランでの1次元励起子状態の存在を示唆している。そのために1光子吸収帯と2光子吸収帯は、それぞれ励起子の基底状態（ $\nu=1$ ）と第1励起状態（ $\nu=2$ ）への遷移に帰属されるとというのが、ここでの基本的な考え方である。1光子吸収帯と2光子吸収帯のエネルギー差から最低励起子

($\nu=1$) の結合エネルギーを見積ると、ポリシランの主鎖構造によらず1 eV以上になる。ポリシラン系での最低励起子の結合エネルギーは、一般的な半導体では考えられないほど大きな値である。たとえば、結晶シリコン [5] や結晶ゲルマニウム [6] での最低励起子の結合エネルギーはそれぞれ14meVと4meVであり、3次元系の半導体では1meV~0.1eVの範囲にある。ポリシラン系での最低励起子の大きな結合エネルギーこそが、1次元励起子系に固有な性質と考えられる。

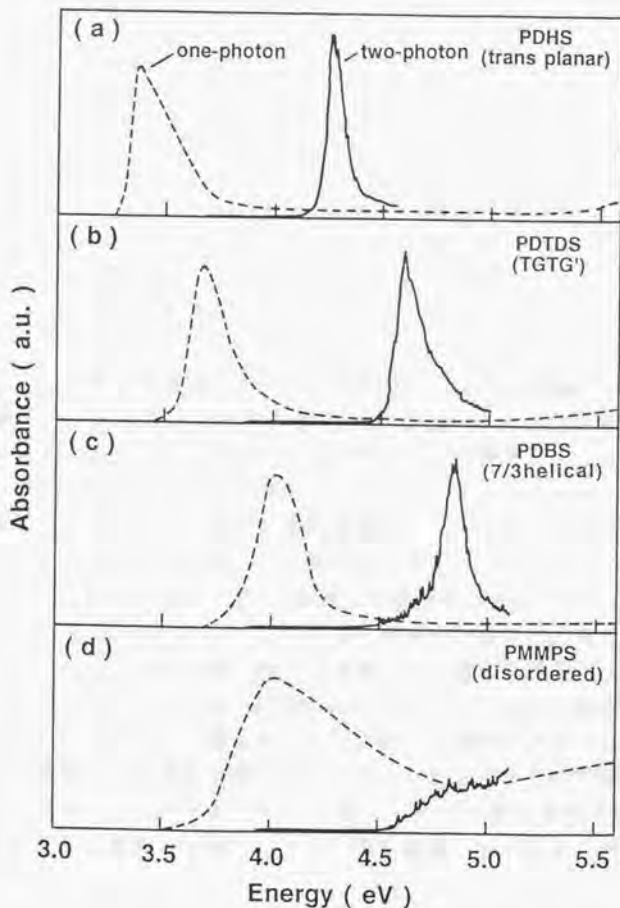


図6-6. 種々のポリシラン薄膜の1光子(----)と2光子(—)吸収スペクトル。測定は77Kで行った。

表6-1. 種々のポリシランの1光子、および2光子吸収遷移の極大位置.

Polysilane	Backbone conformation	one-photon ($^1B_{1u}$, eV)	two-photon (1A_g , eV)	ΔE (eV)
PDHS	trans-planar	3.36	4.24	0.88
PDTDS	trans-gauche	3.60	4.57	0.97
PDBS	7/3 helical	3.97	4.83	0.85
PMMPs	disordered	4.00	~4.5 (threshold)	

§ 4. ポリシラン薄膜の電場変調スペクトル

4. 1 測定方法

図6-7 に示した電場変調測定用のサンプルは次のように作製した。基板としては、導電性インジウムスズ酸化物 (ITO) でコーティングされた石英基板 (ジオマテック社製、 $20 \Omega/\text{cm}^2$ 以下) を用いた。ITO電極として使用する部分を両面紙テープ (ニチバン社製) でマスクした。このITO基板をエッチング剤に1晩浸漬して、不要な部分のITO被膜を除去した。洗浄は、超音波洗浄器を用いて、純水とアセトンで洗浄した。最後に、テトラヒドロフランをしみこませたキムワイプで拭いた後、 110°C で加熱して乾燥させた。このITO基板上に、第2章で述べたスピコーティング法により薄膜を作製した。吸収極大の透過率が、約10%になるように薄膜の厚さを調節した。薄膜作製後、上部電極が下部電極 (ITO) と交差するように薬包紙を用いてマスクした。真空蒸着法により、その基板上に蒸着速度と膜厚を制御しながら半透明なアルミニウム (Al) を蒸着した。Al電極とITO電極が導通していないことをテスターで確認した後、テフロンホルダーにサンプルを固定し、銀ペースト (藤倉化成社製、D-550) を用いてそれぞれの電極と同軸ケーブルの間を金線 ($\phi = 45 \mu$ 、徳力社製) で接続した。

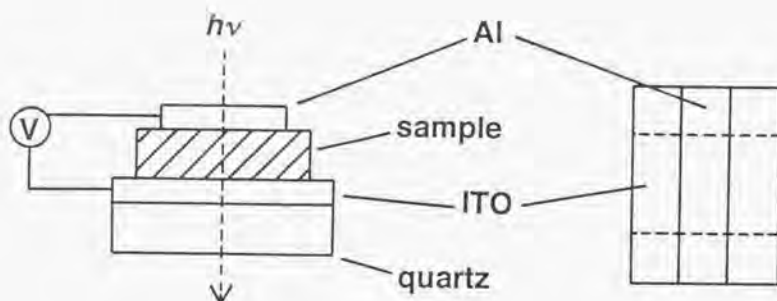


図6-7. 電場変調測定用試料.

電場変調吸収測定の光学系と検出系の構成を図6-8に示した。ファンクションオシレータ (NF回路社製:E-1011A) で生じる周波数 f (kHz) の正弦波の交流電圧を、オーディオアンプ (増幅器) で増幅しサンプルに印加する。印加電圧の大きさはオシロスコープで求めた。光源には重水素ランプを用い、これを分光器で単色化 (分解能 5\AA) した後、光束を交流電圧を印加したサンプルに導く。サンプルを透過した光をマルチアルカリ受光面の光電子増倍管 (フォトマル) で検出する。検出した光電流を電流-電圧 (I-V) 変換器 (変換率 10^6) によって電圧に変換し、ロックインアンプとデジタルマルチメータに入力する。周波数 f の交流電圧を印加した場合、対称中心をもつポリシランの透過率は2倍の周波数 $2f$ で変化している。そのために、ロックインアンプで $2f$ に同期した変調信号 (ΔT) だけを取り出せばよい。透過光強度 (T) は、デジタルマルチメータ (ケスレー社製: 195A) から得られる。 ΔT と T の出力信号をコンピューターに同時に取り込み、 ΔT を T で割り算することによって、電場変調スペクトルが得られる。ちなみに電場変調スペクトルは、電場を印加した時と印加していない時の差スペクトルを表わしている。いずれのポリシランについても、電場変調信号の強度が印加電圧の大きさの2乗に比例することを確かめた。トランス型主鎖構造を有するPDHSでの 3.37eV 変調信号の強度と印加電圧の大きさの関係を 図6-9に示した。広い範囲にわたって、信号強度は印加電圧の大きさの2乗に比例している。

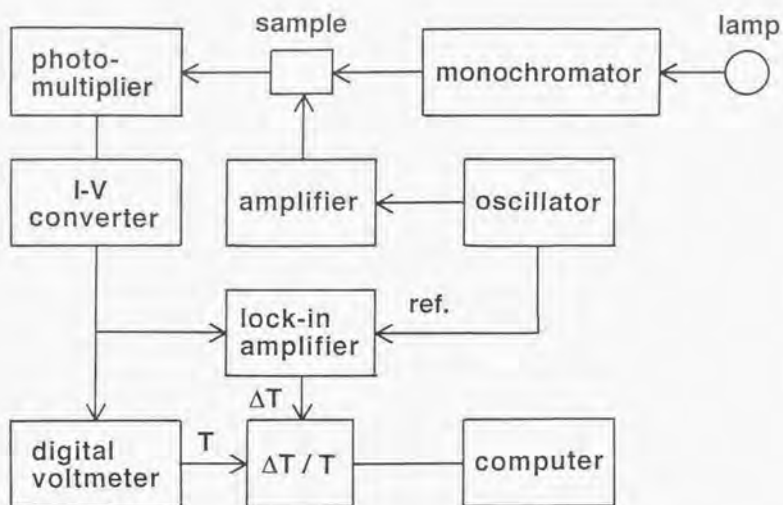


図 6 - 8. 電場変調測定 of 光学系および検出系の構成.

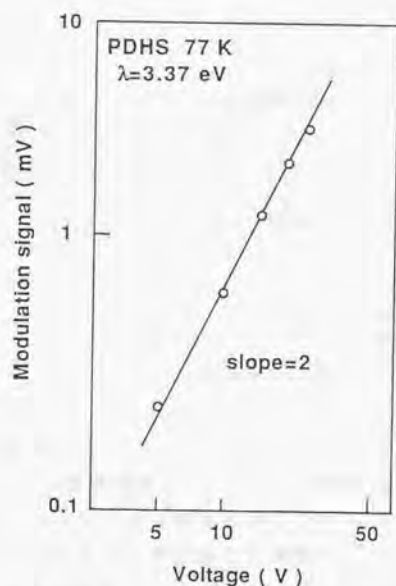


図 6 - 9. PDHS薄膜の3.37eV変調信号の強度と印加電圧の関係.

4. 2 ポリジヘキシルシラン薄膜の電場変調スペクトル

種々のポリシランの中で、トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン (PDHS) は、最も簡単な量子細線と考えることができる。PDHSの一次元励起子構造の特徴は、外部電場を印加した場合の吸収スペクトルの構造変化を調べることによって見いだされる。電場変調分光法は、従来より半導体での励起子構造や結合状態密度の特異点の検出などに用いられてきた手法 [7,8] であり、ポリシランでの1光子禁制の励起子構造や励起子の内部波動関数を探る上で有用な知見を与える。77 Kで測定したトランス型主鎖構造を有するPDHS薄膜の電場変調スペクトルを図6-10に示す。比較のために、同じ温度で測定した1光子、および2光子吸収スペクトルも一緒に示してある。

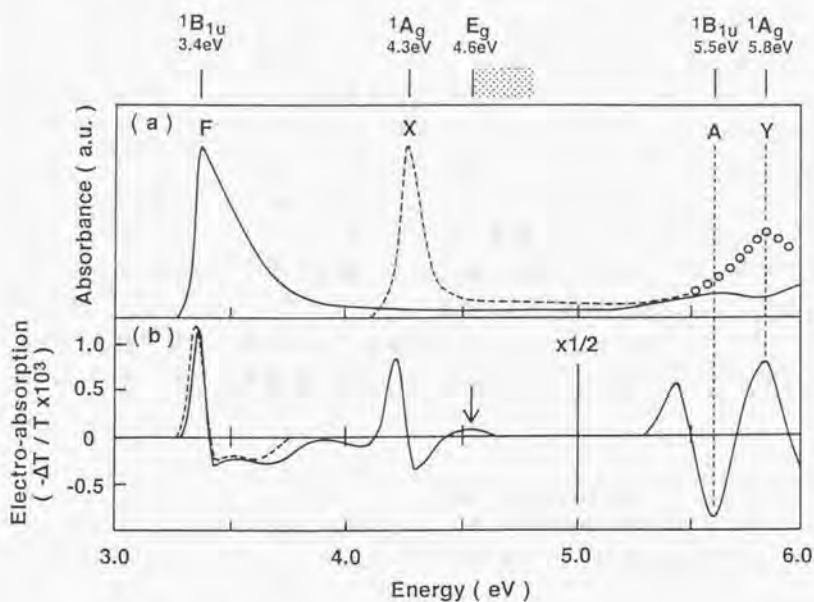


図6-10. PDHS薄膜の(a)1光子(—)と2光子(---)吸収スペクトルおよび(b)電場変調スペクトル, 測定は77 Kで行った. 上図の○印は、Soosらにより報告されている2光子吸収スペクトル [11] を4.3 eVの2光子吸収極大に規格化して示している. 下図の破線は、1光子吸収スペクトルの1次エネルギー微分を表している.

電場変調スペクトルには、最低励起子($\nu=1$)の1光子吸収帯(F)に対応する変調信号が3.4 eV付近に観測される。このスペクトル形状は、1光子吸収スペクトルを1次エネルギー微分した形で良く再現される(下図の破線)。これは、図6-2に示したような内部構造をもつ最低励起子が、外部電場に対して共鳴エネルギーの変化(シュタルクシフト)を示したことによる。また、2光子吸収帯(X)の4.2 eV付近に、電場によって活性化された変調信号が観測される。しかし、この変調信号に対応する1光子吸収帯は同じエネルギー領域に見いだされない。そこで、この2つの変調信号の起源について、一次元ワニア励起子のモデルに基づいて解釈することができる。トランス型主鎖構造を有するPDHSは D_{2h} の対称性を有する。この場合、一次元励起子の基底状態($\nu=1$)と第1励起状態($\nu=2$)は、それぞれ ${}^1B_{1u}$ と 1A_g の対称性をもつ。外部電場を印加することによって、ポリシランの反転対称性が破られ、 ${}^1B_{1u}$ 励起子とその近傍に存在する 1A_g 励起子が混合する。そのために、1光子許容遷移である最低 ${}^1B_{1u}$ 励起子(F)が外部電場に対してシュタルクシフトを示し、2光子許容遷移である 1A_g 励起子(X)が電場によって活性化されたと考えられる。

さらに、2光子吸収帯付近の変調信号をよく見ると、 1A_g ($\nu=2$)励起子に対応する変調信号は少し微分型になっており、その高エネルギーの4.8 eVに矢印によって示されているように盛り上がり観測される。この変調振動構造の解釈を考えるために、まず長距離クーロン相互作用による励起子状態を考慮した強束縛(tight-binding)モデル[9]に基づいて電場変調スペクトルを計算する。その計算結果と実験結果を比較することによって、ポリシランでの1次元励起子の準位構造の全体像を明らかにする。用いた計算式は、次の通りである。

$$-\Delta T/T = -\ln \left[\sum_{m,n,p} \frac{\chi_{gm} \chi_{mn} \chi_{np} \chi_{pg}}{(E_{gm} + i\Gamma - \omega)(E_{np} + i\Gamma - \omega)(E_{pg} + i\Gamma - \omega)} \right]$$

g は基底状態を、 m, n, p は励起状態を、 Γ は吸収の幅を表している。 χ_{ij} は i 状態と j 状態の間の遷移モーメントの大きさに対応し、 E_{ig} は基底状態と i 状態のエネルギー差に対応している。

トランス型主鎖構造を有するPDHSに対して上述のモデルに基づいて計算した1光子吸収、2光子吸収、および電場変調スペクトルを図6-11(b)と(c)に示した。比較のために、77Kで測定したそれぞれの実験結果を図6-11(a)に示してある。(b)と(c)のスペクトルは、それぞれ3準位状態と4準位状態を仮定して計

算した結果である。仮定した $\nu=1\sim 3$ の各励起子の位置が矢印によって示されている。また、計算で用いた Γ 、 χ_{1j} 、および E_{1j} は、実験結果と一致するように最適値を使用した。それぞれの値を表6-2にまとめている。

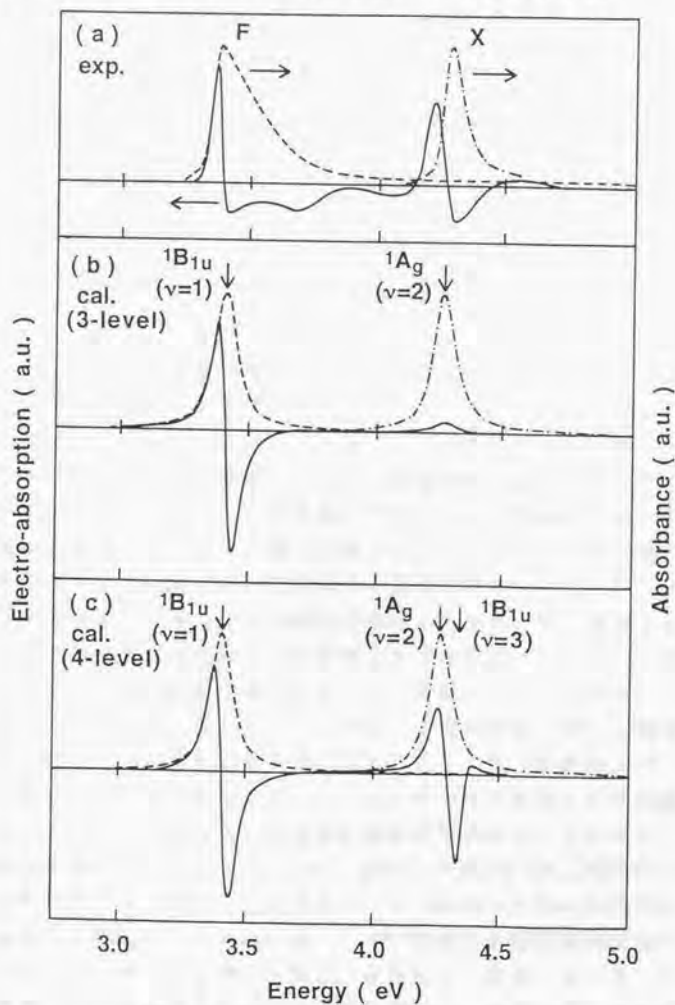


図6-11. 1光子吸収(----)、2光子吸収(-.-)、および電場変調(—)スペクトルの(a)実験結果と(b,c)計算結果(b: 3準位モデル、c: 4準位モデル)。

表6-2. 計算で用いたパラメーターとその値.

Parameter	Value
E_1	3.40 eV
E_2	4.26 eV
E_3	4.34 eV
Γ	0.05 eV
χ_{13}/χ_{11}	0.07
χ_{23}/χ_{21}	-3.0

3準位モデルでは、基底状態 (g) に2つの励起状態だけを加えた準位構造を想定している。この2つの励起状態は、 ${}^1B_{1u}$ 励起子 ($\nu=1$) と 1A_g 励起子 ($\nu=2$) に対応している。このモデルに基づいて計算すると、1光子、および2光子吸収スペクトルと外部電場による $\nu=1$ 励起子のシュタルクシフトを模倣することができる。しかし、その計算結果では、2光子吸収帯 (X) 付近に観測される電場変調スペクトルの特徴を再現することができない点がある。 $\nu=1$ 励起子の変調信号と $\nu=2$ 励起子の変調信号の間の相対的な大きさが、実験結果と計算結果で異なる。さらに、 $\nu=2$ 励起子の高エネルギー側に観測される変調振動構造が、3準位モデルに基づいて計算した電場変調スペクトルに見られない。

そこで、さらに高い励起状態である ${}^1B_{1u}$ 励起子 ($\nu=3$) を仮定する。この4準位モデルに基づいて計算した1光子吸収、2光子吸収、および電場変調スペクトルを図6-11(c)に示す。それぞれのスペクトルは、実測のスペクトルをかなりよく再現している。特に、そのモデルに基づいて計算した電場変調スペクトルには、2光子吸収帯 (X) 付近の変調振動構造が見いだされる。これは、外部電場を印加することにより、 1A_g 励起子 ($\nu=2$) と ${}^1B_{1u}$ 励起子 ($\nu=3$) の間で混合が生じることによる。そのために、 $\nu=2$ 励起子の強い活性化と $\nu=3$ 励起子の失活が引き起こされ、それに伴って $\nu=3$ 励起子が変調振動構造として電場変調スペクトルに現れたと考えられる。さらに $\nu=3$ 励起子より高エネルギーの 1A_g 励起子 ($\nu=4$) を仮定すると (5準位モデル)、計算結果と実験結果の間にさらに良い対応が見られる。これらの結果は、1次元ワニア励起子状態の存在をポリシランで考慮する必要があることを示唆している。トランス型主鎖構造を有するポリシラン (PDHS) の一次元励起子構造を図6-12にまとめてある。

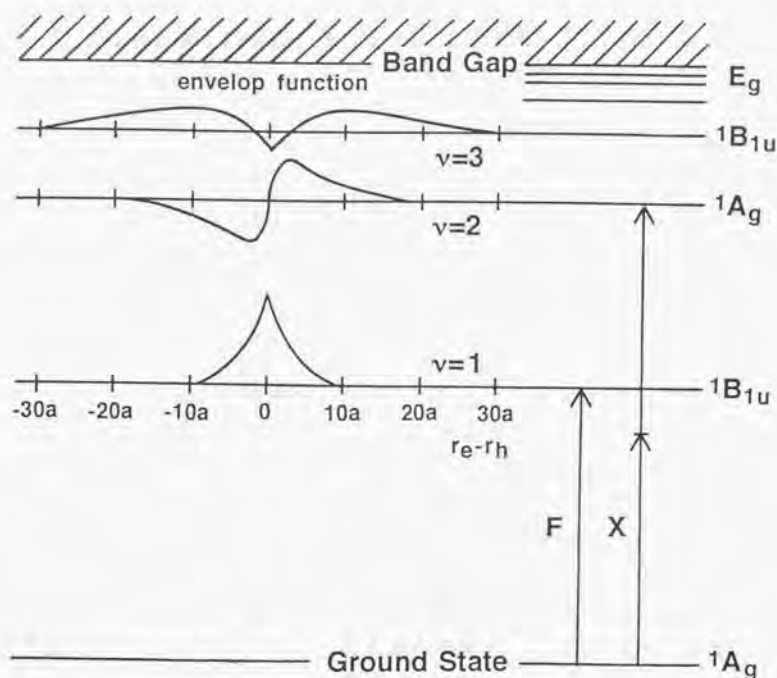


図6-12. トランス型主鎖構造を有するPDHSの1次元励起子構造.

高い励起状態である $v=3$ ($1B_{1u}$) 励起子は、電場変調分光法によって容易に検出されるが、1光子吸収分光ではほとんど検出されない。その理由は、次のように考えられる。 $v=i$ 励起子への1光子遷移の吸収強度は、 i 励起子の遷移モーメントの大きさ ($\chi_{g,i}$) の2乗に比例する。表6-2から明らかなように、 $v=3$ 励起子の遷移モーメントの大きさ ($\chi_{g,3}$) は、 $v=1$ 励起子の $\chi_{g,1}$ よりかなり小さい。これは、振動子強度の大部分が最低励起子に集中していることを示している。そのために、1光子吸収スペクトルには $v=3$ ($1B_{1u}$) 励起子がほとんど見いだされない。これに対して、外部電場により励起子同士の混合され

る度合いを決めるのが、その励起子間の遷移モーメントの大きさである。 $\nu=2$ 励起子と $\nu=3$ 励起子の間の遷移モーメントの大きさ(χ_{23})は大きい。したがって、電場変調スペクトルには $\nu=3$ 励起子が観測される。また、同じような理由で $\nu=3$ 以上の $^1B_{1u}$ 高励起状態が、他の非線形分光法(例えば、 $\nu=3$ 励起子準位に共鳴する多光子過程による3次非線形光学効果[10])によって検出される可能性はある。

また、実測の電場変調スペクトルを、一次元励起子モデルに基づいて計算した結果と比較することにより、バンド・ギャップの位置を推測することができる。一次元励起子の準位構造は量子数(ν)の増加とともに急激に収束する。そのために、バンド・ギャップ(E_g)は、励起子準位に対応する ν を無限大に外挿した位置に存在すると考えられる。トランス型主鎖構造を有するPDHSのバンド・ギャップは、4.5 eV付近に位置すると類推される。この位置は、電場変調スペクトル(図6-10(b))の矢印によって示されているように、 $\nu=2$ 励起子(X)付近に見られる変調信号の盛り上がりの頂上に対応している。

なお、トランス型主鎖構造を有するPDHS薄膜の電場変調スペクトルには、上述の $\nu=1$ 励起子と $\nu=2$ 以上の励起子に対応する変調信号に加えて、さらに高エネルギー側の5.6eV付近に大きな変調信号が観測される(図6-10(b)を参照)。この変調信号は、主鎖構造に非常に敏感である。温度変化によるPDHSの電場変調スペクトルの変化を図6-13に示した。比較のために、同じ温度で測定した1光子吸収スペクトルと一緒に示してある。温度を変えることによって、PDHSの主鎖構造はトランス構造から乱れた構造に相転移し、それに伴って最低励起子に帰属される1光子吸収の極大位置が3.4eVから4.0eVに変化する。この主鎖構造相転移により、1光子吸収帯(F)と2光子吸収帯(X)に対応する変調信号は、約0.6eV高エネルギー側に移動する。これに対して、5.6eV付近の大きな変調信号は、完全に消失する。これは、この大きな信号がトランス型主鎖構造に特徴的な信号であることを示している。5.6 eV付近の大きな変調信号の起源について考える前に、同じエネルギー領域で観測されているいくつかの現象をまとめてみる。

- ・ 1光子吸収遷移(A)が5.5 eVに観測される。配向膜の偏光吸収スペクトルから、遷移Aは主鎖に平行な偏光特性を示す(第4章を参照)。
- ・ 2光子吸収スペクトル(図6-10(a)を参照)に丸印によって示されているように、5.8 eV付近に強い2光子吸収帯(Y)が観測されると報告されている[11]。
- ・ 上述のように、5.6 eV付近の大きな電場変調信号は、トランス型主鎖構造に特徴的な信号である。

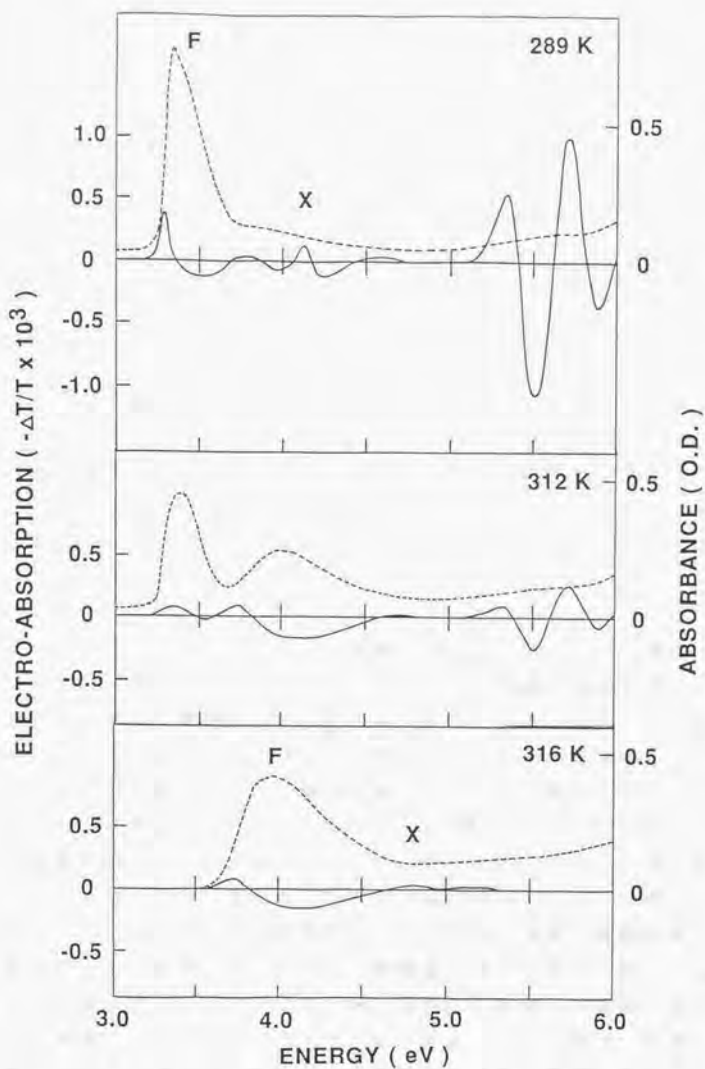


図 6-13. PDHS 薄膜の電場変調 (—) と吸収 (----) スペクトルの温度変化.

これらの結果から、1光子吸収帯A (${}^1B_{1u}$) と2光子吸収帯Y (1A_g) の起源に関しては、高エネルギー側の $\sigma-\sigma^*$ バンド間遷移に関係した他の励起子系列の存在による解釈が考えられる。すなわち、1光子吸収帯(A)と2光子吸収帯(Y)を、それぞれ高エネルギーの他の励起子の基底状態と第一励起状態に帰属させることである。前述のように、外部電場を印加することによって、 ${}^1B_{1u}$ 励起子と 1A_g 励起子の間で混合が生じ、 ${}^1B_{1u}$ 励起子のシュタルクシフトと 1A_g 励起子の活性化が引き起こされると考えられる。この外部電場下での励起子同士の混合を考慮すると、5.6eV付近の大きな変調信号はよく再現される。

これに対して、5.8 eVに観測される2光子吸収帯Y (1A_g 励起状態)については、異なった解釈が考えられる。そのエネルギーは、3.4 eVに観測される最低 ${}^1B_{1u}$ 励起子(F)のエネルギーの2倍とほとんど変わらない。そのために、Y励起状態は1次元励起子が2個結合したような励起子分子 (biexciton)。あるいはそのような2電子励起配置を多く含む高エネルギー励起子状態に帰属されるべきものという可能性がある。この可能性を具体的に検討するには実験的な評価が必要である。たとえば発光を測定すると、励起子分子をつくっている励起子の1つが光放出することによる発光とその低エネルギー側に幅の広い発光(M発光)が観測されるはずである[12]。しかし、現在のところM発光を確認するには至っていない。

4. 3 ポリジテトラデシルシラン薄膜、ポリジブチルシラン薄膜、およびポリメチル-4-メチルペンチルシラン薄膜の電場変調スペクトル
トランス型以外の主鎖構造、すなわちトランス・ゴーシュ (TGIG') 交互構造、7/3 ヘリックス構造、および乱れた構造を有するそれぞれのポリシランの1次元励起子状態を調べるために電場変調スペクトルを測定した。77 Kで測定したPDIDS (TGIG' 構造)、PDBS (7/3ヘリックス構造)、およびPMMPs (乱れた構造)の電場変調スペクトルを図6-14に示した。比較のために、同じ温度で測定した1光子吸収と2光子吸収スペクトルを一緒に示してある。いずれのポリシランについても、トランス型主鎖構造を有するPDHSと同様な電場変調スペクトルが観測されるが、変調信号の位置は主鎖構造に強く依存して変化する。それぞれの最低励起子(F)と同じエネルギー領域に変調信号が観測される。そのスペクトル形状は1光子吸収スペクトルを1次エネルギー微分した形(図中の2点鎖線)とよく一致する。これは、それぞれの最低一重項励起子が、外部電場を印加することにより共鳴エネルギーの変化(シュタルクシフト)を示したことによる。

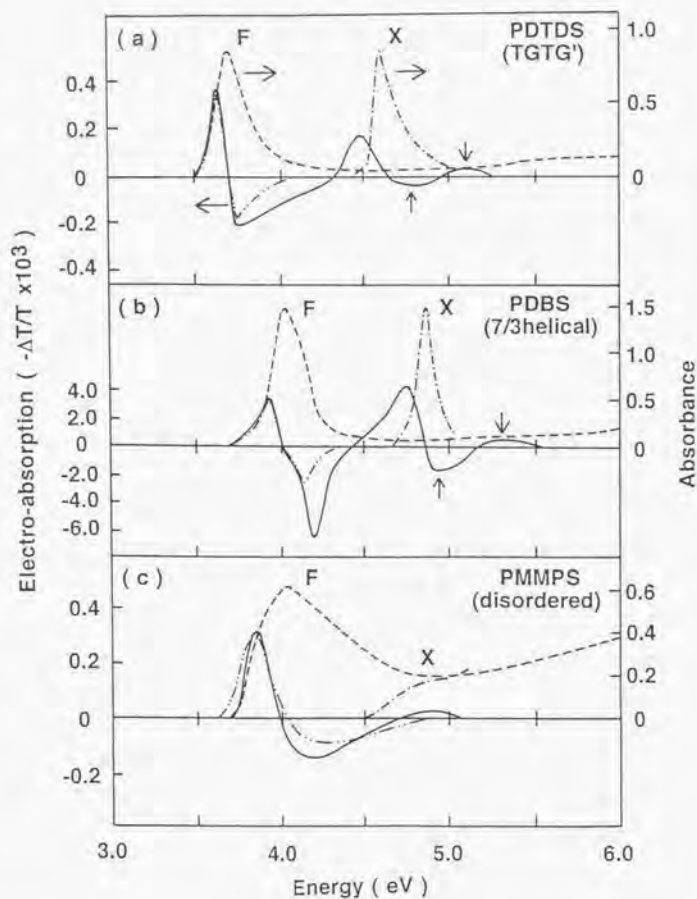


図6-14. 種々のポリシラン薄膜の1光子吸収(----)、2光子吸収(---)、および電場変調(—)スペクトル:(a)PDTDS(トランス・ゴージュ交互構造)、(b)PDBS(7/3ヘリックス構造)、(c)PMMPS(乱れた構造)。測定は77Kで行った。図中の2点鎖線は、それぞれの1光子吸収スペクトルの1次エネルギー微分を表している。

さらに、PDHSと同様にPDTDSとPDBSの2光子吸収帯(X)に対応する変調信号が少し微分型になっており、その高エネルギー側に盛り上がりが見られる。前節で詳しく議論したように、これは $\nu=2$ 励起子(X)の高エネルギー側の近傍に $\nu=3$ 以上の励起子が隠れていることを示唆している。図中に示されている2つの矢印のうち、負の変調信号の位置が電場で失活した $\nu=3$ 励起子の位置を表している。他方、正の変調信号の位置が $\nu=4$ 以上の高エネルギー励起子、あるいはバンド・ギャップの位置に対応すると考えられる。これに対して、乱れた主鎖構造を有するPMMPsの電場変調スペクトルには、2光子吸収帯X($\nu=2$ 励起子)と同じエネルギー領域に電場で活性化された変調信号が観測されているが、その構造はぼやけている。これは、そのスペクトル形状が空間的不均一性によるボケ(inhomogeneous broadening)の効果を受けたためであると考えられる。4種類のポリシランについて、 $\nu=1$ 励起子、 $\nu=2$ 励起子、 $\nu=3$ 励起子、およびバンド・ギャップ(E_g)の位置が表6-3にまとめてある。この結果から、ポリシランの最低励起子($\nu=1$)の結合エネルギーは1.1~1.5eVと大きいことが分かる。この大きな値はポリシランの1次元励起子の特徴を反映していると考えられる。

表6-3. 種々のポリシランのワニア励起子系列の位置とバンド・ギャップエネルギー(E_g)。

Polysilane (backbone conformation)	${}^1B_{1u}(\nu=1)$ (eV)	${}^1A_g(\nu=2)$ (eV)	${}^1B_{1u}(\nu=3)$ (eV)	E_g (eV)
PDHS (trans-planar)	3.38	4.27	4.30	4.6
PDTDS (trans-gauche)	3.63	4.62	4.78	5.1
PDBS (7/3 helical)	4.00	4.86	4.94	5.3
PMMPs* (disordered)	~4.0	~4.9	~	~

*taken at the peak.

電場変調スペクトルをよく見ると、トランス型主鎖構造を有するPDHSとそれ以外の規則的な主鎖構造(TGTG'構造と7/3ヘリックス構造)を有するポリシラン(PDTDSとPDBS)の間に定性的な違いが見られる。PDHSには高エネルギーの5.5 eV付近に大きな電場変調信号が観測されていて、さらに同じエネルギー領域に1光子吸収帯(A)と2光子吸収帯(Y)が見られる。これに対して、

PDHDSとPDBSにはこのような変調信号や吸収が6eV以下に見いだされていない。これは、この5.5 eV付近の大きな変調信号がトランス型主鎖構造に特徴的な信号であることを示唆している。PDHSと同じトランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルゲルマンで、高エネルギーの1光子許容な遷移(A)が観測されることから裏付けられる(次章を参照)。

§ 5. $\chi^{(3)}$ の励起子準位への2光子共鳴

ポリシランの光応答や光物性を理解する上で、電子と正孔の間に働くクーロン相互作用によって強く結合した1次元励起子状態を基本にする方が有用である。この考え方に基づいて、ポリシランの非線形光学過程を基本的に理解することができる。大きな3次の非線形光学効果特性を示す材料を得るために、図6-12に示したポリシランの1次元励起子準位に共鳴する多光子過程を利用する可能性を調べた。この励起子準位を活用した非線形光学効果の測定が、最近、長谷川ら(著者を含む)によって行われたので、その結果をここに要約して示す[13]。励起子準位に共鳴する種々の多光子過程が考えられるが、その中で励起子の第1励起状態($\nu=2$)への2光子共鳴を利用した3次非線形光学効果を調べる。PDHS(トランス構造)とPDBS(7/3ヘリックス構造)の第3高調波発生法による非線形感受率 $\chi^{(3)}$ ($-3\omega; \omega, \omega, \omega$)の基本波(ω)依存性を図6-15に示した。 $\chi^{(3)}$ は、マークフリンジ法により測定した。トランス型主鎖構造を有するPDHSには、明確な極大構造が見られる。この極大位置(ω)は、 $\nu=2$ 励起子(4.2eV)のエネルギーの1/2の位置に対応している。これは、 $\nu=2$ 励起子への2光子共鳴によるものであることを示している。これに対して、7/3ヘリックス型主鎖構造を有するPDBSには、測定したエネルギー領域に極大構造が見いだされていない。PDBSの $\nu=2$ 励起子は、PDHSより約0.6 eV高エネルギー側に位置する(表6-3を参照)。そのために、PDBSの $\chi^{(3)}$ スペクトルには、測定したエネルギー領域で $\nu=2$ 励起子への共鳴による極大構造が見られないのである。

ポリシランの3次非線形光学過程には、それ以外の励起子準位へ共鳴する種々の多光子過程も考えられる。たとえば、遷移の振動子強度が非常に大きいと考えられる $^1B_{1u}$ 励起子と 1A_g 励起子の間の共鳴、あるいはこれに基底状態と $^1B_{1u}$ 励起子の間の1光子共鳴が加わった場合などである(非縮退光波混合)。さらに、トランス型主鎖構造を有するPDHSで5.8 eV付近に観測される2光子吸収帯(Y)も、共鳴光学過程の重要な中間状態として有用となりうると思われる。このようなポリシランの1次元励起子の準位構造を利用することにより、共鳴による大きな非線形光学効果が観測される可能性がある。

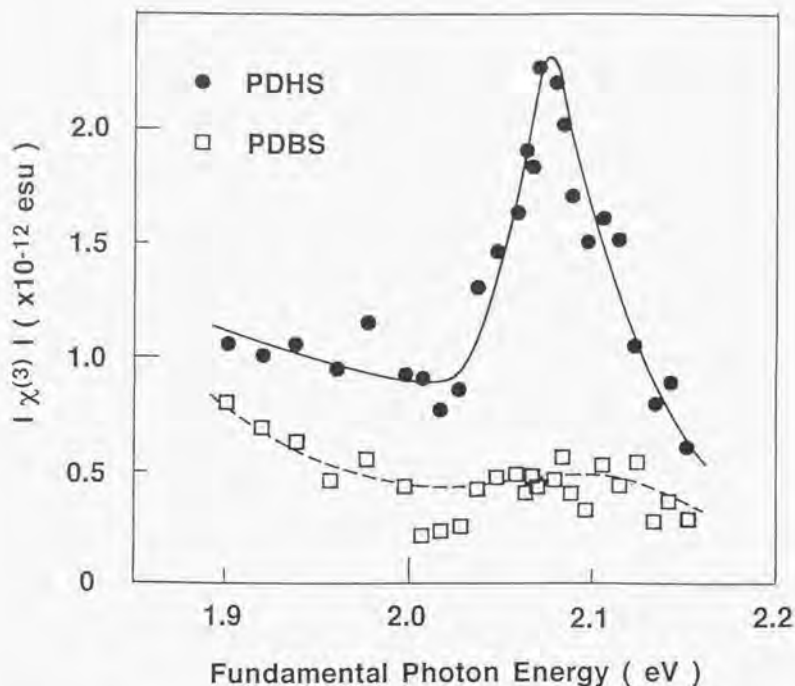


図6-15. 種々のポリシラン薄膜の $\chi^{(3)}$ の基本波(ω)依存性 [13] ;
 (●)PDHS (トランス構造)、(□)PDBS (7/3ヘリックス構造)

§ 6. 結語

主鎖構造がトランス構造 (PDHS)、TG TG' 構造 (PDTDS)、7/3ヘリックス構造 (PDBS)、および乱れた構造 (PMMPs) を有するポリシランの光学的 (1光子) に禁制な励起状態を2光子吸収分光法や電場変調分光法によって調べた。いずれのポリシランについても、1光子吸収極大より約0.9~1.0eV高エネルギー側に2光子吸収極大が位置することが見いだされた。観測された1光子吸収帯と2光子吸収帯は、それぞれ一次元励起子の基底状態と第一励起状態に帰属できることを示した。さらに、実測の電場変調スペクトルをこのモデルに基づいて計算した結果と比較することにより、ポリシランの一次元ワニア励起子の準位構造の全体像を明らかにした。この結果から、最低励起子の結合エネルギーを見積もることができた。ポリシランの一次元励起子系では、約1 eVと大き

な結合エネルギーを有することを明らかにした。また、種々の主鎖構造を有するポリシランの一次元励起子構造を明らかにするとともに、それぞれのバンド・ギャップエネルギーの値を推定した。最後に、ポリシランの励起子準位に共鳴する多光子過程を利用することにより、大きな3次の非線形光学効果が得られることも明らかにした。

参考文献

- 1) R.S.Knox, "Theory of Excitons", Academic, New York (1963).
- 2) R.Loudon, Amer.J.Phys., 27, 649(1959).
- 3) J.P.Hernandez and S.Choi, J.Chem.Phys., 50, 1524(1969).
- 4) T.Ogawa and T.Takagahara, Phys.Rev.B44, 8138(1991).
- 5) K.L.Shaklee and R.E.Nahory, Phys.Rev.Lett., 24, 942(1970)
- 6) T.Nishino, M.Takeda, and Y.Hamakawa, J.Phys.Soc.Japan, 37, 1016(1974)
- 7) D.E.Aspnes, Phys.Rev.Lett., 31, 230(1973).
- 8) J.L.Deiss and A.Daunois, Surface Sci., 37, 804(1973).
- 9) S.Abe, M.Schreiber, and W.P.Su, Chem.Phys.Lett., 192, 425(1992).
- 10) T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Sunamura, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, M.Matsumoto, and S.Abe, Phys.Rev.Lett., 69, 668(1992).
- 11) Z.G.Soos and R.G.Kepler, Phys.Rev.B43, 11908(1991).
- 12) G.M.Gale and A.Mysyrowicz, Phys.Rev.Lett., 32, 727(1974).
- 13) T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Kishida, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and Y.Kawabata, Phys.Rev.B45, 6317(1992).

第7章：ポリゲルマンの電子構造—ポリシランとの比較

§ 1. 緒言

前章までは、主鎖がケイ素により形成されているポリシランの電子状態について検討してきた。これに対して、ケイ素と同じIV属元素であるゲルマニウムにより主鎖が形成されている1次元ポリマーはポリゲルマンと呼ばれている。ポリゲルマンは、ポリシランと同じような物性を示し、その σ 電子が主鎖に沿って非局在化した一次元半導体と見なされている[1-4]。理論的バンド構造から、トランス型主鎖構造を有するポリゲルマンのバンド・ギャップエネルギー(3.31eV)は、同じ主鎖構造を有するポリシラン(3.89eV)より小さいと予測されている[5]。そのために、バンド計算からポリゲルマンとポリシランの共重合体には、一次元超格子の可能性があると期待されている[5]。しかし、ポリゲルマンの電子構造全体の特徴は、まだ実験的研究によって明らかにされていない。

本章では、種々の分光的手法を用いて、ポリゲルマンの電子状態(光学的に禁制な励起状態も含めて)について調べた。用いたポリゲルマンは、トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルゲルマン(PDHG)である。また、ポリシランとポリゲルマンの共重合体による一次元超格子の可能性を探るために、同じトランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン(PDHS)の電子状態と比較した。最後に、一次元超格子の材料設計を試み、それに基づいて実際に種々の共重合体を合成した。その光物性から、一次元超格子による新しい単位構造の創成の可能性について検討した。

§ 2. ポリジヘキシルゲルマン薄膜の光物性

2. 1 偏光真空紫外吸収スペクトル

トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルゲルマン(PDHG)の電子構造全体の特徴を調べるために、真空紫外領域から可視領域にわたる広いエネルギー範囲(2~10 eV)にわたってPDHG配向膜の偏光吸収スペクトルを測定した。PDHG配向膜は第3章で述べた方法により、薄膜をラビング処理することによって作製した。真空紫外領域の吸収、および偏光吸収スペクトルの測定には、分子研(岡崎市)のUV-SORを使用した。77 Kで測定したトランス型主鎖構造を有するPDHG配向膜の偏光吸収スペクトルを、主鎖軸に平行と垂直な偏光成分に分けて図7-1に示す。比較のために、同じ温度で測定した同じトランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン(PDHS)配向膜の偏光吸収スペクトルをそれぞれの偏光成分に分けて一緒に示してある。PDHGの主鎖に結合しているアルキル基

(ヘキシル基)の $\sigma-\sigma^*$ 遷移に対応する吸収端が8eV付近 [6.7] であることから、8eV以下に観測される4つの吸収極大 (F, A, B, およびC) は、ポリゲルマンのトランス型主鎖構造に特徴的な吸収遷移であると考えられる。この4つの吸収遷移のうち、F, A, およびCはポリゲルマンの主鎖に平行な偏光特性を示し、Bは垂直な偏光特性を示した。PDHGとPDHSの偏光吸収スペクトルを比較すると、それぞれの主鎖構造に特徴的な同じ数 (4つずつ) の吸収極大が8 eV以下に観測されている。また、その4つの吸収遷移は偏光特性や極大位置 (遷移Aの極大位置を除いて) まで互いに似ている。これらの結果が、表7-1にまとめられている。

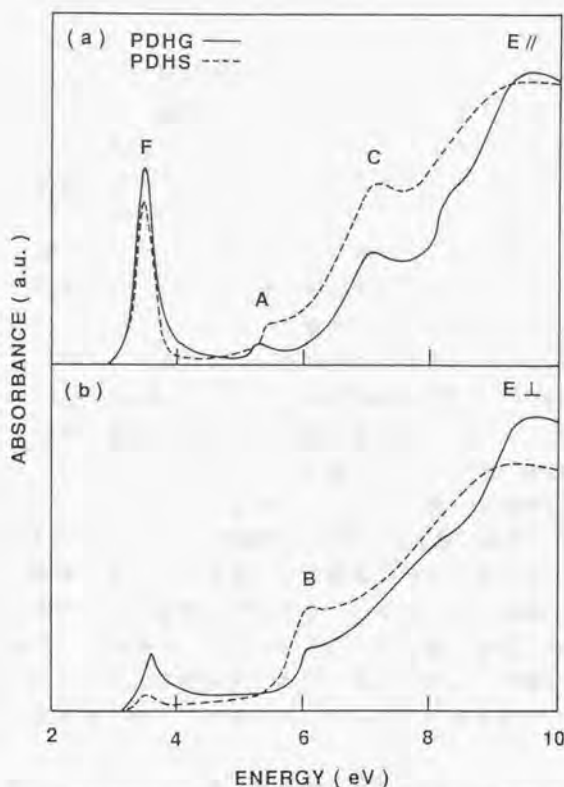


図7-1. PDHG (—) とPDHS (----) 配向膜の偏光吸収スペクトル:
 (a)主鎖に平行な偏光成分、(b)垂直な偏光成分。
 測定は77Kで行った。

表 7-1. トランス型主鎖構造を有するPDHGとPDHSの
吸収遷移の偏光特性と極大位置.

Transition(notaton)	F	A	B	C
polarization	//	//	\perp	//
PDHG (eV)	3.3	5.3	6.2	7.3
PDHS (eV)	3.4	5.5	6.2	7.3

PDHGで観測される4つの吸収遷移を、計算されたバンド構造と比較して同定することができる。ここでは細かい議論を省略して(トランス型主鎖構造を有するPDHSについて第4章で詳細に述べている)、それぞれの吸収遷移の帰属だけを述べる。側鎖基が水素であるトランス型主鎖構造を有するポリゲルマン、 $(\text{GeH}_2)_n$ に対してバンド構造が理論的に計算されている[5]。価電子バンドの上端はGeの3p軌道に由来する σ 電子の結合状態であり、伝導バンドの下端はGeの3sと3pの混成軌道からの反結合状態に対応する。それぞれが、ブリルアンゾーンの端($k=\pi/a$, a はユニットセルの長さ)で折り畳まれて2つに枝分かれしたバンド構造になっている。 D_{2h} の対称性での遷移の選択則とバンド構造を比較すると、8eV以下に観測される4つの吸収遷移の帰属は、図7-2のそれぞれの矢印によって示した遷移に対応する。吸収遷移FとCのバンド構造への帰属から、重要なことが明らかになった。最も低エネルギー側に観測される遷移Fは、価電子バンドの最上端から、伝導バンドの最下端への遷移に対応している(正確には、後述のようにバンド間遷移に関係した励起子遷移に帰属される)。これに対して、遷移Cは、 $p\sigma$ 軌道による価電子バンドの下端から、 σ 電子の伝導バンドの上端近くへの遷移に対応する。したがって、遷移FとCのエネルギー差が、 σ 電子の(価電子バンドと伝導バンドを合わせた)分散の幅の目安を与えることになる。その実測値が4.0 eVであり、PDHSと同様にPDHGも価電子バンドの σ 電子が主鎖に沿って非局在化していることが実際的に明らかになった。

側鎖基が水素であるトランス型主鎖構造を有するポリシラン、 $(\text{SiH}_2)_n$ に対して計算されたバンド構造[5]と比較すると、ポリゲルマンのバンド描像は定性的にほとんど同じであるが、両者のバンド・ギャップエネルギーに違いが見られる。ポリゲルマンのバンド・ギャップエネルギー(3.31eV)は、ポリシラ

ン(3.89 eV)より小さいと予測されている [5]。これは、同じトランス型主鎖構造を有するPDHGとPDHSの間の結合長や結合角などがかなり異なっているためである。しかし、PDHGとPDHSの偏光吸収スペクトルを比較すると、両者のバンド・ギャップエネルギーに違いが見られない。PDHGの電子構造はPDHSと類似しており、最も低エネルギー側の遷移Fのみならず、他の遷移(A、B、およびC)の極大位置や偏光特性まで互いにほとんど同じである。これに関しては種々の理由が考えられる。一つは、PDHGとPDHSの間の伝達積分や軌道混成などの電子パラメーターが偶然的に等しくなったためであると推測される。他方、PDHGの結合構造の緩和によって、GeとSiの原子軌道間のエネルギーの違いが打ち消されたためである可能性もある。

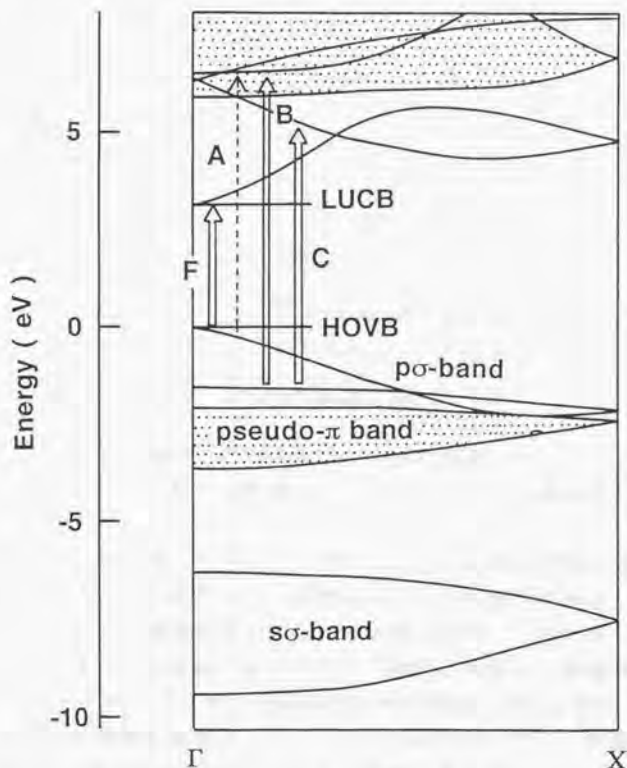


図7-2. トランス型主鎖構造を有するポリゲルマン [(GeH₂)_n] のバンド構造 [5]。矢印は観測された吸収遷移との対応を示す。

2. 2 発光・2光子吸収スペクトル

最も低エネルギー側に位置する1光子吸収遷移(F)近傍の電子状態を、トランス型主鎖構造を有するPDHGとPDHSの間で比較した。77 Kで測定したPDHGとPDHSの1光子吸収、発光、および2光子吸収スペクトル(1光子禁制遷移)を図7-3に示した。

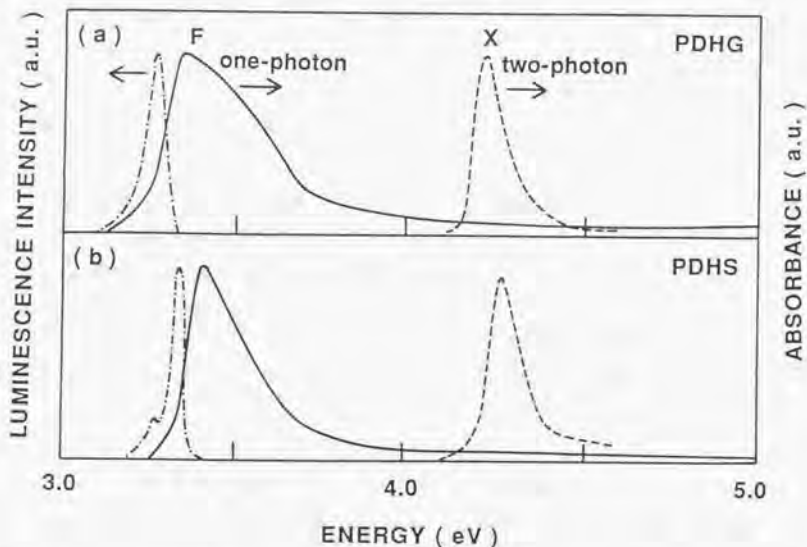


図7-3. (a)PDHG薄膜と(b)PDHS薄膜の1光子吸収(—)、2光子吸収(----)、および発光(-.-)スペクトル。測定は77Kで行った。

PDHGの1光子吸収極大(F)は、PDHSとほとんど同じ位置に見られる。両者のスペクトル形状を比較すると、PDHGのスペクトル幅はPDHSより広い。これは、PDHGのトランス型主鎖構造が一部乱れた構造になっているためと考えられる。PDHGとPDHSでは、温度変化によりトランス構造から乱れた構造に主鎖構造が相転移する[8]。PDHGのこの主鎖構造相転移の温度(286K)はPDHS(316K)より低い。室温付近で薄膜を作製すると、PDHGの主鎖構造は乱れた構造を有しており、これに対してPDHSの主鎖構造はトランス構造を有する。したがって、77 Kの低温に冷却するとPDHGのトランス型主鎖構造に乱れた主鎖構造が一部含まれる可能性がある。

PDHGの発光スペクトルには、PDHSと共通する特徴が見られる。発光の極大位置は吸収極大とほとんど同じ位置にあり、ストークスシフトや振動構造が認められない。このような共鳴型の鋭い発光は、光励起された自由励起子の再結合によると考えられる。PDHGやPDHSの鋭い共鳴発光は、励起子-格子相互作用が非常に弱いことを示唆しており、炭素系の π 共役高分子や他の一次元系物質の中でも例外的である。

PDHGの2光子吸収スペクトルには、1光子吸収遷移(F)と同様の鋭い極大構造(X)が観測される。第6章で種々のポリシランについて詳しく議論したように、PDHGの1光子(F)、および2光子(X)吸収帯も1次元ワニア励起子に基づいて解釈することができる。トランス型主鎖構造を有するPDHGは D_{2h} の対称性を有する。この場合、励起子の基底状態($\nu=1$)と第1励起状態($\nu=2$)は、それぞれ ${}^1B_{1u}$ と 1A_g の対称性をもつ。 1A_g の対称性をもつ励起子は、1光子禁制遷移(2光子許容遷移)となる。したがって、ポリシランと同様に、トランス型主鎖構造を有するPDHGの1光子、および2光子吸収遷移は、それぞれ $\nu=1$ 励起子と $\nu=2$ 励起子への遷移に帰属される。また、このPDHGの1光子、および2光子吸収スペクトルと、PDHSのそれぞれのスペクトルとは、その形状や極大位置がよく類似している。トランス型主鎖構造の場合、PDHGとPDHSの一次元励起子構造はエネルギーまで含めて互いにほとんど同じであることを示唆している。

2. 3 主鎖構造相転移による吸収スペクトル変化

PDHSと同様に、温度を変えることにより、286KでPDHGの主鎖構造はトランス構造(低温相)から乱れた構造(高温相)に相転移する[8]。この主鎖構造相転移によるPDHGの吸収スペクトル変化を調べ、PDHSと比較した。PDHGとPDHSの吸収スペクトルを低温相と高温相と比較して図7-4に示した。低温相の吸収スペクトルは、両者とも77Kで測定した。他方、PDHGとPDHSの高温相では、それぞれ295Kと320Kで測定した吸収スペクトルを示してある。トランス型主鎖構造(低温相)の場合、PDHGとPDHSの最低励起子に帰属される吸収極大はほとんど同じ位置にある。これに対して、乱れた主鎖構造(高温相)を有するPDHGとPDHSの間の吸収スペクトルには大きな違いが見いだされた。高温相のPDHGの吸収極大(3.65eV)は、PDHS(4.00eV)より低エネルギー側に位置する。乱れた構造はゴーシュ類似の主鎖構造を含む。そのために、ゴーシュ類似の主鎖構造についての励起子構造が、ポリゲルマンとポリシランで異なっていると考えられる。また、PDHGとPDHSの溶液中の吸収スペクトルにも、薄膜の高温相と同じような違いが観測されている。PDHGとPDHSの吸収遷移間のエネルギー差は約0.22eVで

ある。溶液中での両者の主鎖構造は、高温相での薄膜と同様に乱れた構造（コイル類似の構造）を有する〔2,9〕。したがって、同じ乱れた主鎖構造を有するPDHG薄膜とPDHS薄膜の吸収遷移間のエネルギー差（約0.35eV）は、GeとSiの原子パラメーターの違いを反映していると考えると妥当な範囲である。

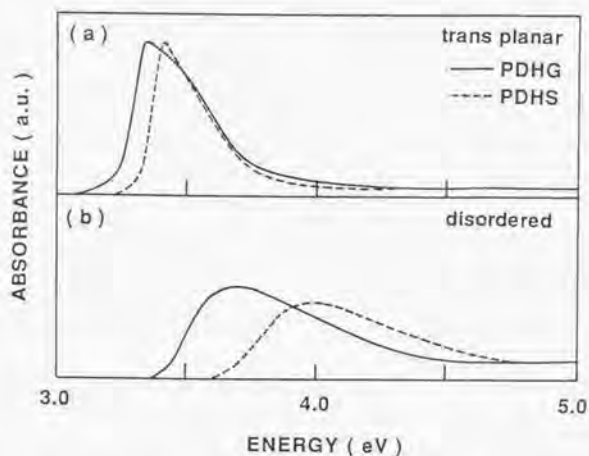


図7-4. PDHG薄膜（—）とPDHS薄膜（----）の吸収スペクトルの主鎖構造依存性：(a)トランス構造（77Kで測定）、
(b)乱れた構造（それぞれの主鎖構造相転移の温度以上で測定）。

§ 3. 1次元超格子の可能性

3. 1 ポリシラン・ポリゲルマン共重合体

ポリシランの主鎖上にゲルマニウム元素を導入するとポリシランとポリゲルマンの共重合体になる。トランス型主鎖構造を有するポリシランとポリゲルマンの共重合体に対する理論的バンド構造から、1次元超格子の可能性が提案されている〔5〕。前述のように、同じトランス型主鎖構造を有するポリゲルマン(PDHG)とポリシラン(PDHS)の電子構造は、光学的に許容状態のみならず禁制状態も含めて定量的に類似している。そのために、トランス型主鎖構造を有するポリシランとポリゲルマンの共重合体により形成される1次元超格子を合成しても、それによる新しい準位構造の創成の可能性は低い。しかし、合成した共重合体では主鎖結合長の変化なども予測される。したがって、ケイ素とゲルマニウムがランダムに配列した主鎖構造を有する共重合体を実際に合成して、1次元超格子の可能性を調べた。

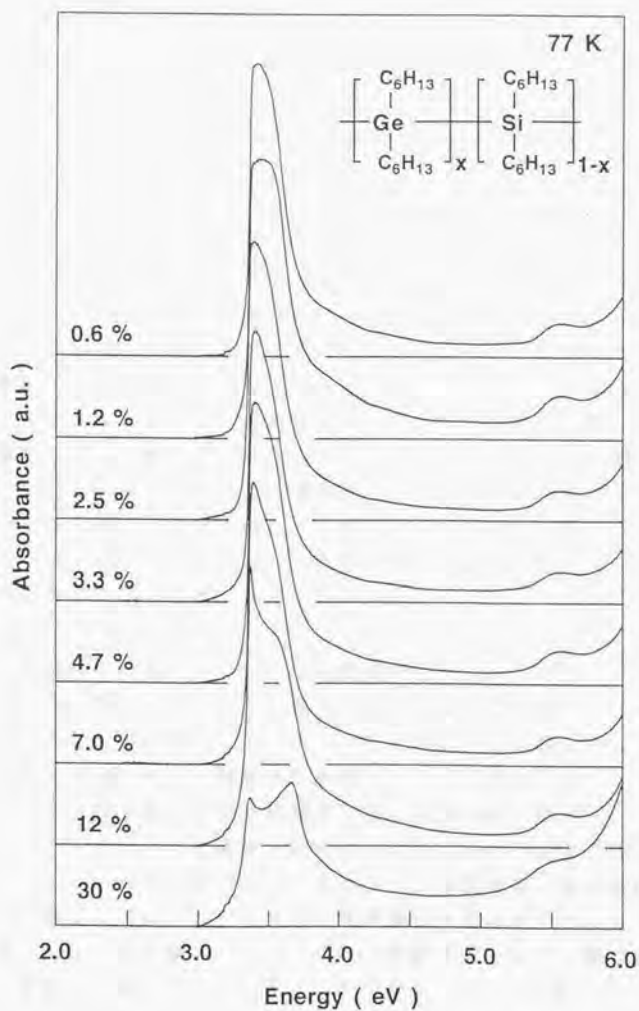


図 7 - 5. 共重合体、 $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_{1-x} [\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_x$ の吸収スペクトル。測定は 77 K で行った。図中の % は、共重合体を形成しているジヘキシルゲルマニウム部分のモル % (x %) を表している。

目的のランダム共重合体は、ジクロロジヘキシルヘキシルシランとジクロロジヘキシルゲルマニウムを種々の混合モル比で反応させて合成した。主鎖構造を形成しているケイ素とゲルマニウムの混合モル比が異なるランダム共重合体の吸収スペクトルを図7-5に示した。それぞれの吸収スペクトルは77Kで測定した。図中の%は、元素分析により求めたランダム共重合体に含まれているジヘキシルゲルマニウム単位のモル%を表わしている。ポリシランの主鎖上にゲルマニウム部分が12%含まれると、3.4eVに位置する吸収極大の高エネルギー側に肩状の吸収構造が観測される。これは、トランス型主鎖構造の一部が乱れていることを示唆している。ゲルマニウム部分の含量の増加とともに、主鎖構造の乱れが顕著になる。これに対して、ゲルマニウム部分の含量が少ない(10%以下)と、ランダム共重合体の主鎖構造はトランス構造を保っている。しかし、電子、あるいは励起子の閉じこめや新しい準位構造に由来すると考えられる新しい吸収構造が見いだされない。これらの結果から、トランス型主鎖構造を有するポリシランとポリゲルマンの共重合体を用いて、1次元超格子による量子井戸を作製することは難しいと考えられる。しかし、乱れた主鎖構造を有するPDHGとPDHSの吸収スペクトルには、最低励起子に帰属される吸収位置に違いが観測されている(図7-4(b)を参照)。したがって、トランス型以外の主鎖構造を有するポリゲルマンとポリシランの共重合体を合成することによって、量子井戸を構築できる可能性は残されている。

3. 2 側鎖基の異なるポリシラン共重合体

ポリシランの主鎖を利用して、励起子に対する重心運動の閉じこめや準位構造の制御を行うことが可能かもしれない。ポリシランの主鎖に結合している側鎖基を部分的に置換したり、周期的に変調する方法が考えられる。たとえば、フェニル基のような分極しやすい側鎖基(励起子吸引基)がポリシラン主鎖に結合していると、そのような箇所での励起子系のエネルギーが安定化すると推測される。このような考えに基づいて、ポリシラン共重合体を分子設計した。ポリシランの主鎖としては、トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン(PDHS)を用いた。共重合体の相手としては、側鎖基がフェニル基である同じトランス型主鎖構造を有するポリジフェニルシラン(PDPhS)を選んだ。PDPhSの吸収極大(3.1eV)が、PDHS(3.4eV)より低エネルギー側に位置しているためである[10]。

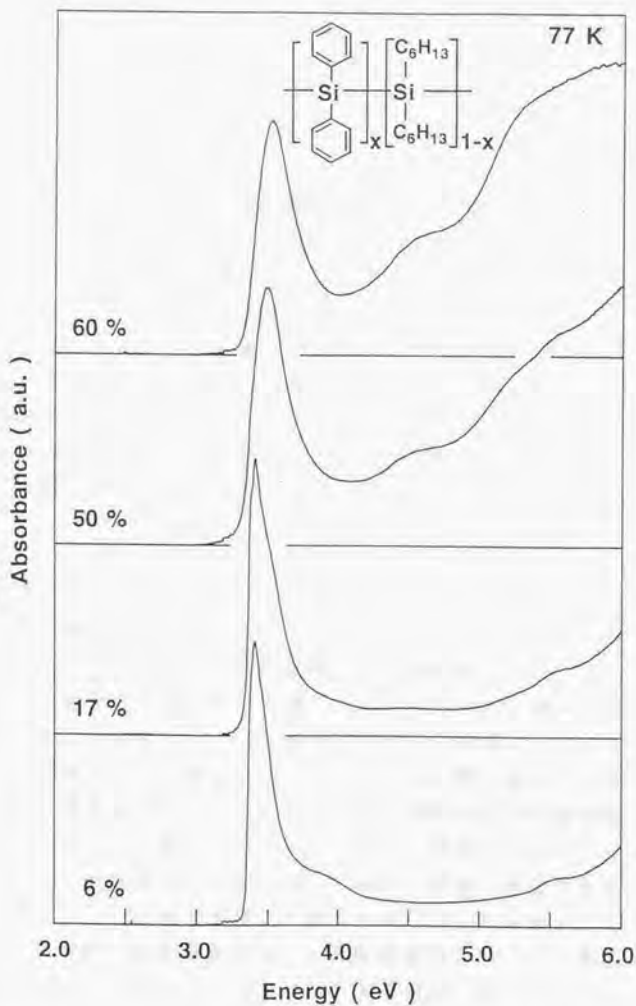


図7-6. 側鎖基の異なる共重合体、 $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_x [\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2]_{1-x}$ の吸収スペクトル。測定は77Kで行った。図中の%は、共重合体を形成しているジフェニルシラン部分のモル% ($x\%$) を表している。

目的のランダム共重合体は、ジクロロジヘキシルシランとジクロロジフェニルシランの混合するモル比を変えて実際に合成した。その共重合体はジヘキシル基の一部をジフェニル基で置換したようなポリシラン共重合体に対応する。側鎖基であるジヘキシル基とジフェニル基の含量が異なるランダム共重合体の吸収スペクトルを図7-6に示した。それぞれの吸収スペクトルは77Kで測定した。図中の%は、NMRにより求めた共重合体に含まれるジフェニルシラン単位のモル%を表わしている。ジフェニルシラン単位が50%含まれるランダム共重合体の吸収スペクトルを見ると、最低励起子に帰属される吸収位置がPDHSより高エネルギー側に移動していて、4.5 eV付近にも吸収構造が観測される。これは、主鎖構造の一部がトランス構造からゴーシュ構造に変化していることを示唆している。さらにジヘキシル基をジフェニル基で置換するにつれて、主鎖構造の乱れが顕著になる。ジフェニル基の含量が少ないランダム共重合体はトランス型主鎖構造を保っているが、新しい単位構造に由来すると考えられる新しい吸収構造を確認するには至らなかった。PDHS主鎖に結合しているジヘキシル基をジフェニル基によりランダムに置換するのではなく、数個から数十個のジフェニル基により規則正しく置換した交互共重合体を合成する必要があるかもしれない。

§ 4. 結語

トランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルゲルマン (PDHG) 配向膜を用いて、偏光吸収スペクトルを真空紫外領域から可視領域にわたる広いエネルギー範囲にわたって軌道放射光を用いて測定した。8 eV以下に観測される4つの吸収遷移の起源を、計算されたバンド構造と比較して考察し、それぞれの同定を行った。その結果から、 σ 電子がポリゲルマンの主鎖に沿って大きな非局在性を有することを实际的に明らかにした。1光子禁制な励起状態を調べるために、2光子吸収スペクトルを測定した。ポリシランと同様に、ポリゲルマンの1光子吸収帯と2光子吸収帯が、1次元ワニア励起子遷移に帰属できることを示した。また、同じトランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン (PDHS) と比較すると、光学的に許容状態のみならず禁制状態まで互いに類似していることが見いだされた。すなわち、トランス型主鎖構造に対する1次元ワニア励起子の単位構造が、ポリゲルマンとポリシランで定量的に類似していることを明らかにした。最後に、1次元超格子の可能性を調べるために、種々の共重合体について分子設計を行った。それに基づいて、ポリゲルマンとポリシランの共重合体、および側鎖基の異なるポリシラン共重合体を実際に合成し、それぞれの吸収スペクトルを測定したが、新しい単位構造を創成するには至らなかった。

参考文献

- 1) P. Trefonas and R. West, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 2099(1985).
- 2) R. D. Miller and R. Sooriyakumaran, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 111(1987).
- 3) J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. H. Jundt, M. C. Jurich, H. Looser, R. D. Miller, J. Rabolt, R. Sooriyakumaran, J. D. Swalen, and R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 1147(1988).
- 4) M. A. Abkowitz, K. M. Mcgrane, F. E. Knier, and M. Stolka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 194, 233(1991).
- 5) K. Takeda, K. Shiraishi, and N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 5043(1990).
- 6) S. Hashimoto, K. Seki, N. Sato, and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, 76, 163(1982).
- 7) T. Okabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 35, 1496(1973).
- 8) V. M. Hallmark, C. G. Zimba, R. Sooriyakumaran, R. D. Miller, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 23, 2346(1990).
- 9) P. Shukla, P. M. Cotts, R. D. Miller, T. P. Russell, B. A. Smith, G. M. Wallraff, M. Baier, and P. Thiyagarajan, *Macromolecules*, 24, 5606(1991).
- 10) R. D. Miller and R. Sooriyakumaran, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 25, 321(1987).

第8章：ポリシラン薄膜の吸収特性の制御

§ 1. 緒言

前章までは、種々の主鎖構造を有するポリシラン、ポリゲルマンの光電物性（吸収、発光、2光子吸収、電場変調、非線形光学）について検討した。また、これらの光電物性がポリシラン、ポリゲルマンの主鎖構造により制御されていることも明らかにした。その中で、ラビング処理により配向膜を作製する手法を見だし、それを用いてポリシラン、ポリゲルマンの電子構造を実際的に明らかにした。このように薄膜の膜質（高結晶化や配向化）を向上させることによって、ポリシラン、ポリゲルマンの光電特性に関して新しい知見が得られると考えられる。この章では、ポリシラン薄膜を高結晶化させる方法として、薄膜の加熱処理（アニーリング）の可能性について調べた。いずれのポリシランについても温度を変えることによって、規則的な主鎖構造（低温相）と乱れた主鎖構造（高温相）の間で主鎖構造を制御することができる[1-4]。この低温相と高温相をうまく利用することにより、薄膜の膜質を改善することができると考えられる。

ここで用いたポリシランはトランス型主鎖構造を有するポリジヘキシルシラン（PDHS）で、乱れた主鎖構造への相転移温度（316K）以上に薄膜を加熱することによって、PDHS薄膜の膜質への影響を調べた。薄膜がアニーリング効果をうけると、その変化が吸収特性に大きく反映されることが考えられる。そのために、加熱処理によるPDHS薄膜の吸収スペクトル変化を測定した。アニーリング効果に関して種々の条件（加熱時間、加熱温度、膜厚、基板の種類、分子量）の影響が考えられる。これらの要因についてPDHS薄膜の光学特性を詳しく検討した。

§ 2. アニーリング条件の検討

2. 1 測定方法

ここで用いた基板は、親水性石英基板、疎水化処理した石英基板、およびポリメチルメタクリレート（PMMA）の薄膜に覆われた石英基板である。PMMAの薄膜は、スピンコーティング法により作製した。2通りの方法を用いて石英基板を疎水化処理した。第一の方法は、ヘキサメチルジシラザンを基板の表面に化学結合させる方法である。実際には、石英基板をヘキサメチルジシラザン溶液に1晩浸漬した後、その基板を取り出し洗浄した。第二は、ラングミュアー・ブロッジェット（LB）法により長鎖脂肪酸（たとえばアラキシン酸カドミウム）を基板上に累積する方法である[5]。LB法（垂直浸漬法）により長鎖脂肪酸を親水性基板上に奇数層累積することにより、その膜の表面に長鎖脂肪酸の疎水基部

分を規則正しく配列させることができる。そこで、垂直浸漬法によりアラキンをカドミウムを11層累積した石英基板を用いた。

合成条件（加熱温度や加熱時間など）を変えることによって、PDHSの分子量を制御することは非常に困難である。種々の分子量をもつPDHSを得るために、PDHSを溶かした四塩化炭素溶液に超音波照射する方法を用いた〔6〕。この方法は、合成した高分子量のPDHSを低分子量のPDHSに変える方法である。用いた無水の四塩化炭素溶媒は、水素化カルシウムで数時間の還流後、蒸留して使用した。超音波照射には、超音波ホモジナイザー（ブランソン社製；ソニファイアーII）を用いた。先端直径1/8インチのマイクロチップを取り付けることにより、高密度で大きなエネルギーをもつ超音波が得られる。まず、PDHS粉末を精製した四塩化炭素溶媒に、加熱しながらある一定濃度（2~3重量%）溶かす。室温まで冷却後、PDHSを溶かした溶液を試験管に入れて超音波照射した。溶液の温度が上昇するのを防ぐために試験管を冷却しながら超音波照射した。超音波のエネルギーの大きさと照射時間を制御することにより、種々の分子量のポリシランが得られる。超音波照射した溶液をろ過する。そのろ液をメタノールに注ぎ、生じた沈澱物をろ別し減圧乾燥させた。分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定した（表8-1）。超音波照射前と超音波照射後のPDHS溶液の吸収スペクトルに変化は見られなかった。PDHSが低分子量になればなるほど、分子量の分散度（ M_w/M_n ）が1に近づき、分子量の揃ったPDHSになる。これに対して、市販の超音波洗浄器を用いて超音波照射しても種々の分子量のPDHSが得られない。超音波のエネルギーが小さいために、PDHSがある一定の分子量までしか低分子化しないと考えられる。

表8-1. 超音波照射法により得られたPDHSの分子量と分散度（ M_w/M_n ）の関係。

Molecular weight (M_w)	M_w/M_n
8.36×10^4	3.21
6.49×10^4	2.56
2.61×10^4	2.19
1.64×10^4	1.82
0.94×10^4	1.76

PDHS薄膜は、第2章で述べたスピンコーティング法により作製した。スピンコーティング前のPDHS溶液の濃度を調節することにより、膜厚の異なる薄膜を作製した。薄膜の加熱処理の方法は、次の通りである。PDHS薄膜を乾燥器中で、ある一定温度、ある一定時間加熱する。加熱後、乾燥器から取り出し、紫外光を遮断するデシケーター中で室温まで冷却し、それぞれの分光測定に用いた。冷却速度を制御するには、温度制御器（メトラー社製：FP80）を用いた。

膜厚は、タリステップ（ランクテラー・ホブソン社製）を用いて触針法により測定した。一定の測定圧により細い針を薄膜の表面に当てながら走査し、その針の動きと走査距離を拡大して、膜厚を測定する方法である。まず、先端の細いもので薄膜だけを基板からはがす。その近傍を触針法によって測定すると、薄膜の膜厚が得られる。

2. 2 加熱時間依存性

まず、アニーリング効果で考えられる種々の条件の中で、加熱時間の影響について調べる。膜厚が3400 ÅであるPDHS薄膜（分子量 $M_w=1.92 \times 10^5$ ）を用いて、加熱温度を323Kに設定した。77 Kで測定した加熱時間の違いによるPDHS薄膜の吸収スペクトル変化を図8-1に示した。加熱前の吸収スペクトルには3.4eVに位置する吸収極大が観測される。加熱時間の増加とともに、その吸収位置が低エネルギー側に移動し、鋭い極大構造として分離してくる。この変化の原因はPDHS薄膜中の構造変化によると考えられる。PDHS薄膜を316K以上に加熱すると、主鎖構造がトランス構造から乱れた構造に変化し、その後、305K以下に冷却すると再びトランス構造に戻る。この可逆的な主鎖構造相転移を利用することによって、PDHS薄膜の膜質に影響が及ぼされることを示唆している。

次に、PDHS薄膜を323Kで一定時間加熱後、室温(293K)までの冷却速度を変えて、吸収スペクトル変化を調べた。その結果、冷却速度の減少とともに、上述と同じ吸収スペクトル変化が見られるが、そのスペクトル形状に新しい変化が見いだされなかった。冷却速度の違いは、主鎖構造の相転移温度以上での加熱時間の違いに対応している。すなわち、遅い冷却速度は長い加熱時間を表している。そのために、冷却速度の違いによる吸収スペクトル変化が、加熱時間の違いによる吸収スペクトル変化と同じになると考えられる。これは、冷却速度に関係なく、加熱時間の長さがPDHS薄膜中の構造変化に影響を及ぼしていることを示している。

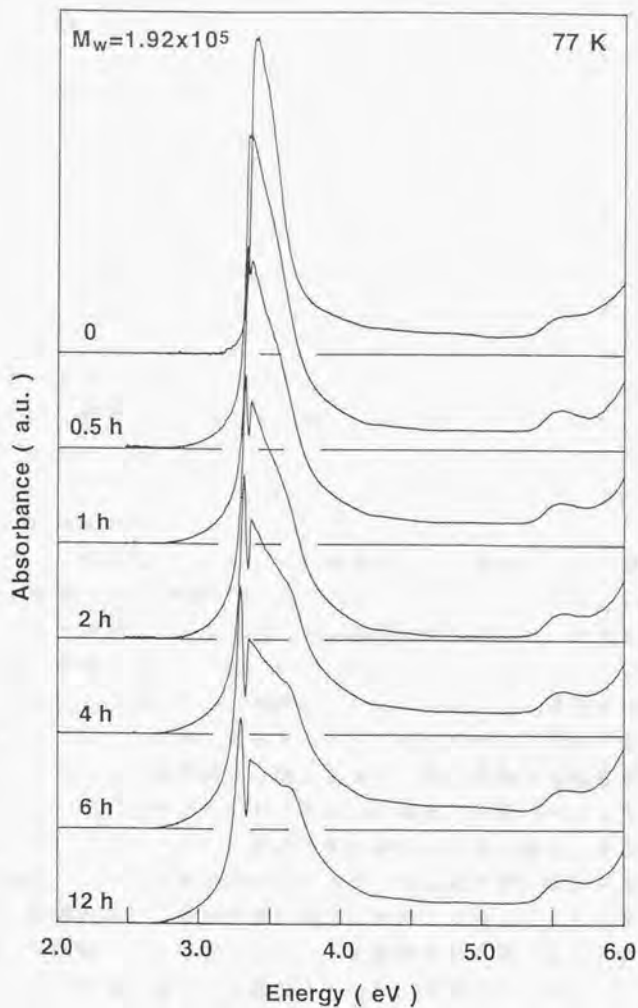


図 8 - 1. PDHS 薄膜 (分子量: 1.92×10^5 、膜厚: 3400 Å) の吸収スペクトルの加熱時間依存性 (加熱温度: 323K)。測定は 77K で行った。

2. 3 加熱温度依存性

乱れた主鎖構造への相転移温度以上(323K)でPDHS薄膜を加熱することによって、吸収極大が加熱前より低エネルギー側(3.25eV)に移動することを示した。次に、加熱温度の影響について調べる。77 Kで測定した加熱時間の違いによるPDHS薄膜の吸収スペクトル変化を図8-2に示した。膜厚(3400 Å)とPDHSの分子量(1.92×10^5)は前節と同じで、加熱温度だけを373Kに変えた。323Kの加熱温度での吸収スペクトル変化(図8-1)と比較すると、加熱前に観測される3.4eVの吸収極大が、短い加熱時間で変化して低エネルギー側に移動する。

さらに高温の423K以上の加熱温度で、加熱時間の違いによる吸収スペクトル変化を調べた。その変化は、323K、あるいは373Kでの吸収スペクトル変化と異なる。3.4eVの吸収強度が加熱時間の増加とともに減少する。423 K以上で薄膜を加熱することによりPDHS薄膜が完全に溶けてしまい、均一な厚さのPDHS薄膜が基板上で形成されていないためであると考えられる。加熱後の薄膜を裸眼で観測しても、まだら模様が見られることから裏付けられる。これらの結果から、加熱温度の膜質への効果は高い温度ほど大きいですが、その温度にも限界があることを示唆している。

2. 4 膜厚依存性

加熱温度と加熱時間を一定にして、薄膜の膜厚の影響について調べる。膜厚の異なる5種類のPDHS薄膜(800Å, 1100Å, 1650Å, 2300Å, 3400Å)を用いる。いずれの薄膜についても323Kで24時間加熱処理した。加熱処理した後の5種類のPDHS薄膜($M_w = 1.92 \times 10^5$)の吸収スペクトルを図8-3に示した。吸収スペクトルは77 Kで測定した。膜厚が1100 Å以上である4種類のPDHS薄膜は、加熱処理することにより同じ吸収スペクトル変化を示す。すなわち、加熱後の吸収スペクトルには、加熱前より低エネルギー側に移動する吸収構造が見られる。これに対して、膜厚が800 ÅであるPDHS薄膜の吸収スペクトルには、加熱処理することによりスペクトル形状の変化が見いだされない。その薄膜を100時間加熱処理しても、加熱後の吸収スペクトルは加熱前と同じである。これらの結果は、加熱処理の効果が薄膜の膜厚に依存して異なることを示している。膜厚が薄いと基板からの影響が大きく、加熱処理の効果をほとんど受けない。これに対して、ある一定以上の膜厚になると、加熱することによって薄膜中の構造が変化し、その変化が吸収特性に反映されていると考えられる。

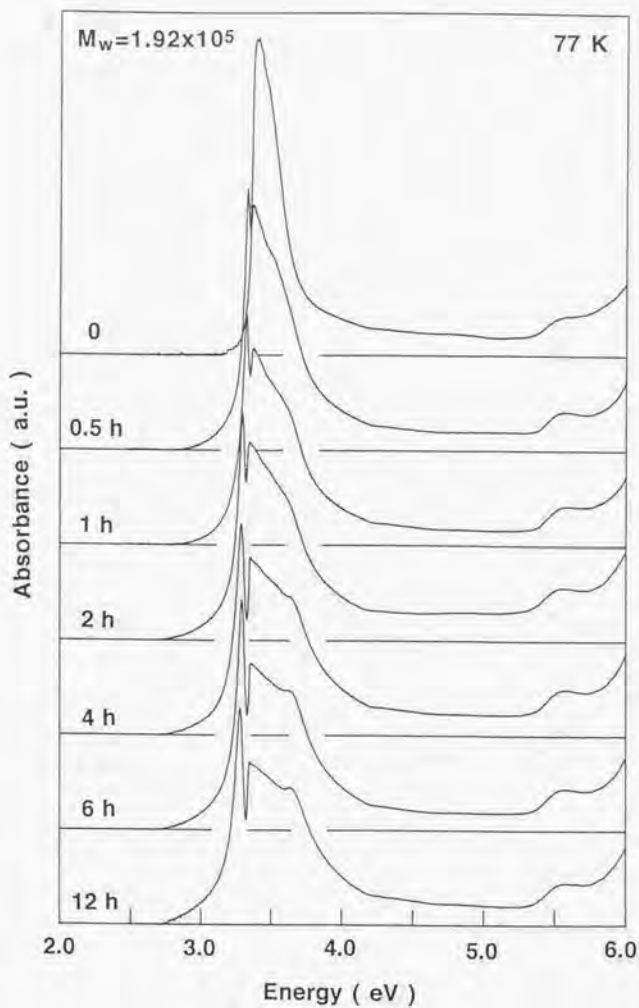


図 8 - 2. PDHS 薄膜 (分子量: 1.92×10^5 、膜厚: 3400 Å) の吸収スペクトルの加熱時間依存性 (加熱温度: 373K)。測定は 77K で行った。

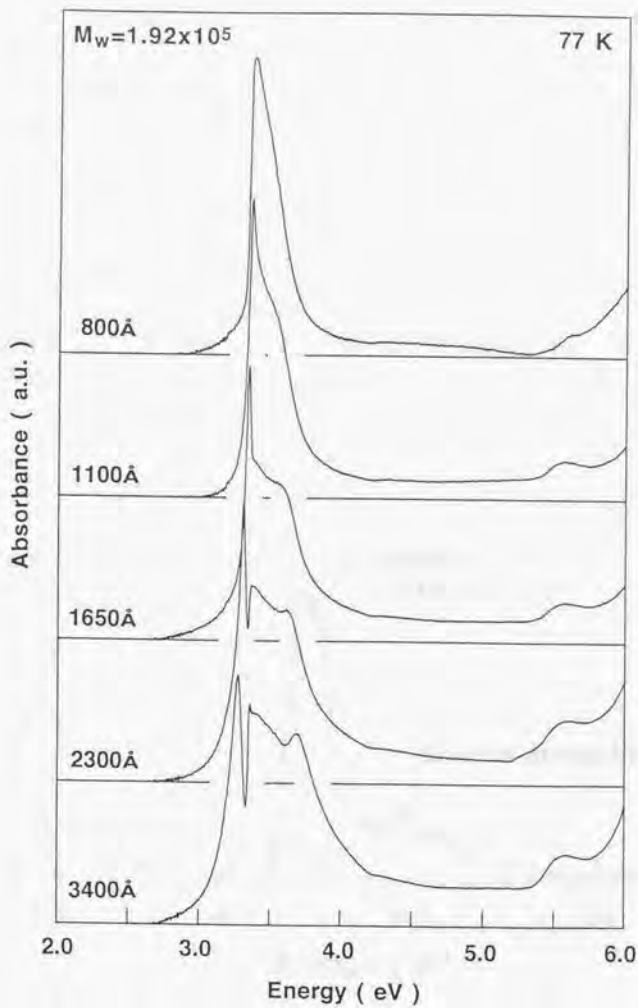


図 8 - 3. 323Kで24時間加熱処理した後のPDHS薄膜 (分子量: 1.92×10^5) の吸収スペクトルの膜厚依存性. 測定は77Kで行った.

2. 5 基板依存性

前節までは、表面状態が親水性である基板を用いて、PDHS薄膜への加熱処理の効果について検討してきた。次に、基板の影響について調べる。ここで用いた石英基板は、ヘキサメチルジシランで疎水化処理した基板、PMMAでコーティングした基板、およびアラキシン酸カドミウムを11層累積した基板である。それぞれの基板の表面状態は異なる。前述のように、膜厚が厚いPDHS薄膜を加熱処理しても基板からの影響をほとんど受けない。そのために、膜厚の薄いPDHS薄膜を用いて、加熱処理による吸収スペクトル変化を調べる。いずれの基板上のPDHS薄膜についても323Kで24時間加熱処理した。加熱前と加熱後の吸収スペクトルを図8-4に示す。吸収スペクトルは290 Kで測定した。基板はアラキシン酸カドミウムを11層累積した石英基板を用いた。加熱処理により3.4 eVの吸収極大の低エネルギー側への移動は観測されない。その他の基板についても、加熱処理による吸収スペクトル変化は同じである。薄膜の膜厚が薄い場合、基板の表面状態に依存しないで基板からの影響を受けやすく、加熱処理の効果がほとんどないことを示している。

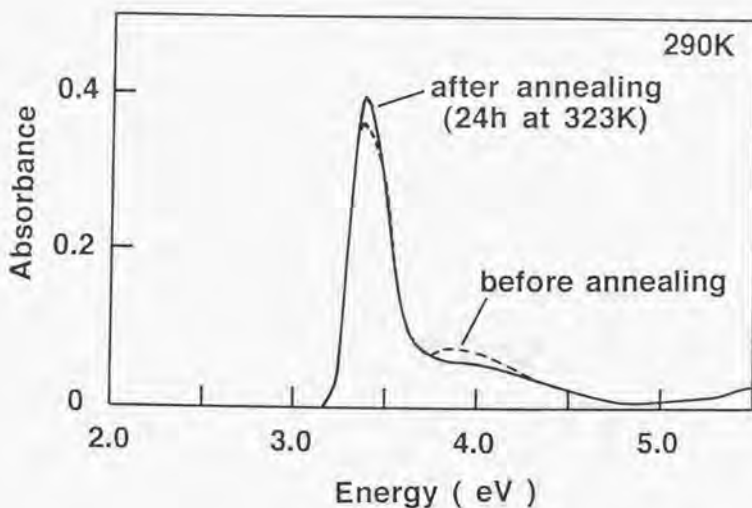


図8-4. PDHS薄膜(分子量: 1.92×10^5)の加熱前(----)と323Kで24時間加熱処理した後(—)の吸収スペクトル。測定は290Kで測定し、基板はアラキシン酸カドミウムを11層累積した石英基板を用いた。

しかし、加熱後の吸収スペクトルをよく見ると、加熱前より3.4 eVの吸収強度の増加と4.0 eV付近の吸収強度の減少が見られる。この2つの吸収構造は、それぞれトランス型主鎖構造と乱れた主鎖構造に由来する。基板の種類や薄膜の膜厚に依存せず、PDHS薄膜を加熱することによりこの変化が観測される。加熱前のトランス型主鎖構造を有するPDHS薄膜には、乱れた主鎖構造が少し含まれていると考えられる。この薄膜を加熱することによって、主鎖構造がほとんどトランス構造に変化すると推測される。このような視点からながめると、薄膜の膜厚が薄くても主鎖構造の乱れを減じる観点から、薄膜を加熱する効果は十分にある。

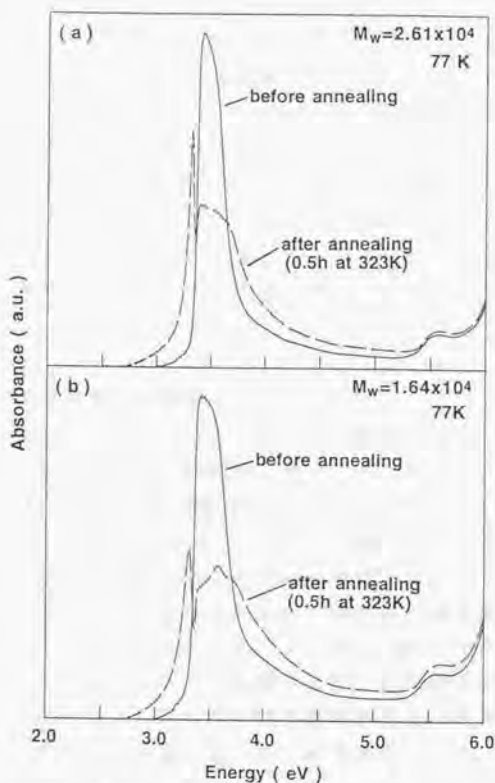


図 8-5. 種々の分子量を有するPDHS薄膜の加熱前(—)と323Kで30分間加熱処理した後(---)の吸収スペクトル:
(a) $M_w = 2.61 \times 10^4$, (b) $M_w = 1.64 \times 10^4$. 測定は77Kで行った.

2. 6 分子量依存性

前節までは、高分子量(1.92×10^5)のPDHS薄膜を用いて加熱処理の効果について検討してきた。低分子量のPDHS薄膜を加熱処理することによって、薄膜がより結晶化しやすくなり、これまでとは異なった吸収スペクトル変化を示すと考えられる。このような考えに基づいて、分子量(M_w)の異なる5種類のPDHS薄膜(表8-1)について、加熱処理による吸収スペクトル変化を調べる。

8.36×10^4 、および 6.48×10^4 の分子量をもつPDHS薄膜を加熱処理すると、前述の分子量 1.92×10^5 のPDHS薄膜と同じ吸収スペクトル変化(図8-1)を示す。加熱前に観測される3.4 eVの吸収極大が、加熱時間の増加とともに低エネルギー側に移動して分離してくる。これに対して、 2.61×10^4 以下の分子量をもつPDHS薄膜を加熱処理すると、いずれも同じ吸収スペクトル変化が観測される。分子量 2.61×10^4 、および 1.64×10^4 のPDHS薄膜の加熱前と323Kで15分間で加熱処理した後の吸収スペクトルを図8-5に示す。吸収スペクトルは77Kで測定した。加熱後の吸収スペクトルには、加熱時間の長さに関係なく3.25eVに鋭い極大構造と3.4 eV付近に幅の広い吸収構造が見られる。短い加熱時間により薄膜中の構造が変化するが、それによって3.25eVの鋭い吸収構造だけにはならない。さらに、PDHSの分子量の低分子化に伴って、蛍光灯下で裸眼により観測しても加熱後の薄膜に白濁化が見られた。これは、低分子量のPDHS薄膜を加熱することによって、結晶化が起こりやすいことを示している。

§ 3. アニール処理後の構造

PDHS薄膜を加熱することによって、3.25eVに移動する鋭い吸収構造の起源について調べる。まず、加熱前と加熱後の発光スペクトルを比較する。加熱前と323 Kで24時間加熱処理した後の発光スペクトルを図8-6に示す。発光スペクトルは77Kで測定した。励起光としては4.0eVの高圧キセノンランプを用いた。比較のために、同じ温度で測定したそれぞれの吸収スペクトルを一緒に示してある。加熱後のPDHS薄膜の発光スペクトルは、加熱前の発光スペクトルと同じであった。そのために、発光スペクトルが1つだけ図8-6に示されている。加熱後の発光スペクトルには、3.25eVに位置する鋭い吸収構造の低エネルギー側に発光構造が見いだされない。3.25eVの吸収構造近傍まで励起光のエネルギーを変えて、発光スペクトルを測定しても同じ結果が得られた。

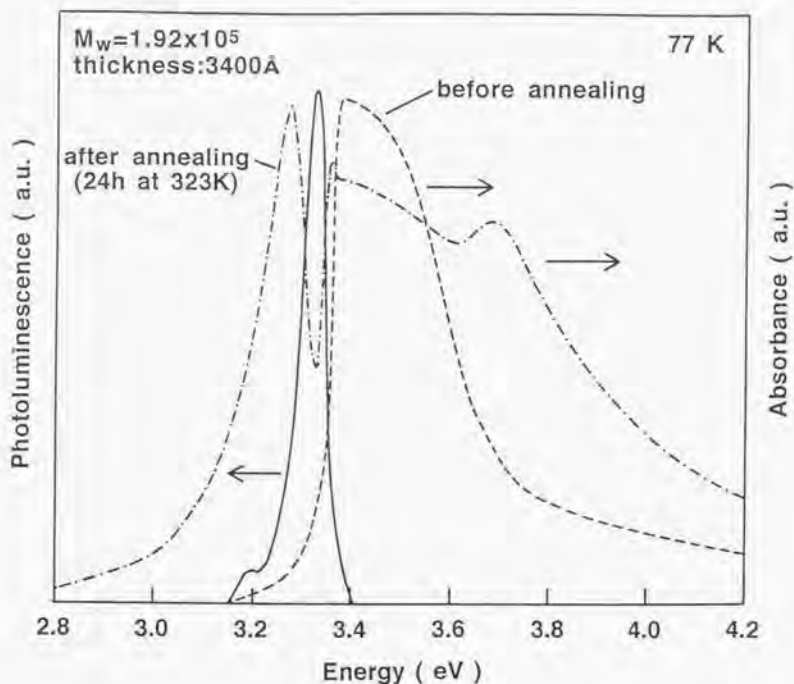


図8-6. PDHS薄膜(分子量: 1.92×10^5)の加熱前(----)と323Kで24時間加熱処理した後(---)の吸収スペクトル。発光スペクトル(—)は、加熱前と加熱後で同じスペクトルを示した。測定は77Kで行った。

さらに、加熱処理した後のPDHS薄膜の発光励起スペクトルを調べた。2Kで測定した3.28eVの発光に対する励起スペクトルを図8-7に示した。比較のために、同じ温度で測定した吸収、および発光スペクトルを一緒に示してある。励起スペクトルには、3.35eVで急峻な立ち上がりが観測される。これは、その低エネルギー側には吸収構造が存在しないことを示唆している。最低一重項励起子に帰属される吸収極大は発光極大とほとんど同じ位置にあると考えられる。したがって、3.35eV以下の見かけの吸収構造は後述のように薄膜透過光の光散乱損失によると考えられる。

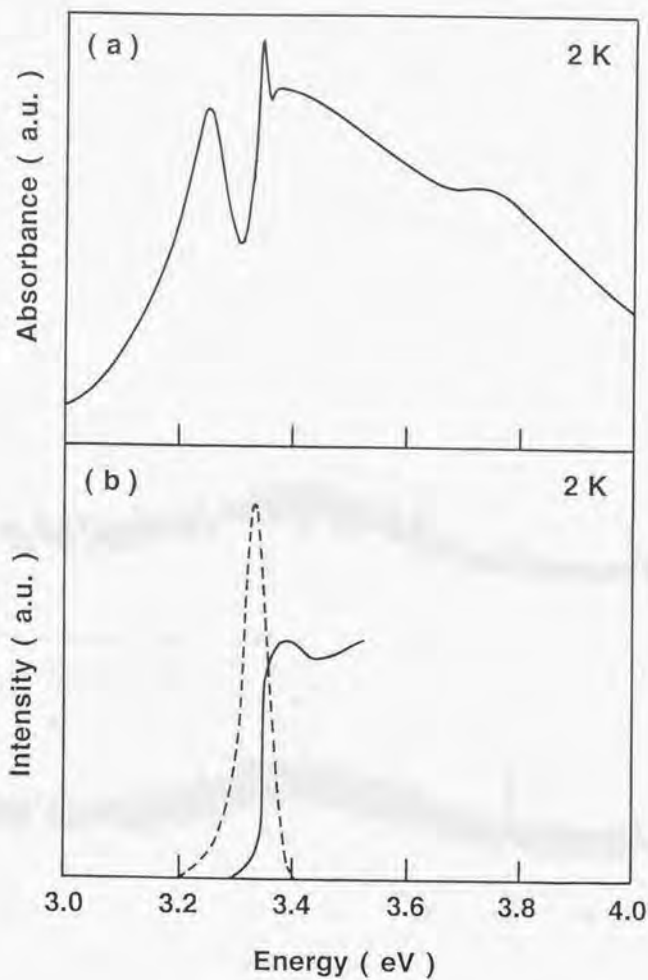


図 8 - 7. 323Kで24時間加熱処理した後のPDHS薄膜 (分子量: 1.92×10^5) の (a)吸収、および(b)発光 (----) と3.28eV発光の励起 (—) スペクトル。測定は2Kで行った。

加熱によるPDHS薄膜の構造変化について、さらに詳しい知見を得るためにX線回折スペクトルを測定した。加熱前と323Kで25時間加熱処理した後のX線回折パターンを 図8-8 に示した。加熱前のPDHS薄膜には、2つのX線ピークが見られる。トランス型主鎖構造を有するPDHSの主鎖軸をc軸に仮定すると、それぞれのピークは(110)と(220)面に対応する。この面間隔はPDHS主鎖の面間距離とよく一致する [7]。PDHS 薄膜を加熱処理することにより、X線回折パターンは変化しないが、そのピーク強度が強くなる。これは、PDHS薄膜がトランス型主鎖構造を保ちながら、高結晶化が起きていることを示唆している。薄膜を蛍光灯下で肉眼による巨視的レベルで観察しても、加熱前は透明であるのに対して、加熱することにより白濁化が見られた。

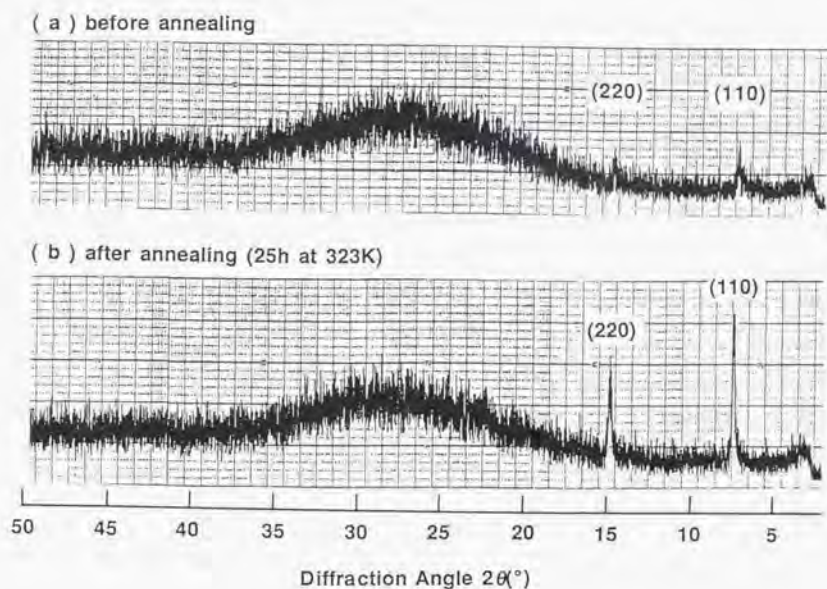


図 8 - 9 . 加熱前後のPDHS薄膜のX線回折パターン：
(a)加熱前、(b)323Kで25時間加熱処理した後。

これらの結果から、加熱後に観測される3.25eVの鋭い吸収構造は、本来の吸収構造でなく、見かけの吸収構造であると考えられる。加熱処理による薄膜の高結晶化（白濁化）に伴って、共鳴吸収の近傍で屈折率が高くなり、強い光散乱損失が起こったためであると推測される。最低一重項励起子に帰属される本来の吸収構造は、発光極大とほとんど同じ位置に存在していて、加熱処理の効果を受けて強くて鋭くなっていると類推される。薄膜での散乱、あるいは他の要因が重なり、見かけの吸収構造には、最低励起子の吸収構造が溝となって観測されたと考えられる。

§ 4. 結語

温度を変えることによって、ポリジヘキシルシラン（PDHS）薄膜の主鎖構造がトランス構造から乱れた構造に相転移することを利用して、薄膜の膜質を向上させる可能性について検討した。その最適条件を探るために、種々の条件（加熱時間、加熱温度、薄膜の膜厚、基板の効果、およびPDHSの分子量）の影響について吸収スペクトルを用いて調べた。その結果、PDHS薄膜を乱れた主鎖構造への相転移温度以上に加熱することによって、薄膜の高結晶化が起こることを見いだした。また、加熱処理の効果は、薄膜の膜厚やPDHSの分子量に敏感であることを明らかにした。

参考文献

- 1) A.J.Lovinger, F.C.Schilling, F.A.Bovey, and J.M.Zeigler, *Macromolecules*, 19, 2660(1986).
- 2) B.L.Farmer, R.D.Miller, J.F.Rabolt, W.W.Fleming, and G.N.Fickes, *Bull.Am.Phys.Soc.*, 33, 657(1988).
- 3) F.C.Schilling, A.J.Lovinger, J.M.Zeigler, D.D.Davis, and F.A.Bovey, *Macromolecules*, 22, 3055(1989).
- 4) V.M.Hallmark, C.G.Zimba, R.Sooriyakumaran, R.D.Miller, and J.F.Rabolt, *Macromolecules*, 23, 2346(1990).
- 5) G.L.Gains, Jr., "Insoluble Monolayers at Liquid-gas Interface", Wiley Interscience, New York(1966).
- 6) S.Irie and M.Irie, *Radiat.Phys.Chem.*, 40, 107(1992).
- 7) H.Kuzmany, J.F.Rabolt, B.L.Farmer, and R.D.Miller, *J.Chem.Phys.*, 85, 7413(1986).

第9章：結論

本論文では、種々の主鎖構造を有するポリシラン、ポリゲルマンを研究対象として取り上げ、種々の分光的手法を用いて、これらの光電物性を多角的な手段により研究した。また、その基礎となっている電子構造を明らかにし、その知見に基づいてこれらの高分子を機能性材料に応用する可能性について検討した。本研究で得られた主な結果を以下にまとめる

1. ポリシラン、ポリゲルマンの薄膜をラビング処理することにより、主鎖がラビング方向に沿って配向した配向膜を簡単に作製できることが分かった。IRスペクトルによって、トランス型主鎖構造を有するポリシラン配向膜中での構造を調べたところ、側鎖基であるアルキル基は基板に対してほとんど垂直に配向していることを明らかにした。また、温度変化による可逆的な主鎖構造相転移を利用することによって、ポリシラン薄膜が高結晶化することを示した。

2. トランス型主鎖構造を有するポリシラン配向膜を用いて、偏光吸収スペクトルを真空紫外領域から可視領域にわたる広いエネルギー範囲にわたって軌道放射光を用いて測定した。ポリシラン主鎖に特徴的な4つの吸収構造が8 eV以下に観測された。これらの構造はそれぞれ明確な偏光特性を示した。計算された理論的バンド構造と比較して考察することにより、各吸収遷移の起源を帰属し、それぞれの同定を行った。その結果、 σ 電子の価電子バンドの分散の幅を見積ることが可能となり、 σ 電子がポリシラン主鎖に沿って大きな非局在性を有することを定量的に示した。また、温度変化によりトランス型主鎖構造から乱れた主鎖構造に相転移することにより、 σ 電子の非局在性が減少することも明らかにした。

3. 種々の主鎖構造（トランス構造、トランス・ゴーシュ構造、7/3ヘリックス構造、および乱れた構造）を有するポリシランを合成し、それぞれの吸収と発光スペクトルを測定して、その電子構造との関係を明らかにした。ポリシランの吸収スペクトルの極大位置は、主鎖構造に依存して系統的に変化することを示した。さらに、ポリシランに特徴的な共鳴発光は、格子緩和効果の少ないほとんど自由な励起子の再結合によることを示した。このような自由励起子の特性を発光機能材料に応用する可能性を探るために、必要な分子設計を行った。それに基づいて実際にポリシランを合成し、その構造制御によって発光中心を制御することが可能であることを明らかにした。

4. 光学的に禁制な励起子状態を探るために、種々の主鎖構造を有するポリシランについて、2光子吸収、および電場変調スペクトルを測定した。観測された1光子吸収遷移、および2光子吸収遷移が、それぞれ $\sigma-\sigma^*$ バンド間遷移に関係した1次元励起子の基底状態と第1励起状態への遷移に帰属されることを示した。さらに、実測の電場変調スペクトルを、このモデルに基づいて計算した結果と比較することにより、ポリシランの一次元ワニア励起子の単位構造の全体像を明らかにした。この結果から、最低励起子の結合エネルギーが約1.1~1.5 eVと大きな値であることが分かった。また、種々の主鎖構造を有するポリシランのバンド・ギャップエネルギーの値を実験結果の解析から推定した。最後に、ポリシランの一次元励起子準位に共鳴する多光子過程を利用することにより、大きな3次の非線形光学効果が得られることを明らかにした。

5. トランス型主鎖構造を有するポリゲルマンについて、偏光吸収、発光、および2光子吸収スペクトルを測定した。その結果から、ポリゲルマンの電子状態を明らかにし、それを同じ主鎖構造を有するポリシランと比較した。ポリシランと同様に、その1光子吸収帯と2光子吸収帯は、ポリゲルマンの一次元励起子遷移に帰属できることを示した。光学的に許容状態のみならず禁制状態についても、そのエネルギーやその他の特徴が、互いによく似ていることを明らかにした。また、一次元超格子の可能性を調べるために、種々の共重合体の分子設計を行った。それに基づいて、ポリシランとポリゲルマンの共重合体や側鎖基の異なるポリシラン共重合体を実際に合成し、それぞれの吸収スペクトルを測定した。しかし、電子あるいは励起子の閉じこめに由来すると考えられる新しい単位構造を確認するには至らなかった。

以上述べたように、本研究で分光的研究により、ポリシラン、ポリゲルマンの光電材料としての基本的な特性を明らかにした。その光電物性を実際に機能性材料に応用するために、次のような方針で研究を行った。まず、分光的研究により得られた光電特性をよく検討する。ついで、その光電特性を利用した機能性材料を開発するために、必要な部分や足りない部分を考慮して分子設計を行った。それに基づいて実際にポリシラン、ポリゲルマンを合成して、再び分光的研究を行った。このような研究方針に沿って、ポリゲルマン、ポリシランの光電物性を多角的な分光的手段により研究を行い、発光機能材料、非線形光学効果、および1次元超格子を実現するための分子設計の指針について明らかにした。また、今後の励起子工学 (excitonics) としての新しい研究の方向も示した。

この分野の研究が多くの関心を集め始めたのが最近である。さらに新しい光電物性や機能性材料を目指した物質の開発においてまだまだ広がりを見せる方向にある。今後、機能性材料に応用するためには多くの解明されていない問題があるが、シリコン系高分子には多くの可能性を秘めていると信じている。

謝辞

本研究は工業技術院化学技術研究所において、故川端康治郎博士、松本睦良博士の御指導の下に進められたものです。数々の有益な御助言をいただきました両博士に感謝いたします。また、東京大学工学部・国府田隆夫教授には、本研究の遂行にあたり多くの教示を賜り、さらに本研究をまとめるにあたり特に御指導いただきました。ここに心から謝辞を申し上げます。東京大学理学部・十倉好紀助教授には、研究の初期段階から現在まで、適切な御教示と御鞭撻を賜りました。ここに心からの謝辞を申し上げます。

本研究の機会を与えられ、御指導、御支援を賜りました、北海道工業開発試験所所長・小野修一郎博士に謝辞を申し上げます。また本研究を遂行するにあたり、中村貴義博士をはじめ、化学技術研究の先輩、同僚諸氏の御協力を賜りました。ここに謝辞を申しあげます。特に、衣笠晋一博士には分子量測定において多くの御助力をいただきました。ここに謝意を表します。

理化学研究所・腰原伸也博士、東京大学理学部・守友浩博士、同大学工学部・岩佐義宏講師、同大学工学部・長谷川達生助手、同大学工学部・岸田英夫氏、同大学理学部・有馬孝尚助手、IBM 研究所・R.D. Miller博士、日立製作所・山口敦子博士には、多くの物性測定において多大なる御助力を賜りました。ここに深謝いたします。電子技術総合研究所・阿部修治博士には、理論的解析について多くの御助力をいただきました。ここに謝意を表します。分子科学研究所 UV-SORの皆様方には、真空紫外領域の測定において多くの御助力をいただきました。ここに感謝いたします。

平成4年11月

橘 浩昭

◇本論文に直接関連した発表論文◇

- 1) Exciton states of polysilanes as investigated by electro-absorption spectra
H.Tachibana, Y.Kawabata, S.Koshihara, and Y.Tokura
Solid State Commun., 75, 5(1990).
- 2) Electro-absorption spectroscopy of electronic structures in polysilanes
H.Tachibana, Y.Kawabata, S.Koshihara, and Y.Tokura
Synth.Met., 41-43, 1385(1991).
- 3) Excited states of one-dimensional excitons in polysilanes as investigated by two-photon spectroscopy
Y.Moritomo, Y.Tokura, H.Tachibana, Y.Kawabata, and R.D.Miller
Phys.Rev.B43, 14746(1991).
- 4) Anisotropy in the electronic structure of polysilanes investigated by synchrotron-radiation spectroscopy
H.Tachibana, Y.Kawabata, S.Koshihara, T.Arima, Y.Moritomo, and Y.Tokura
Phys.Rev.B44, 5487(1991).
- 5) Two-photon resonant third-harmonic generation in polysilanes
H.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Kishida, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and Y.Kawabata
Phys.Rev.B45, 6317(1992).
- 6) Electronic Structures in polygermanes: Comparison with those in polysilanes
H.Tachibana, Y.Kawabata, A.Yamaguchi, Y.Moritomo, S.Koshihara, and Y.Tokura
Phys.Rev.B45, 8752(1992).

- 7) Conformation dependence of electronic structures in polysilanes
H.Tachibana, Y.Kawabata, Y.Moritomo, S.Koshihara, Y.Tokura,
and R.D.Miller
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 217, 65(1992).
- 8) Nonlinear optical properties of polysilanes
T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Kishida, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana,
and Y.Kawabata
Mol.Cryst.Liq.Cryst., 217, 25(1992).
- 9) Nonlinear Optical Spectroscopy on One-dimensional Excitons in
Silicon Polymer, Polysilane
T.Hasegawa, Y.Iwasa, H.Sunamura, T.Koda, Y.Tokura,
H.Tachibana, M.Matsumoto, and S.Abe
Phys.Rev.Lett., 69, 668(1992).
- 10) Resonance enhancement effect in nonlinear optical susceptibility
of polysilanes
Y.Iwasa, T.Hasegawa, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana, and
Y.Kawabata
Synth.Met., 49-50, 415(1992).
- 11) One-dimensional Exciton Spectra of Polysilanes with Various
Conformations of Backbone
H.Tachibana, M.Matsumoto, Y.Tokura, Y.Moritomo, A.Yamaguchi,
S.Koshihara, R.D.Miller, and S.Abe
Phys.Rev.B, in press.
- 12) Preparation and Characterization of Oriented Films of
Poly(dihexylsilane) by Rubbing Method
H.Tachibana, M.Matsumoto, and Y.Tokura
Macromolecules, in press.

◇総説等◇

- 1) ポリシランの1次元励起子状態
橘 浩昭、十倉好紀
日本物理学会誌, 46, 680(1991).
- 2) ポリシランの電子状態と非線形光学特性
橘 浩昭、十倉好紀
高分子加工, 40, 438(1991).
- 3) ポリシラン・ポリゲルマンの構造と電子物性
十倉好紀、橘 浩昭
応用物理, 60, 990(1991).
- 4) ポリシランの非線形光学材料としての可能性
橘 浩昭、十倉好紀
新・有機非線形光学材料 I, 145(1991)

◇その他の発表論文◇

- 1) Photochemical switching in conductive Langmuir-Blodgett films
H.Tachibana, T.Nakamura, M.Matsumoto, H.Komizu, E.Manda,
H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
J.Am.Chem.Soc., 111, 3080(1989).
- 2) Conductive Langmuir-Blodgett film containing mesogenic unit.
Phase transition accompanied with the change in conductivity
H.Tachibana, H.Komizu, T.Nakamura, M.Matsumoto, M.Tanaka,
E.Manda, Y.Kawabata, and T.Kato
Chem.Lett., 841(1989).
- 3) Phase transition of the Langmuir-Blodgett films associated with
the change in conductivity
H.Tachibana, T.Nakamura, M.Matsumoto, M.Tanaka, H.Komizu,
E.Manda, H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
Molecular electronics-science and technology, 49(1990).
- 4) Phase transition of conductive Langmuir-Blodgett films by heat
treatment
H.Tachibana, H.Komizu, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda, and
Y.Kawabata
Thin Solid Films, 179, 239(1989).
- 5) Photoresponsive conductivity in Langmuir-Blodgett films
H.Tachibana, A.Goto, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda,
H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
Thin Solid Films, 179, 207(1989).
- 6) 学習機能を持つ光スイッチング素子
橘 浩昭、阿澄玲子、中村貴義、松本睦良、川端康治郎
化技研ニュース, 9, 3(1991).
- 7) 記憶・学習機能を有する光スイッチング素子の開発

橘 浩昭、川端康治郎
日本機械学会誌, 94, 806(1991).

8) 有機光半導体

橘 浩昭、川端康治郎
新素材, 2, 69(1991).

9) New Types of Photochemical Switching Phenomena in Langmuir-Blodgett Films

H.Tachibana, R. Azumi, T.Nakamura, M. Matsumoto, and
Y. Kawabata
Chem.Lett., 173(1992)

10) Control of photochemical switching phenomena by chemical modification

H.Tachibana, Y.Nishio, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda,
H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
Thin Solid Films, 210/211, 293(1992).

11) Multiple Photochemical Switching Device based on
Langmuir-Blodgett Films

H.Tachibana, E.Manda, R.Azumi, T.Nakamura, M.Matsumoto, and
Y.Kawabata
Appl.Phys.Lett., 61, 2420(1992).

◇本論文に直接関連した学会発表◇

- 1) Electro-absorption spectroscopy of electronic structures in polysilanes
H. Tachibana, Y. Kawabata, S. Koshihara, and Y. Tokura
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Tubingen, POL6.35(1990).
- 2) ポリシランの異方的電子状態
橋 浩昭、川端康治郎、腰原伸也、守友浩、十倉好紀
第51回応用物理学会学術講演会(岩手大学), 26pZC(1990).
- 3) Siポリマーの1次元励起子
十倉好紀、橋 浩昭、守友浩、腰原伸也、有馬孝尚、川端康治郎
日本物理学会1990年秋の分科会(岐阜大学), 5pX-8(1990).
- 4) ポリシランの異方的電子状態
橋 浩昭、川端康治郎、腰原伸也、守友浩、有馬孝尚、十倉好紀
第9回無機高分子討論会(東京理科大学), 12(1990).
- 5) ポリシランの2光子吸収とその主鎖構造依存性
守友浩、山口敦子、腰原伸也、十倉好紀、橋 浩昭、川端康治郎
日本物理学会1991年春の分科会(学習院大学), 25pX-1(1990).
- 6) Geポリマー(ポリゲルマン)の1次元励起子状態
山口敦子、橋 浩昭、守友浩、十倉好紀、川端康治郎
日本物理学会1991年春の分科会(学習院大学), 25pX-2(1990).
- 7) ポリシラン、ポリゲルマン高配向膜の電子状態と相転移変化
橋 浩昭、川端康治郎、守友浩、有馬孝尚、腰原伸也、十倉好紀
日本化学会第61春季年会(慶応大学), 4D326(1990).
- 8) ポリシランの2光子吸収帯-3次の非線形光学効果起源
橋 浩昭、川端康治郎、守友浩、山口敦子、十倉好紀
日本化学会第61春季年会(慶応大学), 4D327(1990).

- 9) ポリシランの擬1次元電子構造と非線形光学効果
十倉好紀、橋 浩昭
91/1高分子可能性講座(東京理科大学), 7(1990).
- 10) 分子システムとしてのポリシラン、ポリゲルマン
橋 浩昭
分子研研究会(分子研), (1990).
- 11) Resonance Enhancement Effect in Nonlinear Optical Susceptibility
of Polysilanes
Y. Iwasa, T. Hasegawa, T. Koda, Y. Tokura, H. Tachibana, and
Y. Kawabata
Optical Probes of Conjugated Polymers, U.S.A., (1991)
- 12) ポリゲルマンの電子構造: ポリシランとの比較
山口敦子、守友 浩、橋 浩昭、腰原伸也、十倉好紀、川端康治郎
日本物理学会第46回年会(北海道大学), 30aA-14(1991).
- 13) ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル. I
岸田英夫、長谷川達生、岩佐義宏、国府田隆夫、十倉好紀、橋 浩昭、
川端康治郎
日本物理学会第46回年会(北海道大学), 28aY-12(1991).
- 14) ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル. II
長谷川達生、岩佐義宏、国府田隆夫、十倉好紀、橋 浩昭、川端康治郎
日本物理学会第46回年会(北海道大学), 28aY-13(1991).
- 15) Conformation-Dependence of Electronic Structures in Polysilanes
H. Tachibana, Y. Kawabata, Y. Moritomo, S. Koshihara, and Y. Tokura
Unconventional Photoactive Solids-Symposium on Molecular
Systems, Okazaki, (1991)
- 16) Sharpened Spectral Profile of Exciton Absorption in Polysilanes
A. Yamaguchi, H. Tachibana, Y. Moritomo, S. Koshihara, Y. Tokura,
and Y. Kawabata

Unconventional Photoactive Solids-Symposium on Molecular Systems, Okazaki, (1991)

- 17) Excitonic Optical Nonlinearity of Polysilane
T.Hasegawa, H.Kishida, Y.Iwasa, T.Koda, Y.Tokura, H.Tachibana,
and Y.Kawabata
Unconventional Photoactive Solids-Symposium on Molecular Systems, Okazaki, (1991)
- 18) トランス構造ポリゲルマンの電子状態—ポリシランとの比較
橋 浩昭、松本睦良、山口敦子、守友浩、十倉好紀
日本化学会第63春季年会（近畿大学），3C234(1992).
- 19) 熱処理によるポリシラン吸収特性の制御
橋 浩昭、松本睦良、山口敦子、十倉好紀
日本化学会第63春季年会（近畿大学），3C235(1992).
- 20) ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトルと1次元的な電子状態
長谷川達生、岩佐義宏、岸田英夫、砂村潤、国府田隆夫、十倉好紀、
橋 浩昭、松本睦良、和田智之、レーティティ、田代英夫
第39回応用物理学関係連合講演会（日本大学），30pP4(1992).
- 21) ポリシランの $\chi^{(3)}$ スペクトル、III
長谷川達生、岩佐義宏、砂村潤、国府田隆夫、十倉好紀、橋 浩昭、
松本睦良
日本物理学会第47回会年会（慶応大学），29pG-12(1992).
- 22) ポリシランの光機能性材料としての可能性
橋 浩昭、十倉好紀
第41回高分子討論会（岩手大学），30H-7(1992).
- 23) ポリシランの非線形光学効果の起源
橋 浩昭、松本睦良、十倉好紀、長谷川達生、国府田隆夫
日本化学会第64秋季年会（新潟大学），1B3-16(1992).

24) シリコン系ポリマーの主鎖構造と非線形光学応答

長谷川達生、岸田英夫、岩佐義宏、国府田隆夫、十倉好紀、橘 浩昭、
松本睦良

日本物理学会1992年秋の分科会，27aZD-8(1992)。

25) 高分子半導体ポリシランでの量子細線効果：1次元励起子とその光物性

国府田隆夫、長谷川達生、岸田英夫、岩佐義宏、十倉好紀、阿部修治、
橘 浩昭、松本睦良

日本物理学会1992年秋の分科会，26aZG-14(1992)。

◇その他の学会発表◇

- 1) 疎水基間の π 電子相互作用を利用した導電性LB膜の作成
橘 浩昭, 松本睦良, 中村貴義, 関口辰夫, 川端 康治郎, 萬田榮一郎
日本化学会第55秋季年会(九州大学), 1111(1987).
- 2) Conductive Langmuir-Blodgett Films of Charge Transfer Complex
with Mesogenic Group
H.Tachibana, T.Nakamura, M.Matsumoto, T.Sekiguchi, H.Komizu,
Y.Kawabata, and E.Manda
6th International Conference on Surface and Colloid Science,
Hakone, 4E41(1988).
- 3) 液晶性基を有する導電性LB膜(Ⅲ)
橘 浩昭, 中村貴義, 松本睦良, 関口辰夫, 小水秀男, 川端康治郎,
萬田榮一郎
日本化学会第56春季年会(青山学院大学), 2H H46(1988).
- 4) 液晶性基を有する導電性LB膜(Ⅳ)
橘 浩昭, 小水秀男, 中村貴義, 松本睦良, 川端康治郎, 萬田榮一郎,
荒井政年, 大嶋克則, 加藤貞二
第41回コロイドおよび界面化学討論会(東北大学), 3F503(1988).
- 5) Photochemical Switching Device based on Conductive Langmuir-
Blodgett Films
H.Tachibana, H.Komizu, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda, and
Y.Kawabata
Molecular Electronics-Science and Technology, Hawaii, (1989).
- 6) 導電性LB膜の熱による相転移-アゾベンゼンを側鎖に含む電荷移動錯体
LB膜
橘 浩昭, 小水秀男, 中村貴義, 松本睦良, 田中基雄, 萬田榮一郎,
川端康治郎, 加藤貞二
日本化学会第58春季年会(同志社大学), 2H C40(1989).

- 7) 導電性LB膜の光スイッチング—アゾベンゼンを側鎖に含む電荷移動錯体LB膜
橋 浩昭、五嶋淳夫、中村貴義、松本睦良、萬田榮一郎、新納弘之、
矢部 明、川端康治郎
日本化学会第58春季年会（同志社大学），2ΠC41(1989)。
- 8) Phase Transition of Conductive Langmuir-Blodgett Films by Heat Treatment
H.Tachibana, H.Komizu, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda, and Y.Kawabata
4th International Conference on Langmuir-Blodgett Films,
Tsukuba, EP-6(1989)
- 9) Photoresponsive Conductivity in Langmuir-Blodgett Films
H.Tachibana, A.Goto, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda,
H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
4th International Conference on Langmuir-Blodgett Films,
Tsukuba, E0-14(1989)
- 10) キナクリドン単結晶および薄膜の電気物性と非線形光学効果
橋 浩昭、腰原伸也、十倉好紀
日本物理学会1989年秋の分科会（鹿児島大学），5PM-6(1989)。
- 11) 導電性LB膜の光スイッチング（Ⅱ）—アゾベンゼンを側鎖に含む電荷移動錯体LB膜のメチレン鎖長の効果
橋 浩昭、宮坂広夫、五嶋淳夫、松本睦良、田中基雄、中村貴義、
萬田榮一郎、川端康治郎
日本化学会第59春季年会（神奈川大学），2A202(1990)。
- 12) Photoresponsible Switching and Memory Phenomena in Conducting LB Films
H.Tachibana and Y.Kawabata
第39回岡崎コンファレンス（分子研），(1990)
- 13) Photo-Switching of Visual Cell System

H.Tachibana, T.Nakamura, M.Matsumoto, M.Tanaka, and Y.Kawabata
9th Symposium of Future Electron Devices, Makuhari,
IVB-2(1990).

14) 導電性LB膜の光スイッチング(Ⅲ) -メチレン鎖長による制御

西尾佳高、橘 浩昭、中村貴義、松本睦良、萬田榮一郎、川端康治郎
日本化学会第61春季年会(慶応大学), 2B305(1991).

15) Control of Photochemical Switching Phenomena by Chemical
Modification

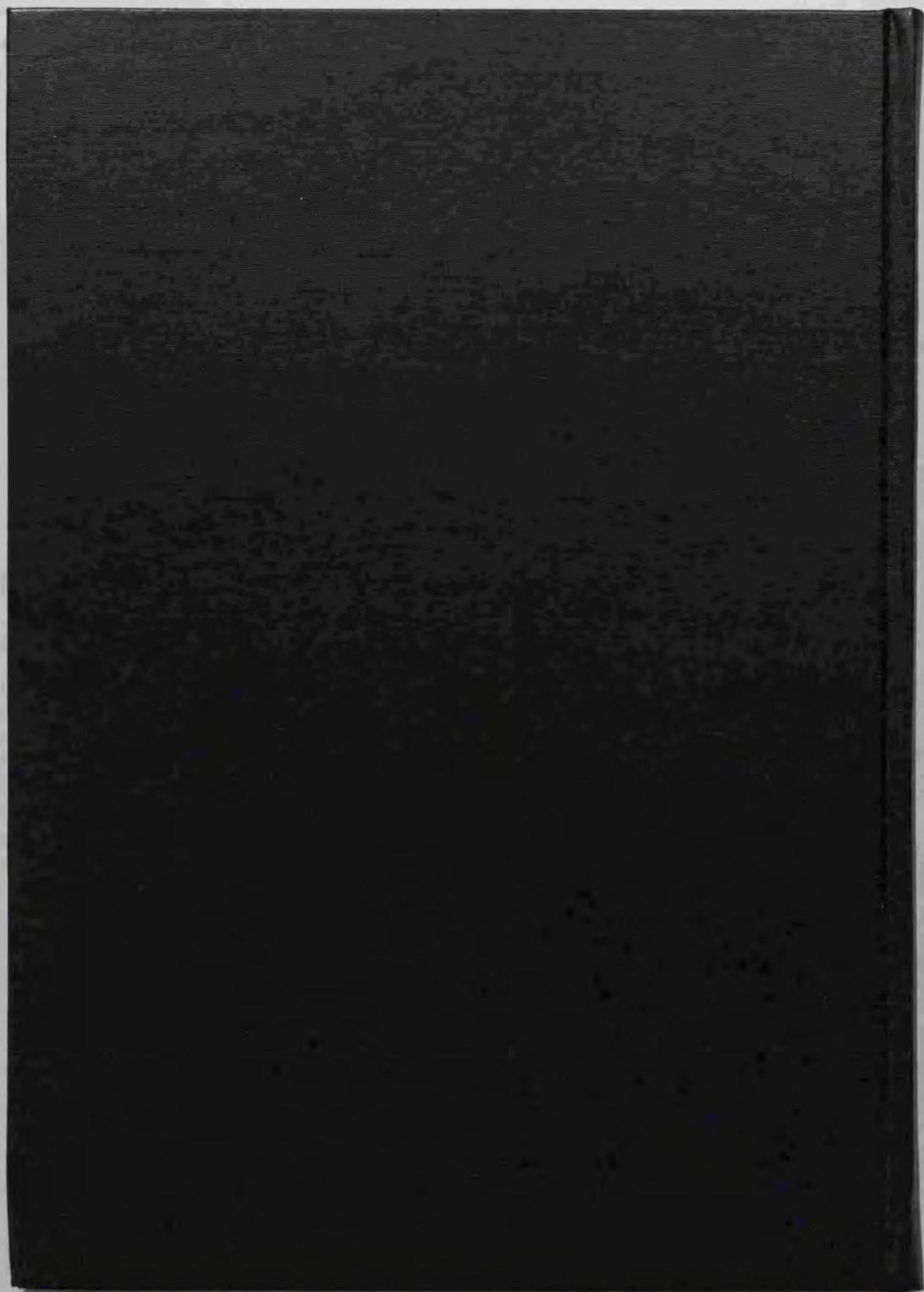
H.Tachibana, Y.Nishio, T.Nakamura, M.Matsumoto, E.Manda,
H.Niino, A.Yabe, and Y.Kawabata
5th International Conference on Langmuir-Blodgett Films,
Paris, DP-11(1991).

16) 光スイッチング機能を持つLB膜の電気的性質

本田智之、三浦康弘、竹永満、葛西昭成、橘 浩昭、中村貴義、
松本睦良、川端康治郎
第52回応用物理学会学術講演会(岡山大学), 9pR1(1991).

17) 導電性LB膜の光スイッチング(Ⅳ) -ナフタレン環を含むアゾベンゼン
による制御

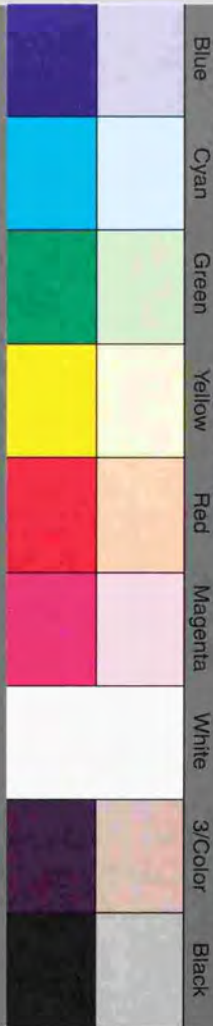
橘 浩昭、阿澄玲子、中村貴義、田中基雄、松本睦良、萬田榮一郎、
川端康治郎
日本化学会第63春季年会(近畿大学), 2D335(1992).



inches
1 2 3 4 5 6 7
cm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

