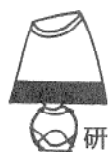


ポリシラン(有機シリコン高分子) の配向制御と光学特性



研究ノート

服部 励治*, 白藤 純嗣

Orientation Control and Optical Properties of Polysilane

Key Words : Polysilane, Epitaxial growth, Photoluminescence, Electroluminescence

1. ポリシランとは?

ポリシランはシリコン原子のみで構成された主鎖と様々な有機側鎖基を持つポリマーである。すなわち、通常の有機ポリマーの炭素主鎖をシリコン原子で置き換えたものと言える。シリコンも炭素も周期表で同じIV族に属することから、ポリシランは有機ポリマーと類似点が多い。しかしながら、その電気的、光学的特性は特異な性質を示す。このポリシラン骨格を形成しているシリコン-シリコン結合はもちろん σ -結合から成り立っているが、この σ -電子は、骨格が共役二重結合から成り立っているポリアセチレンの π -電子のように主鎖内を動きまわることができる。すなわち、 σ -電子は主鎖内で非局在化していると考えられる。従来、有機ポリマーでは π -電子は共役して分子全体に広がり、 σ -電子は結合に寄与して局在するという考えられていたが、ポリシランの出現により“ σ -共役”という観念が持たれるようになった。本来、有機ポリマーの炭素主鎖においても σ -電子は共役しているのであるが、そのイオン化ポテンシャルやバンドギャップが極めて大きく、

電気的、光学的特性は側鎖基や π -電子によって支配され σ -共役の特性波は表に現れなかったのである。しかし、シリコン主鎖を用いることによりそのイオン化ポテンシャル、バンドギャップ共に減少し、電気的、光学的特性を決定することになる。

以上、ポリシランにおいて光吸収、フォトルミネッセンス、電気伝導などの特性は本質的にシリコン主鎖によってのみ決定されると言える。もちろん側鎖基の影響は皆無ではなく、シリコン主鎖のコンフォメーションに影響を与えたり、側鎖基の π 軌道や π^* 軌道がバンドギャップ内や価電子帯下に局在レベルを形成したりするが、これは本質ではないと考えられる。ゆえに、ポリシランの電気的、光学的特性は一次元的に配列したシリコン原子によって決定され、このことはポリシランが究極的な“量子細線”と見なせることを意味している。

このように量子細線的特性を正確に観測するためには理想的な試料を用意しなければならない。すなわち、シリコン主鎖のコンフォメーションが一定で配向している試料の作製である。最も理想的な膜はポリシランの結晶薄膜であろう。これは同時に「新機能の発現」、「移動度や量子効率などの特性向上」、「機械的強度の向上」、「分子電子デバイスへの応用」など様々な結果が期待できる。

我々は以上の観点から、ポリシラン配向膜または結晶薄膜の作製方法を探求し、その膜の光学的特性を調べている。また、それらの膜の応用としてエレクトロルミネッセント(EL)素子

* Reiji HATTORI

1963年6月20日生

大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻前期課程修了

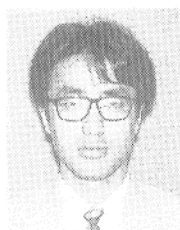
現在、大阪大学工学部電気工学科、助手、工学、電気材料工学

TEL 06-879-7699

FAX 06-875-0506

E-Mail hattori@pwr.eng.

osaka-u.ac.jp



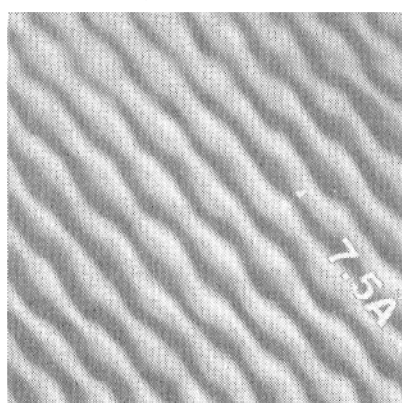
の作製を試みている。ここでは今までの我々の研究成果を簡単に紹介することにする。

2. ポリシランの配向制御と結晶薄膜作製

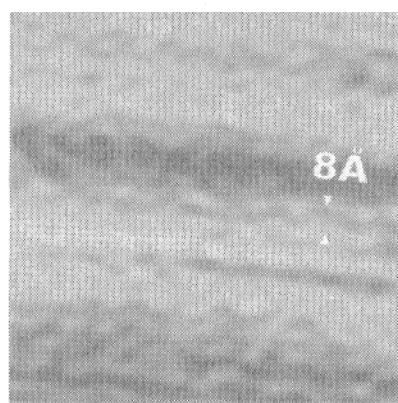
我々は現在、多くのポリシランの中で側鎖がすべてメチル基である Poly(dimethylsilane) (PDMS) を中心に研究を行っている。その理由は、PDMS の主鎖構造が非常に剛直でオール・トランスのコンフォメーションを持ち、分子間でも結晶性を持つからである。それゆえ、結晶薄膜を作製するという観点からは理想的な材料であるが、この高分子は結晶性が高いゆえ有機溶媒には溶けず、その成膜は真空蒸着で行わなければならない。この真空蒸着により高分子は低分子化すると考えられるが、現在までの研究においてその長さはポリマーと言える程度の長さは有していると考えられる。我々は適当な基板の上にこの PDMS を蒸着しエピタキシャ

ル成長させることにより2種類の結晶薄膜を得ることを試みた。一つは、Poly (tetrafluoroethylene) (PTFE) 高配向膜の上に高蒸着速度で成長したものであり、この膜のシリコン主鎖は基板に平行で PTFE の配向方向に向いている。PTFE は別名テフロンと呼ばれている。もう一つは、低蒸着速度においてアルカリハライド基板上で蒸着したものである。この膜ではシリコン主鎖が基板に垂直にエピタキシャル成長している。これらの結晶性は偏光吸収測定、偏光顕微鏡、X線回折測定などにより確かめられた^{1,2,3)}。

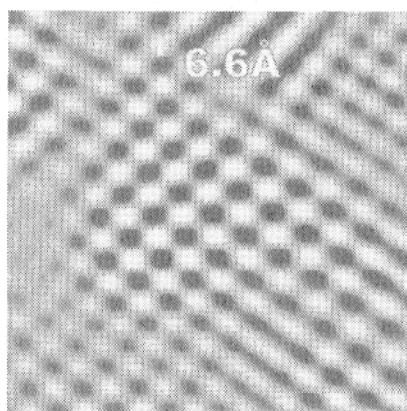
図1にコンタクトモードAFM測定による基板と PTFE の表面観察結果を示す。高配向した PTFE 膜は図1(a)に見える幅 $7.5\text{\AA}$ の分子が造る溝構造を持っている。この溝構造が PTFE 上にエピタキシャル配向膜を成長させる要因となっている。図2(b)は PTFE 上に蒸着



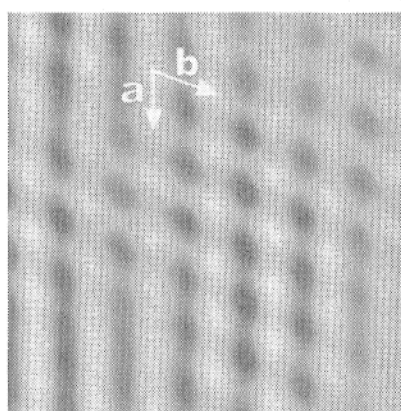
(a)



(b)



(c)



(d)

図1(a) 高配向 PTFE 層表面。挿引方向に PTFE 分子が配向している。各分子のうねりはヘリックス構造を示す。(b) PTFE 上に蒸着した PDMS。表面に見える周期は約 $7.9\text{\AA}$ であり、PDMS (110) 面内の分子間隔 $8\text{\AA}$ に良く一致する。(c) KBr (100) へき開面。K もしくは Br 原子一方が見える。(d) KBr へき開面上に蒸着した PDMS。観察面は PDMS 上面ではなく KBr/PDMS 界面側である。

したPDMS表面の像である。PDMS蒸着膜は非常に柔らかくAFM測定はメタノール液中で行った。PTFE分子の配向方向と垂直に約8 Åの周期が見える。この周期はPDMSのある結晶面間隔8.1 Åに良く一致する。図2(c)はKBr(100)へき開面の原子像である。見えている原子はKもしくはBr一方の原子と考えられる。図2(d)はKBrへき開面上に作製したPDMS蒸着膜の液中測定による観察結果である。観察面はKBrを水で溶かした後の界面を観察している。KBrの格子定数は6.6 Åであり、この値はPDMSの(100)面間隔6.7 Åに非常に近い。これが、我々がKBrへき開面を利用した理由である。他の格子定数を持つアルカリハライドへき開面(NaCl, KCl)にも実験を試みたが、予想通りこの結晶のへき開面が最もよいPDMSエピタキシャル成長膜を形成した。

3. 蒸着膜の光学特性

図2に原料である蒸着前のPDMS粉末、蒸着膜、エピタキシャル配向PDMS蒸着膜の室温(300 K)における吸収(ABS)、フォトルミネッセンス(PL)、励起(EX)スペクトルを示す。粉末試料のABSスペクトルは3.6 eV(344 nm)を中心にブロードなピークを示すのに対し、蒸着膜のABSスペクトルは蒸着膜に特有な4.1 eV(300 nm)にシャープなピークを示す。この領域での吸収はシリコン主鎖での遷移による吸収であり、吸収波長はその主鎖の長さもしくは主鎖内での非局在長に関係すると考えられる。すなわち、その長さが短くなると主鎖内で量子効果により吸収波長がブルーシフトする。この様に考えるならば、ABSスペクトルは主鎖長あるいは非局在長の分布を示すことになる。すなわち、粉末試料は十分に主鎖の長さが長く非局在長も十分に広がっているのに対し、蒸着膜では4.1 eVに対応する長さに電子の波動関数の広がり制限されている。4.1 eVに対応する長さはシリコン原子の数にして約10個である。この値は蒸着によってポリマーがこの程度に低分子化してしまったことを示すのであろうか？ もしこれが真実ならば、もはやこの膜はポリマーとは呼べないであろう。しかしながら、

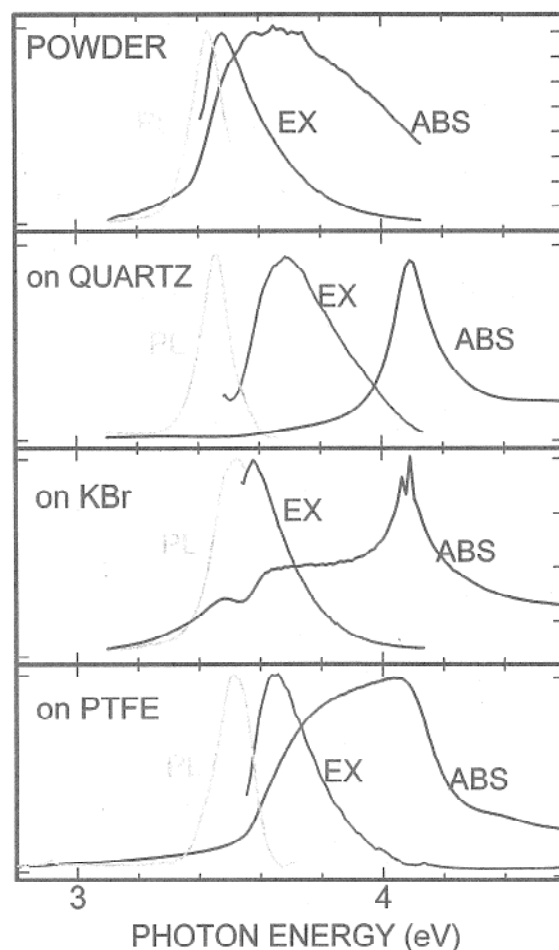


図2(a) 粉末PDMS, (b) 石英基板上蒸着膜 (c) PTFE基板上PDMSエピタキシャル蒸着膜 (c//基板), (d) KBrへき開面上PDMSエピタキシャル蒸着膜 (c⊥基板)の吸収(ABS), フォトルミネッセンス(PL), 励起(EX)スペクトル

エピタキシャル配向膜において4.1 eVより低エネルギー側で吸収が増加しており、これは長い非局在長の増加を示している。これはエピタキシャル成長により分子長が長くなったと考えるよりも、十分に長い分子の中で非局在領域はドメインを作っていてエピタキシャル成長によりそれらドメインの長さが長くなったことを考える方が自然であろう。

一方、EXスペクトルは本来ABSスペクトルに一致するものであるが、図からわかるようにどの膜もABSスペクトルとは一致しておらず、ABSピークの低エネルギー側に鋭いピークを持つ。EXピーク位置はABSスペクトルの立ち上がり一致している。これは「膜中で発光する領域は最も非局在領域が長い領域であって、もし短い領域で吸収されたとしてもその領

域では発光せず長い領域にエネルギー移動してから発光する」という過程によって説明できる。また、EX スペクトルの高エネルギー側への裾の広がりや ABS スペクトルを全く反映していないのはエネルギー移動の確率が低い無輻射再結合するからと考えられる。このことより、PDMS 固体において発光効率もしくは内部量子効率が最も高いのは粉末試料であり、蒸着によりそれは小さくなるが、エピタキシャル配向により改善されると推測される。

4. EL素子の試作

我々はポリシラン薄膜の一つの応用として、EL 素子を紹介する。ポリシランの内部量子効率は 30% を越えるという報告がなされており、現在の有機 EL をはるかに越える特性を持つ素子の実現できる可能性を秘めている。図 3 は我々が考えている EL 素子の断面図である。ポリシランのバンドギャップに対応する EL 発光は主に紫外域にあり、この光は見ることができないが、この光で適当な蛍光体を励起することにより 3 原色の発光を得ることができる。この方法は 3 原色の発光体を用意するよりもはるかに製造工程が簡略化されるであろう。また、幸いにもポリシランの紫外発光波長は現在用いられて

いる蛍光体の最も適した励起波長に一致している。

現在、我々は PDMS 蒸着膜を用い室温において紫外域 EL 発光を確認した。今までのポリシラン EL は室温において非常に短い素子寿命しか有していなかったが、主鎖のコンフォメーションが非常に剛直である PDMS を用いることにより室温での素子寿命が改善されたと考えられる。その外部量子効率は今のところ 0.1% 程度であるが、前述した配向制御を行うことにより発光効率を更に改善できると考えられる。

5. お わ り に

我々はこの紙面を借りて今までの研究成果を簡単に述べてきた。ポリシランは物理的にも応用的にも非常に魅力的な材料である。しかしながら、今のところポリシランを用いたデバイスは実用には至っておらず、ポリシランは未だ物理的興味の対象の域を脱していないと思う。ポリシランの研究が実を結ぶかどうかは実用されるデバイスの実現如何にかかっているのであろう。このデバイスは EL 素子とは限らず、もっと他の新しいデバイスのような気がする。しかしながら、現在我々が行っている EL 素子の研究がポリシランの起爆剤になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) R. Hattori, Y. Aoki, T. Sugano, J. Shirafuji and T. Fujiki, *to be submitted*
- 2) R. Hattori, J. Shirafuji Y. Aoki, T. Fujiki, S. Kawakasi and R. Nishida, *to be printed in J. Non-Crys. Solid*
- 3) R. Hattori, Y. Aoki, and J. Shirafuji, *J. Non-Cryst. Solids*, 164-166 (1993) 1275.

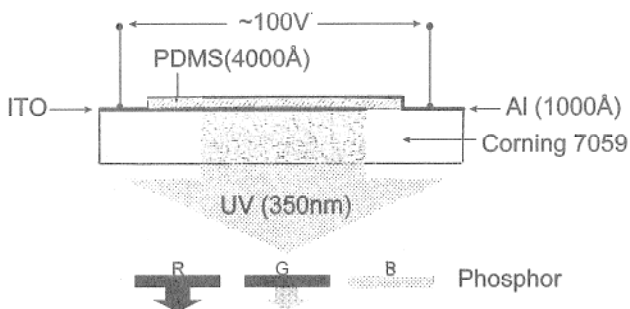


図 3 ポリシラン EX 素子の断面図。紫外光により蛍光体を励起し、三原色を得ることができる。

