

紫外光分解を用いたポリシランフィルムの 新しい光学材料としての応用

New Applications of Polysilane Films Focusing on UV Photodegradation

櫻井 芳昭* 横山 正明**

Yoshiaki Sakurai Masaaki Yokoyama

(2003年7月14日 受理)

キーワード：ポリシラン，紫外光分解，パターン染色・着色，ミセル電着法，導電性高分子，
パターン電界重合，マイクロレンズアレイ，ソルゲル法，ポリマー電着法

1. はじめに

1980年代当初に，はじめてフィルム成形可能なポリシランが報告されて以来，主鎖のSi-Si連鎖に基づくいろいろな特性に注目して，光・電子機能材料としての応用が検討されている．特に主鎖の σ 共役(図1)に由来する物理特性として， $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ の高いホール移動度はいち早く注目を集め，電子写真感光体材料^{1,2)}として実用化が検討されたが，残念ながら実用化には至っていない．また三次非線形材料³⁾としても注目されたが，非線形定数は 10^{-12}esu 程度で全 π 共役ポリマーに及ばず，ポリシラン特有の光・電子機能を利用した応用は実用には至っていない．したがって，ポリシランが真に実用の対象となるためには，ポリシランならではの物性を生かした応用展開が望まれる．そのような観点から，本研究ではポリシランが示す特異な化学的性質であるUV光分解に着目して，それに伴う物性変化あるいは化学的性質変化を生かしたポリシラ

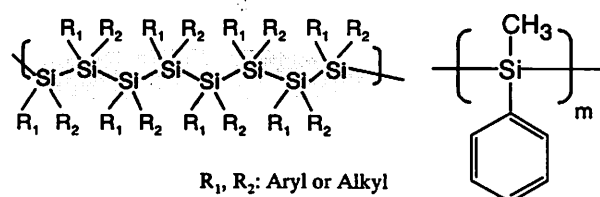


図1 ポリシランの σ 共役と代表的なポリシラン，
Poly [methyl (phenyl) silane] (PMPS)

ンの新しい応用に関する展開を狙った．

本研究では，成膜性に優れる代表的なポリシラン，poly (methylphenyl) silane (PMPS, 図1)を中心として検討した．

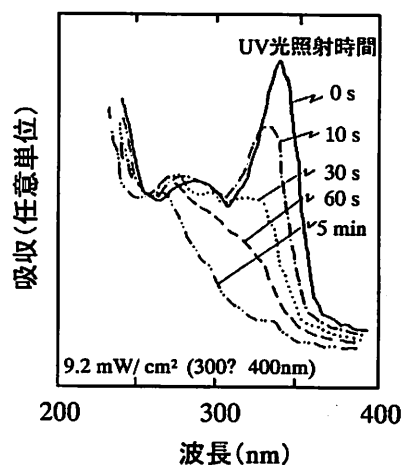
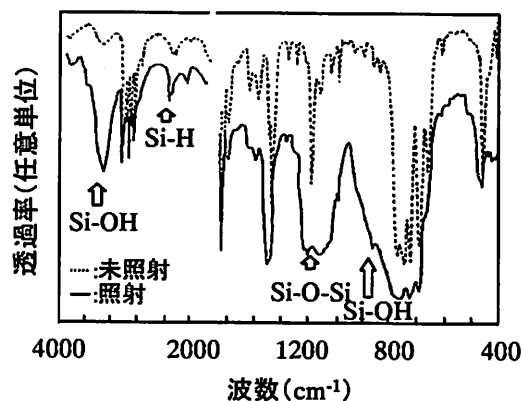


図2 大気中での紫外光照射前後のPMPSフィルムの変化 (上)IR, (下)UVチャート

* 材料技術部 有機材料グループ

** 大阪大学大学院

ポリシランのUV光分解は次のような特徴を有する⁴⁾。

(1) Si-Si結合における $\sigma-\sigma^*$ 吸収帯($\sim 340\text{nm}$)に相当するUV光照射によって主鎖のSi連鎖の切断が起こり、Si-O-Si, SiOHの生成(図2)を伴ってポリシランフィルムの物理的あるいは化学的性質が大きく変化する。

(2) そのUV光分解はSelf-bleachingを示し、フォトマスクを通してのUV光照射によって表面層のみでなくバルク内部までパターン通りに光分解が進行する。

(3) UV光分解で生じるラジカル種や反応中間体は、新たな化学反応性を示す。

本研究では上述の観点から、ポリシランのUV光照射にともなう物性変化を利用した応用として、1) UV光照射部の膨潤性に着目したポリシランの水溶性色素による多色パターン染色、2) ポリシランのパターン染色のカラーフィルタへの展開を図るためのミセル顔料電着法によるパターン着色、3) ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合、さらにポリシランの透明性を活かして 4) 紫外光照射部と未照射部の撥水性の差を利用したゾル-ゲル法によるマイクロレンズの作製、5) ポリシランの膨潤性とポリマー電着法を利用したマイクロレンズの作製について検討した。また 6) UV光照射ポリシランとチタニルフタロシアニン(TiOPc)の特異な熱消色現象について分子軌道法による反応の特異性の解明を行った。なお、本報告では、1)に関連する水晶振動子法に水溶性色素による染色メカニズムの検討ならびに 6)のUV光照射ポリシランとチタニルフタロシアニン(TiOPc)の特異な熱消色現象についての分子軌道法による反応の特異性の解明については、紙面の都合上割愛する。なお、それぞれの詳細は、文献5)、6)に記載されているので、興味のある方はご覧になっていただきたい。

2. RGB カラーフィルタの作製

近年、Liquid Crystal Display (LCD) がノートパソコン用途をはじめ、各種メディア媒体へ急速に普及してきた背景には、カラー化の拡大と共にその表示性能の向上が大きな要因としてあげられる。LCDのカラー表示には、各表示画素に対応したカラーフィルタが必要で、このカラーフィルタは、赤緑青3原色の微細な(数十 μm)カラー薄膜を面状に配したものである。本章では、優れたパターン精細度のRGBカラーフィルタの簡便な作製方法について検討した結果を述べる。従来カラーフィルタの作製は、染色法(パターンニングした高分子樹脂を染色する)が一般的に知られ

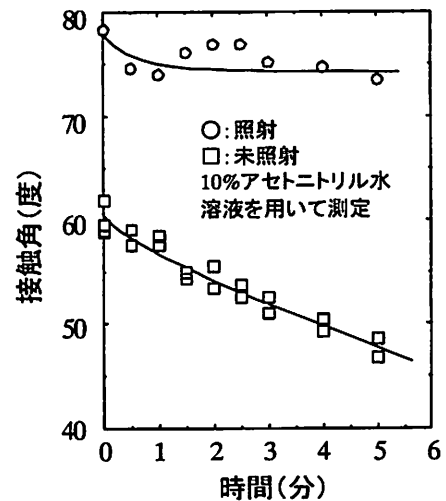


図3 接触角の変化

ている。この染色法を応用して、ポリシランの紫外光分解によって生じるシラノール基を利用した染料による多色パターン形成法を検討した。一方、LCDのカラーフィルタの実用を視野に入れると、その製造工程における高い耐熱性、耐溶剤性、更には長期にわたって変化のない色特性を維持することが強く要求されることから、色素による染色ではなく、顔料による着色が強く望まれる。一般に顔料を使うカラーフィルタの製造方法としては、顔料分散レジスト法、印刷法、電着法などが良く知られている。そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性を利用し、電着法のネックである基板のパターニングなしでカラーフィルタを形成することができるカラーフィルタの作製方法について検討した。

(1) UV光分解を利用した水溶性色素による多色パターン染色

大気下におけるポリシランのUV光分解は、UV光照射部にSi-O-Si, Si-OHを生成する。したがって、Si-O-Si, SiOHの生成によって誘起される水溶液に対する膨潤性を利用することによって、ポリシランフィルムの水溶性色素によるUV光照射部の選択的パターン染色が可能となる⁵⁾。実際に、UV光照射によって水に対する接触角は、未照射の場合の 80° から 60° まで低下する(図3)。さらに水溶液に浸漬するとUV光

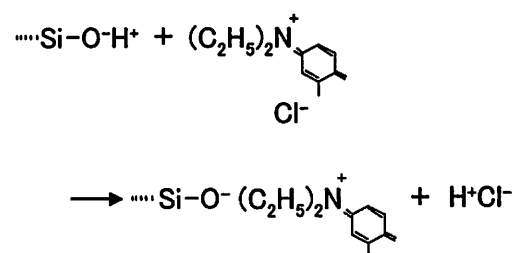


図4 染色のメカニズム(ローダミンB)



図5 多色染色パターン

照射部のみが膨潤することが認められ、色素水溶液を用いるとUV照射部のみが染色される。PMPSの染色は、UV光分解で生成した $\text{SiO}^- \text{H}^+$ との相互作用によってカチオン性色素のみ染色可能である(図4)。RGBの3色素として比較的良好な染色性を示したカチオン性色素を用い、これらの色素水溶液(膨潤性促進のため10%の CH_3CN を添加)にUV照射PMPS膜(膜厚: $\sim 1\mu\text{m}$)を浸漬し、染色定着性を検討した。その結果、Blue, Red, Greenの順序にUV光パターン照射、染色、乾燥の簡単な操作を繰り返すだけで、互いに混合することなく同一膜上にパターン染色できることを見出した(図5: 29頁にカラー掲載)。しかし染色順序を替えると互いに混合あるいは染色色素の交換が起こった。各色素のシリカゲル薄層クロマト($\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 7$)における R_f (Rate of flow)値を検討した結果、 R_f 値の大きい色素から順に染色することによって互いに混色なくパターン染色が可能で、 R_f 値が染色順序の指標となることを見出した。染色パターンの解像度は極めて良好で、16本/mmの細線を再現し、TFT液晶カラーディスプレイ用高精細カラーフィルタへの応用が期待できる。

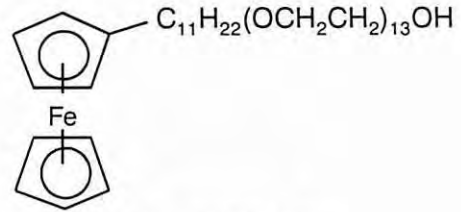


図7 FPEGの構造

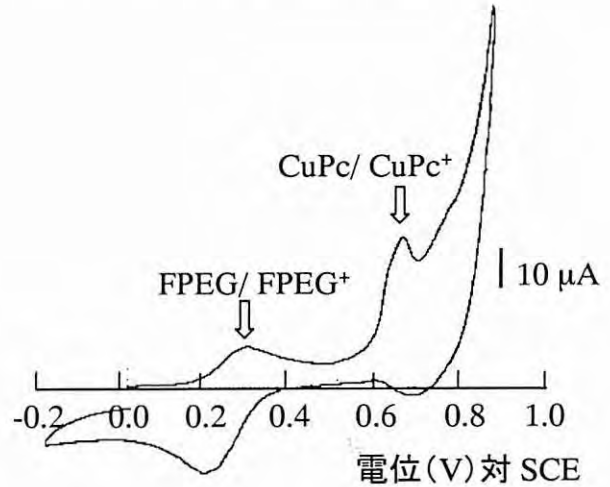


図8 CuPcのサイクリックボルタモグラム

(2) ミセル電着法によるパターン着色

カラーフィルタ等への応用を考えると、その製造プロセスの要請から色素による染色ではなく、より耐熱性、耐光性に優れた顔料によるパターン着色が望まれる。

そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性を利用してミセル電着法⁶⁾によるパターン顔料着色を検討した。ミセル電着法はすでにカラーフィルタの作製法として知られているが、そのパターン電着にはITO電極自身のパターンニングが必要となる。UV照射によるポリシランの膨潤性を利用すると、ITOのパターンニングなしにPixelタイプの顔料電着が可能になる。

図6に示すように、ITO電極上のPMPS膜(膜厚: $\sim 1\mu\text{m}$)にUV照射後、ボールミル粉碎した銅フタロシアニン(CuPc)微粒子の両親媒性PEG型界面活性フェロセン(FPEG, 図7)によるミセル電解水溶液(2mMFPEG, 10mMCuPc, 0.1MLiBr, 10% CH_3CN 添加)中で、SCEを参照電極に用い定電位電解を行なうと、UV照射部のみ(膨潤PMPS内)に浸透した顔料包含FEPGミセルは電極界面でフェロセンが酸化されることによって崩壊し、不溶の顔料がPMPS膨潤膜内に堆積することによってUV照射部のみ着色ができた。電位+0.7V(vs. SCE)以上でUV照射部分のみが十分な着色を示した(図8)。この

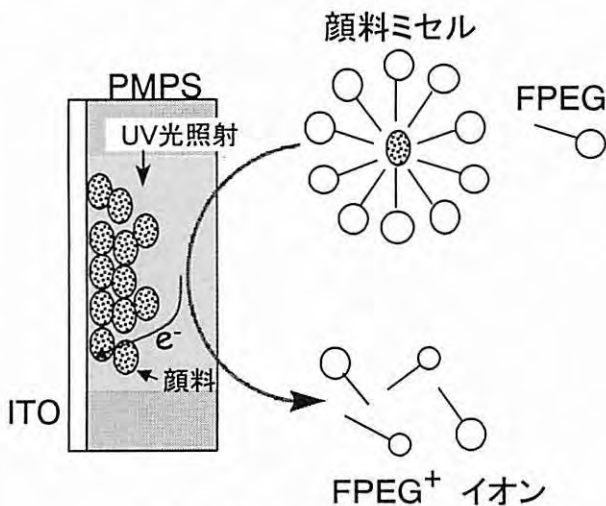


図6 PMPS上でのミセル電着

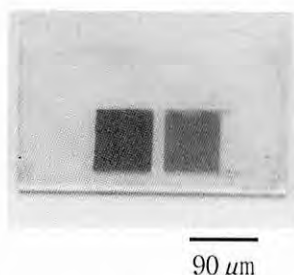


図9 多色電着パターン

ことは堆積顔料膜が導電性であることが必要であることを示している。また、ミセルが膨潤膜内に浸透するためにはCuPcの粒子径が決定的で、良好な着色を示したミセルの平均径は100nmであった。

興味あることに、顔料種によって着色開始電位が異なる⁷⁾。この電位差をうまく利用し、UV光パターン照射-電着-乾燥の繰り返しによって同一フィルム上に異なる顔料着色パターンが描画できた(図9:29頁にカラー掲載)。その結果、色素染色からより堅牢な顔料着色へ展開できると期待される。このように、ポリシランのUV光分解で誘起される膨潤現象を利用することによって新しい色素あるいは顔料のパターン着色が可能である。

3. 導電性ポリマーのパターン化(ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合)

ポリチオフェン等の導電性ポリマーは導電材料、エレクトロクロミック材料等として有用であることが知られている。これらの導電性ポリマーは、非水系で電解重合することにより皮膜形状で得ることができるが、ポリチオフェン等の導電性ポリマーは一般に微細加工が難しく、後加工によってパターン化することは困難であった。本章では、UVパターン照射ポリシラン膜をマスクとしたチオフェンのパターン電解重合に

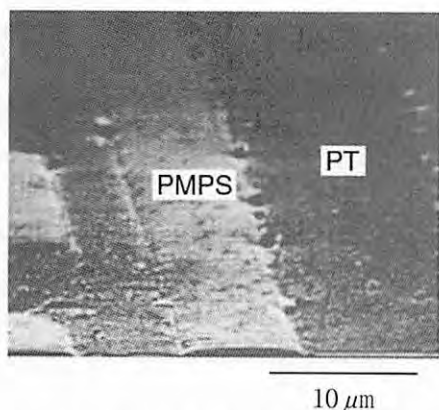


図10 ポリチオフェンのSEM写真

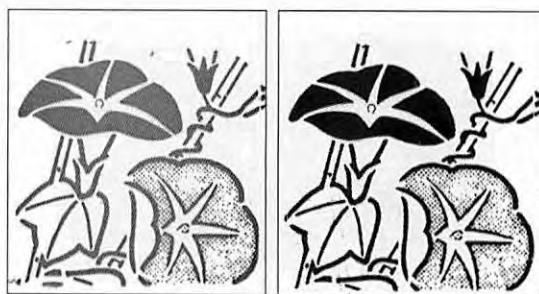


図11 ポリチオフェンのエレクトロクロミズム
左:脱ドーブ状態 右:ドーブ状態

よって導電性ポリマーのパターン化について述べる。

ITO基板上に作製したPMPS膜($\sim 1\mu\text{m}$)にマスクを通してUV光を照射し、これを作用電極として炭酸プロピレン(PC)を溶媒に用い定電位電解重合を行った。その結果、数S/cmの電導度を示す約 $20\mu\text{m}$ の導電性細線の作製に成功した⁸⁾。このことは、電子回路中の電気導線としての利用を示唆するものである。

チオフェン単量体をモノマーとして用いた場合は、酸化電位が高いためにPMPS膜が劣化し重合パターンは得られなかったが、ビチオフェンをモノマーとした場合に良好な結果が得られた(図10)。SEM, FT-IRによる詳細な検討から、UV光パターン照射PMPS膜における電解パターン重合は、電解溶媒による膨潤効果でなく、PMPSのUV光照射部のみがPCのような極性の高い有機溶媒中に浸漬するだけで溶出し⁹⁾、残った未照射PMPSをマスクとしたITO電極上でのチオフェンの電解重合であることが判った。図11(29頁にカラー掲載)に示すように、チオフェン重合パターンは、電解質アニオンのドーブ、脱ドーブによるエレクトロクロミック挙動を示し¹⁰⁾、任意の図形をITOをパターン化することなく形成することができ、表示デバイスへの応用が可能である。

4. マイクロレンズアレイの作製

サブミリからミクロンオーダーの小さいレンズが平面上に配列したマイクロレンズアレイは光通信やディスプレイ、発光ダイオードアレイなど、光学分野の最先端には不可欠である。一般的に、マイクロレンズは、フォトリソグラフィー技術を用いてガラスを切削する手法で作製されている^{11,12)}。そこで、本章では、簡便な作製方法を検討した結果を述べる。まず、ポリシラン薄膜の紫外光照射部と未照射部の撥水性の差を利用して、表面張力によってシリカゾルを紫外光照射部分のみに凸状のシリカのパターンを形成した結果を述べ

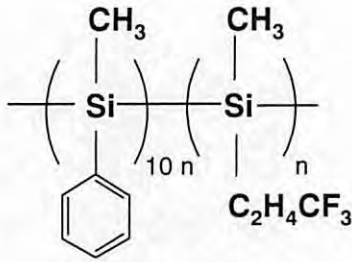


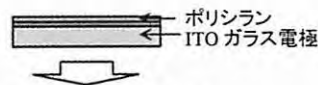
図12 CF₃PMPSの構造

る。次に、紫外光照射ポリシランの膨潤性に着目して、高分子コロイド溶液中で、コロイド粒子を電気泳動によって移動させ、目的の電極で析出させ、その析出物を溶融することによって凸状のレンズを得ることに成功した。その結果についても述べる。

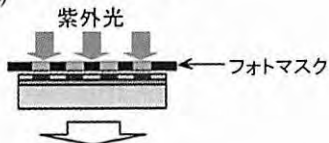
(1) 紫外光照射部と未照射部の撥水性・濡れ性の差を利用したマイクロレンズの作製

UV光分解により引き起こされる水溶液に対する表面濡れ性および膨潤性の向上に着目し、ゾルーゲル法¹³⁾と組み合わせた簡便なマイクロレンズアレイの作製を試みた。ポリシランには撥水性向上を目的としてフッ素を含有するポリシラン poly [methyl (phenyl)-silane-co-methyl-(3,3,3-trifluoro-propyl) silane] の10:1共重合体(CF₃PMPS, 図12)を合成し¹⁴⁾、トルエン溶液からのスピコート法によりガラス基板上に製膜した。直径10 μ m, ピッチ10 μ mの六方格子状の円形パターン配列のフォトマスクを通してHgランプ光を照射し、UV光分解パターンニングを行った。次

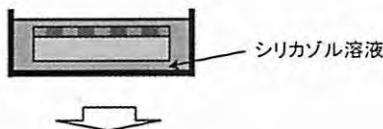
(1) ITOガラス電極上へのポリシランフィルム(約1 μ m)のスピコート



(2) フォトマスクを用いた紫外光によるパターン(ポリシランの光分解)



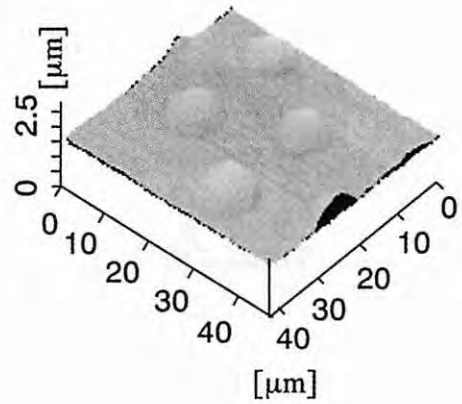
(3) シリカゾル溶液に浸漬



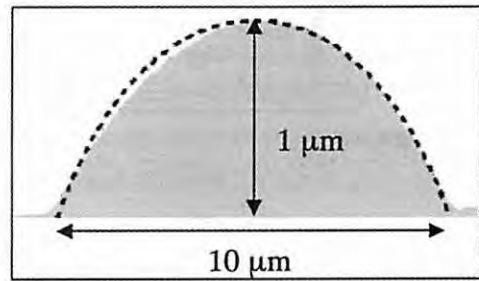
(4) 引き上げ後、80°Cで約10分間加熱変成



図13 撥水性・濡れ性を利用したマイクロレンズの作製方法



(A)



(B)

図14 (A) マイクロレンズアレイ, (B) マイクロレンズの断面図の測定結果

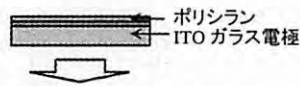
に、ゾルーゲル溶液に浸漬することで、水に対する表面濡れ性の向上したUV光分解部分へ溶液を導入し、60 $^{\circ}$ C以上で約10分間加熱することにより強固なシリカガラスへと変性させた。ゾルーゲル溶液には、3-aminopropyltriethoxysilaneを用いることでUV光照射部へのイオン交換反応による吸着力向上を計った。図13にマイクロレンズアレイの作製方法を示す。

得られた試料表面を走査プローブ顕微鏡により観察したところ、シリカゾルはUV光分解部分にのみ導入され、凸状にシリカガラスが形成されていることが確認できた(図14)。また光学的測定により、焦点距離は約30 μ mであり、この焦点距離は作製したレンズを単一球面からなるレンズと仮定し計算した近軸焦点距離とほぼ一致した。このシリカガラスは実用的な集光レンズとして機能することが期待できる。また、この方法はフォトマスクの形状によりレンチキュラーレンズ等の種々の形状のレンズの作製が簡便に行えるものと思われる。

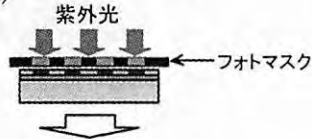
(2) ポリシランの膨潤性と電着法を利用したマイクロレンズの作製

(1)で述べたポリシラン薄膜の紫外光照射および未照射部分の撥水性の差を利用してマイクロレンズを形成する手法は、その作製条件の厳しさから、大面積に

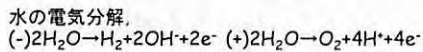
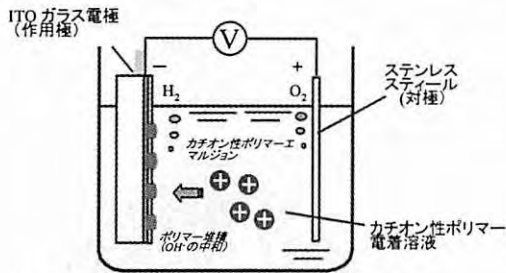
(1) ITO ガラス電極上へのポリシランフィルム(約1 μm)のスピ
ンコート



(2) フォトマスクを用いた紫外光によるパターン
(ポリシランの光分解)



(3) 電着



(4) 乾燥後、60°Cで約30分間加熱変成



図15 マイクロレンズアイの電着法による作製方法

均一なマイクロレンズを形成することは困難である。そこで、大面積かつ任意のサイズで簡便にレンズを作製する方法を検討し、ポリマー電着法を利用した、より実用的なマイクロレンズアレイの作製方法を提案した。従来から、電着コーティングは大面積に均一な膜厚で樹脂を付着させる技術として確立されている¹⁵⁾。そこで、ポリシランのUV光分解による膨潤性および未照射部分をマスクとする微小領域(従来の電着コーティングでは扱わない)をアレイ状に配列した領域で電着コーティングを行った。その結果、広い領域に制御よく簡便マイクロレンズアレイを形成することができた。

図15に示すように、ITO電極上のPMPS膜(膜厚: ~1 μm)にUV光照射後、アミノ基を有するアクリレート樹脂が乳酸で中和されたコロイド分散体を含む水溶液中で、ステンレススチール対極を正極に用い、150Vで90秒間定電位電解を行なった。その結果、UV光照射のみ(膨潤PMPS内)に正に帯電したアミノアクリレートが電気泳動により移動する。同時に、水の電気分解が始まり、陰極表面で発生したOH⁻によるpH上昇によって、電気泳動により陰極に達したカチオン性粒子は中和され、不溶性となって析出凝固する。この析出凝固物が形成されたITO電極を水洗い後、

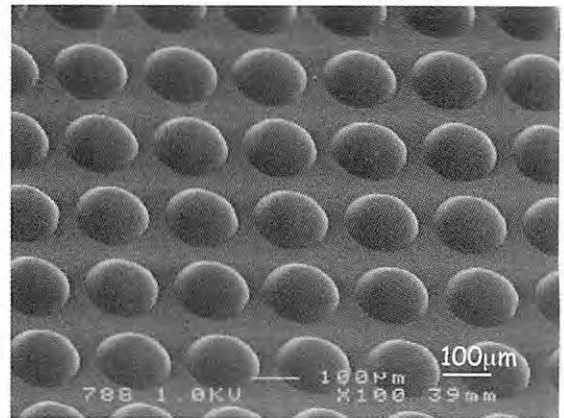


図16 マイクロレンズアレイのSEM写真

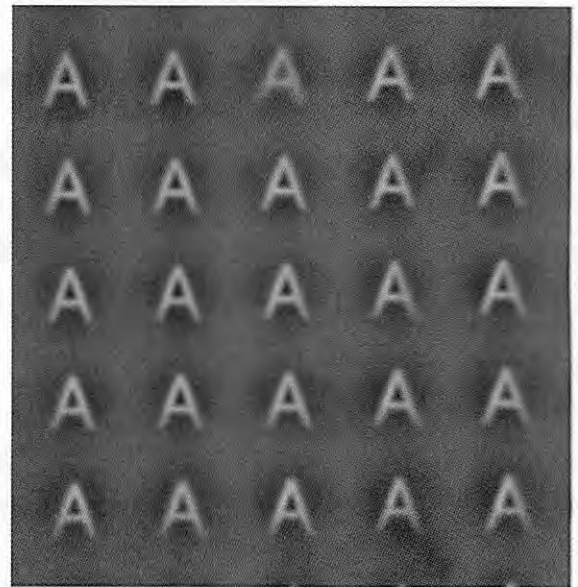


図17 結像の結果

60°Cにて加熱した。その試料表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ(図16)、紫外光照射部のみで電気泳動により樹脂が凸状に堆積していることが確認できた。また光学測定により、焦点距離は、作製したレンズを単一球面からなるレンズと仮定し計算した近軸焦点距離とほぼ一致していることもわかった。なお、マイクロレンズの焦点位置に文字“A”を置いたときの結像の結果を図17に示す。

さらに、電着液は、カチオン性のものだけでなく、アニオン性のものを用いても同じようにマイクロレンズを作製することが可能であった。

5. 結論

本研究では、ポリシランが示す特異な化学的性質であるUV光分解に着目し、それに伴う物性変化あるい

は化学的反応性を生かしたポリシランの新しい応用に関する展開を図った。得られた成果を要約すると次の通りである。

(1) UV光分解部の膨潤性に着目して、色素水溶液によるポリシランのパターン染色が可能であること、さらに適切な染色順序の選択によって、簡単な行程で互いに混色することなく多色パターン染色が可能であることを見出し、TFTドライブの液晶ディスプレイのキー部品であるRGBカラーフィルタへの応用展開の可能性を示した。さらに、UV光照射ポリシランの膨潤性とミセル顔料電着法を組み合わせることにより、電極基板をパターンニングすることなく酸化電位の差を利用して多色顔料のパターン電着が可能であることを示し、作製法を提案した。

(2) UV光照射ポリシランの有機溶媒への溶解性を利用して、ポリシランをマスクとしたチオフェン電解重合を検討し、任意の導電性チオフェンポリマーパターンの形成に成功し、そのパターン化した導電性ポリマーがドーピング、脱ドーピングによるエレクトロクロミック表示素子への展開が可能であることを示した。また電極上に形成された導電性ポリマーは電極をパターンエッチングすることなくパターン化電極としても応用可能である。

(3) ポリシランのUV光照射部と未照射部の撥水性の差に着目し、ゾルゲル法と組み合わせることで、UVパターン照射、シリカゾル水溶液への浸漬、加熱ゲル化の単純な行程でUV光照射部のみのキセロゲルによるマイクロレンズを形成することに成功し、マイクロレンズアレイの簡便な作製法を提案した。さらに、ポリシランのUV光照射部の膨潤性に着目し、ポリマー電着法と組み合わせることによって、広い領域に形状の揃ったマイクロレンズアレイの作製に成功した。

以上、ポリシランの特異な化学的性質であるUV光分解に着目し、それにとまなう物性変化、反応性を利用した新しい実用可能ないくつかの用途展開を実例をもって示した。

謝 辞

本報告は、櫻井が大阪大学大学院工学研究科博士課程(後期)にて行った研究をまとめたものである。研究開始から終始ご指導頂いた横山正明教授(理博)に感謝いたします。また、研究のご支援を頂きました横山研究室の皆様へ感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Stolka, H. -J. Yuh, K. McGrane, D.M. Pai: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **25**, 823 (1987)
- 2) K. Yokoyama and M. Yokoyama: Chem. Lett., 1005 (1989)
- 3) K. Fjazar, J. Messier, and C. Rosilio: J. Appl. Phys., **60**, 3040 (1986)
- 4) R. West, J. Organomet. Chem., **300**, 327 (1986)
- 5) 櫻井芳昭、橘 泰宏、横山正明：日本化学会第69春季年会講演予稿集、**69**、1 C1 13 (1995).
- 6) Y. Sakurai, H. Shiozaki, M. Yokoyama: Chem. Lett., 899 (1999)
- 7) M. Yokoyama, T. Koura, Y. Hiroshige, and S. Notsu: Chem. Lett., 1563 (1991)
- 8) T. Saji and Y. Ishii: J. Electrochem. Soc., **136**, 2953 (1989)
- 9) R. O. Loutfy, and Y. C. Cheng: J. Chem. Phys., **73**, 2902 (1980)
- 10) R. D. Miller, D. Hofer, D. R. Mckean, C. G. Willson, R. West, and P. Trefonas III: Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L79 (1985)
- 11) C. Reichardt and E. Harbusch-Görnert: Liebigs Ann. Chem., 721 (1983); C. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, and C. Reichardt: Bull. Soc. Chem. Fr., 125 (1987); C. Laurence, P. Nicolet, M. Lucon, and C. Reichardt: Bull. Soc. Chem. Fr., 1001 (1987)
- 12) G. Tourillon and F. Garnier: J. Electroanal. Chem., **135**, 173 (1982); K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, and Y. Inuishi: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 382 (1983)
- 13) D. Daly, R. F. Stevens, M. C. Hutley, and N. Davis: J. Phys. E, **1**, 759 (1990)
- 14) E. M. Strzelecka, G. D. Robinson, M. G. Peters, F. H. Peters, and L. A. Coldren: Electron. Lett., **31**, 724 (1995)
- 15) S. A. Yamanaka, F. Nishida, L.M. Ellerby, C. R. Nisahida, B. Dunn, J. S. Valentine, J. I. Zink: Chem. Mater., **4**, 495 (1992)
- 16) N. Nagayama, Y. Tachibana, and M. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 2005 (1998)
- 17) 宮崎竜平：最新工業塗装技術, 109, 幸書房, (1977)



図5 多色染色パターン

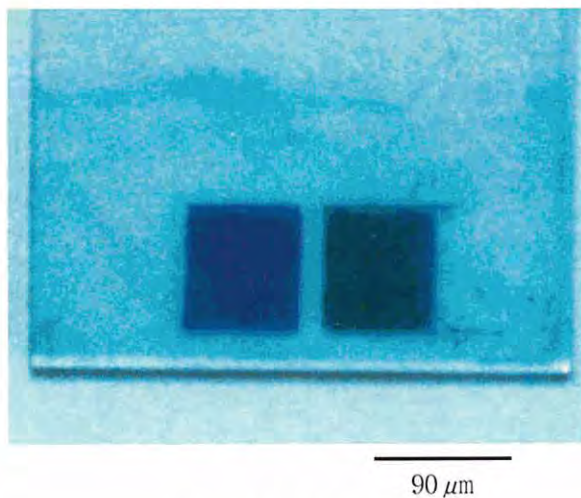


図9 多色電着パターン



図11 ポリチオフェンのエレクトロクロミズム 左：脱ドーブ状態 右：ドーブ状態