

optics laser examiner Raman microprobe.

125407f Signal-to-noise ratio in higher order derivative spectrometry.

125418k Stainless steel cell for infrared spectrometric analysis of silicon and germanium halides.

125442p Experimental detection of the radical cation  $[H_2SSH_2]^+$  in solution.

125445s Quantification of patterns and its application to the analysis of variance.

125471x Analytical application of quinizarin complexone. Spectrophotometric determination of beryllium(II).

125481a Infrared transmission characterization of p-type gallium arsenide.

80 125594q Background correction in quantitative micelle-enhanced room-temperature phosphorescence via selective bimolecular quenching.

125597t An efficient search program (KISS) for ASTM infrared spectral data.

125615x Comparison of methods for reconstruction of gas chromatograms from interferometric gas chromatography/infrared spectrometry data.

For patents of related interest see also Section:

9 111325r Device for use in liquid stream photometry.

27 115298g Pyrillium salt derivatives.

52 118457u Optically selective surfaces useful as solar collectors.

118470t Solar energy absorbers.

72 123014b Electroforming blank video disks.

74 124111t Application of a directional coating to a half cell, half cell for a liquid crystal display device, and cell for a liquid crystal directional device.

124115x Halographic photosensitive materials.

76 124981b Pyroelectric image sensor.

124982c Lanthanum magnesium aluminate phosphors activated by europium and lamps incorporating them.

124992f Phosphors.

124993g Highly efficient phosphor.

124994h Semiconductor light emitting device.

124996k Light emitting material.

124997m Phosphor.

124998n Light emitting material.

125002v Antireflection film for photoreceptor.

125008b Photosemiconductor device.

125011x Photoreceptor.

## 74—RADIATION CHEMISTRY, PHOTOCHEMISTRY, AND PHOTOGRAPHIC PROCESSES

GEORGE W. LUCKEY

95: 123853z **Molecular recognition by simple compounds. Their photochemistry.** Fujita, Kahee (Fac. Pharm. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan 812). *Nippon Shashin Gakkaishi* 1981, 44(1), 47-53 (Japan). A review with 20 refs. in which the photocontrols of the mol. recognition of cyclodextrins and crown ethers and the utilization of the mol. recognition for the triplet energy transfer are discussed. The properties and chem. behavior of these compds. are also briefly discussed.

95: 123854a **Functional organic materials for electronics industries.** Shibayama, Kyoichi; Ono, Hiroshi (Kita-Itami Works, Mitsubishi Electr. Corp., Mizuhara, Japan 664). *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* 1981, 39(6), 561-74 (Japan). A review with 122 refs. describing color display materials, electrochromic materials, thermal recording materials, org. photoconductors for electrophotog. and photochromic materials.

M. Sorai

95: 123855b **Catalog of data compilations on photochemical and photophysical processes in solution.** Brummer, J. G.; Helman, W. P.; Ross, A. B. (Notre Dame Univ., Notre Dame, IN USA). *Report* 1980, NBS-SPEC.PUBL.-578, 29 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Energy Res. Abstr.* 1981, 6(13), Abstr. No. 19036. A survey of the availability of data compilations on photochem. and photophys. processes in soln. was undertaken in order to find areas where tabulations and reviews of such data were made.

95: 123856c **Ultraviolet photographic techniques in the laboratory.** Vitek, Richard K.; Schowalter, Daniel N. (Fotodyne, Inc., USA). *Am. Lab. (Fairfield, Conn.)* 1981, 13(7), 43-6, 48, 50-1 (Eng). A discussion with no refs.

95: 123857d **Some aspects of modification of gelatin by synthetic polymers in photographic layers.** Boettcher, Horst; Kroha, Walter; Plaschnick, Dieter; Roth, Christoph (VEB Fotochem. Komb. Wolfen, Wolfen, Ger. Dem. Rep.). *Chem. Tech. (Leipzig)* 1981, 33(7), 366-9 (Ger). A review with 46 refs.

95: 123858e **Electron transfer in photochemical reactions.** Chibisov, A. K. (Inst. Geokhim. Anal. Khim., Moscow, USSR). *Usp. Khim.* 1981, 50(7), 1169-96 (Russ). A review with 203 refs.

95: 123859f **Electron-beam resists.** Nonogaki, Saburo (Hitachi Chuo Kenkyusho K. K., Japan). *Kirokuyo Zairyo to Kankosei Jushi* 1979, 269-822 (Japan). Edited by Shinohara, Osamu; Tsuchida, Hidetoshi; Kusakawa, Hideaki. Gakkai Shuppan Senta: Tokyo, Japan. A review with 36 refs.

95: 123860z **Microlithography.** Matsuda, Shunsuke (Matsushita Denki Sangyo K. K., Japan). *Kirokuyo Zairyo to Kankosei Jushi* 1979, 283-302 (Eng). Edited by Shinohara, Osamu; Tsuchida, Hidetoshi; Kusakawa, Hideaki. Gakkai Shuppan Senta: Tokyo, Japan. A review with 4 refs.

95: 123861a **Bibliographies on radiation chemistry: IV. Trapped electrons in classes.** Carmichael, Ian; Funabashi, Koichi; Ross, Alberta B.; Helman, W. Phillip (Radiat. Chem. Data Cent., Univ. Notre Dame, Notre Dame, IN 46556 USA). *Radiat. Phys. Chem.* 1981, 17(6), 309-27 (Eng). A review with many refs. in which emphasis was placed on excess electrons in phys. traps in both org. and aq. glasses. While relevant studies on both amorphous alk. and acidic ices have been included, work on cryst. ice and other inorg. glasses such as silicates, borates etc. was ignored.

95: 123862b **Relaxation processes connected with electron localization. A review of recent theoretical research in Institute of Applied Radiation Chemistry.** Bartczak, Witold

(Inst. Appl. Radiat. Chem., Tech. Univ. Lodz, Lodz, Pol.). *Radiat. Phys. Chem.* 1981, 17(6), 465-80 (Eng). A review with 60 refs. in which various relaxation processes connected with electron localization in irradiated disordered media, as well as the construction of the models of trapped or solvated electrons are considered.

95: 123863c **Statistical approach to localized states. A review of recent theoretical research in Institute of Applied Radiation Chemistry.** Bartczak, Witold M.; Kroh, Jerzy (Inst. Appl. Radiat. Chem., Tech. Univ. Lodz, Lodz, Pol.). *Radiat. Phys. Chem.* 1981, 17(6), 481-90 (Eng). A review is presented with 29 refs. in which the construction of the models of trapped or solvated electrons on the basis of the statistical formulation of the problem of the localized electron is considered. The models reviewed in this paper concern: (1) statistical variety of electron traps in disordered polar matrices; (2) statistical model of the hydrated electron; (3) ionic traps capturing the electron in ionic solns.; (4) the  $Cl_2^-$  self-trapped hole in ionic solns.

95: 123864d **Multilayer resist systems for lithography.** Hatzakis, M. (Thomas J. Watson Res. Cent., IBM, Yorktown Heights, NY USA). *Solid State Technol.* 1981, 24(8), 74-80 (Eng). A review with 18 refs. in which emphasis is placed on performance and advantages over single layer resists.

95: 123865e **Studies on man-made photoreaction centers and electron relay systems. I. Enhancement of charge separation by the aid of aligned viologen units in combination with ruthenium complexes.** Matsuo, Taku; Sakamoto, Tetsuo; Takuma, Keisuke; Sakura, Katsuhiko; Ohsako, Tatsuya (Fac. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan 812). *J. Phys. Chem.* 1981, 85(10), 1277-9 (Eng). Tris(2,2'-bipyridine)=ruthenium(II) complexes,  $Ru(bpy)_3^{2+}$ , were covalently linked to viologen units to afford a model of man-made photoreaction centers. The emission from the ruthenium complex in the photoreaction centers was almost completely quenched by the linked viologen units. The relative quantum yields ( $\Phi_{rel}$ ) of the photoinduced redn. of viologen units in the presence of the electron donor EDTA were 1-2% of those for the free  $Ru(bpy)_3^{2+}$ -Me viologen system in aq. solns. The  $\Phi_{rel}$  values, however, remarkably increased in the combined system which consisted of the photoreaction center and the electron relay systems of aligned viologen units (micelle, polymer, and polysoap). The effect was attributed to the enhancement of charge sepn. of the photoproduct primary ion pair due to electron injection from the photoreaction centers into the electron relay system and the succeeding electron migration.

95: 123866f **Flash photolysis study of the metal-metal bond homolysis in dimanganese decacarbonyl and dirhenium decacarbonyl.** Wegman, R. W.; Olsen, R. J.; Gard, D. R.; Faulkner, L. R.; Brown, Theodore L. (Sch. Chem. Sci., Univ. Illinois, Urbana, IL 61801 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103(20), 6089-92 (Eng). Hexane solns. of  $Mn_2(CO)_{10}$  and  $Re_2(CO)_{10}$  were subjected to flash photolysis. Under 1-atm. of CO pressure, the absorbance due to the dinuclear species returned to the original value in accordance with a simple bimol. rate law. This behavior suggested that the only process of importance in the solns. was bimol. recombination of  $M(CO)_5$  radicals. The bimol. rate consts. obtained at 22° were  $k_1 = 9.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$  for  $Mn_2(CO)_{10}$  and  $3.7 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$  for  $Re_2(CO)_{10}$ . When the solns. were degassed prior to photolysis, a more complex behavior was noted. Intermediates that were more

File Copy SAP

LE-TM-16668 (107-574)

P-1 TOML-16 P-560-574

# エレクトロニクス産業と機能性有機材料

柴山 恭一・小野 博\*

## Functional Organic Materials for Electronics Industries.

Kyoichi SHIBAYAMA\* and Hiroshi ONO\*†

Recent progress in functional organic materials for electronic industries was briefly reviewed. Avoiding the exhaustive descriptions, we will show how the organic and polymeric materials are used for electronic industries. The topics concerned profoundly with organic and polymer synthesis will be mentioned principally.

For display materials, the topics on liquid crystals including the color display using guest-host effect, new mesomorphic state; discotic mesophase and reentrant mesophase, polymeric liquid crystal will be shown. The electrochromic materials; viologen derivatives, alkaline earth diphthalocyanine complexes, polymeric electrochromic materials, will also be described.

For recording materials, we will refer to the thermal recording materials, organic photoconductors for electrophotography and photochromic materials.

Application of polyimide for passivation of semiconductor and new resist material for X ray and electron beam lithography will be explained.

The new organic materials which shows exotic characteristics; organic metals, template polymers, materials for chemical holeburning will be stated.

### 1. まえがき

度重なる石油危機によって全世界の関心はエネルギー問題に集中した観があるが、日常生活分野および産業界における急速なエレクトロニクス化は、人類の将来に大きな変革をもたらすと予測される。このことは、テーブル形テレビゲームの爆発的流行につづく家庭用電化製品へのマイクロコンピュータの適用、産業界におけるロボットの出現、無人工場建設の動きなどに象徴的に表われている。このような急速なエレクトロニクス化と高度情報化社会の到来は、半導体の高密度化・高性能化、コンピュータの超小形化・高性能化に負うところ大である。

エレクトロニクス産業と機能性有機材料・高分子材料の関わりについては、最近のものに限っても、近畿化学

\* 三菱電機(株)北伊丹製作所(664伊丹市瑞原4-1)

† 中央研究所(661尼崎市南清水字中野80)

\* Kita-Itami Works, † Central Research Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation (4-1 Mizuhara, Itami, Hyogo, Japan 664)  
(† 80 Nakano, Minami-shimizu, Amagasaki, Hyogo, Japan 661)

工業会の1980年秋のセミナー「情報化産業を展く記録・表示材料」、同じく同年6月のセミナー「最新の色素化学—機能性色素としての魅力ある活用と新展開—」、および高分子学会の1979年3月の「情報産業と高分子に関する可能性講座」が開催されており、それぞれの領域に関して詳しく論ぜられている。高分子材料との関連についての総説も出されている。

ここでは網羅的記述はなるべく避けて、有機・高分子材料の魅力的な応用分野である表示・記録・センサー・半導体・IC関連を主体とし、今後の展開が期待される夢の新材料も含めて、有機・高分子合成に関わりの深い話題を重点的に述べてみたい。

紹介する分野がきわめて多岐にわたるがゆえに、全貌の解説、個々の応用原理、特徴などについては、限られた紙数のなかで割愛せざるを得なかった。足らざる点は、引用した総説および多数の原報をご参照いただければ幸いである。

### 2. 表示用有機材料

各種情報を人間に直接伝える機能をもつ表示素子は、

情報の高度化、多様化に伴い、その用途が著しく拡大されている。表示用有機・高分子材料としては、電卓やデジタルウォッチ用としての地位を確立した液晶材料と、見やすさの点で液晶に優り、ウォッチ用や交通・広告用などの大画面表示用として期待されているエレクトロクロミック (EC) 材料がある。

2.1. 液晶材料 電卓などの小形文字・数字表示用として一般に広く知られているネマチック液晶については優れた書物<sup>1-3)</sup>に譲り、ここでは実用化が間近いとされるゲスト・ホスト形表示に用いられる二色性染料と、液晶研究の最近の話題であるディスコティック液晶とリエントラント液晶について述べ、高分子液晶についてもその合成を中心に触れてみたい。

ゲスト・ホスト用二色性色素としてはアントラキノ系、アゾ系などがよく知られている<sup>4)</sup>が、これ以外にもメロシアン系、スチリル系、オキシノール系色素などが提案されている<sup>5)</sup>。表1に一例を示す。アントラキノ系染料は溶解度にやや難があるが、色相、オーダーパラメータ、耐光性の面からみて非常に魅力的であるとされている<sup>6)</sup>。

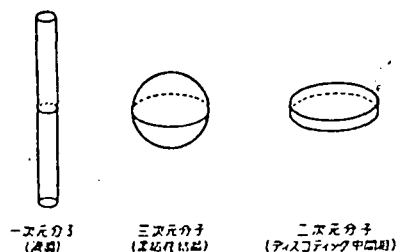


Fig. 1 Dependence of the types of mesomorphic phases on the shapes of molecules.

Table 1 Order parameter of aminoanthraquinone derivatives.

Dye	Anthraquinone derivative	$\lambda_{\max}$ (nm)	S	$\lambda_{\max}^{\text{iso}}$ (nm)
LXX	1-NH <sub>2</sub>	560	0.54	475
LXXI	1,4-di-NH <sub>2</sub>	575	0.56	550
LXXII	1,5-di-NH <sub>2</sub>	490	0.58	492
LXXIII	1,4,5-tri-NH <sub>2</sub>	565	0.61	564
LXXIV	1,4,5,8-tetra-NH <sub>2</sub>	615	0.62	607
LXXV	1-NH <sub>2</sub> -4-NHCH <sub>3</sub>	590	0.53	588
LXXVI	1,4-di-NHCH <sub>3</sub>	600	0.38	623
LXXVII	1-NH <sub>2</sub> -4-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	600	0.38	601
LXXVIII	1,4-di-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	610	0.33	630
LXXIV	1,4-di-NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	635	0.45	
		415	-0.08	

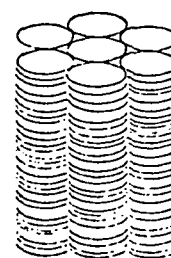
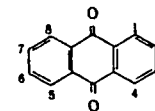
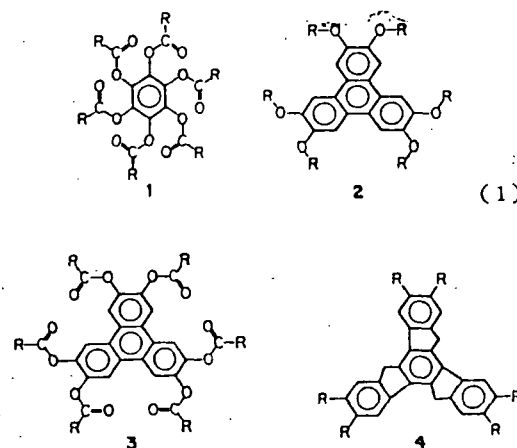
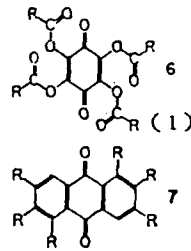
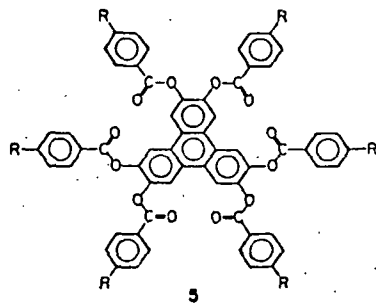


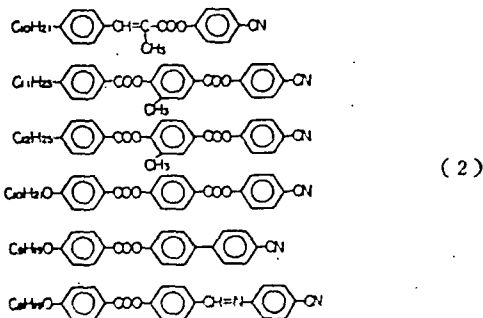
Fig. 2 Models of molecular alignment for discotic mesophase.

ディスコティック液晶は、Chandrasekhar ら<sup>9)</sup>、Dubois ら<sup>10)</sup>によって見出されたもので、その単純化した分子の形および分子配列の模式図を図1および図2に示した<sup>10)</sup>。この液晶状態をとる分子の構造を(式1)に示す。



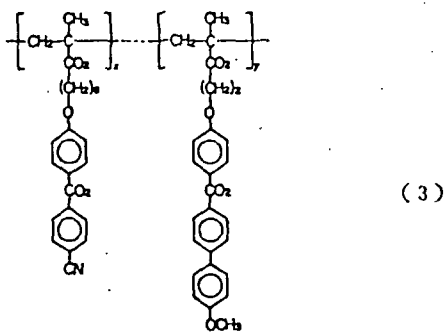


リエントラント液晶相は Cladis<sup>11)</sup> によって、元の相が再度出現するという意味で命名されたもので、この中間相を示す液晶分子は、いずれも分子末端に極性の強い CN 基がついている (式 2)。



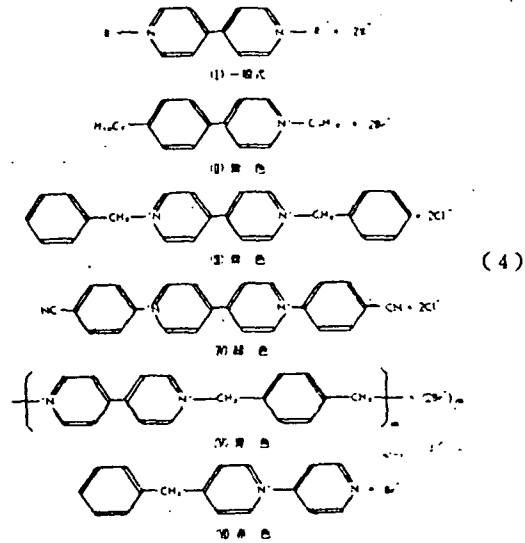
剛直な棒状高分子を加熱溶解したり、適当な溶媒によって濃厚溶液をつくると、高分子は一定方向に配向し、液晶状態をとる<sup>12)</sup>。p-アセトキシ安息香酸にごく少量のマグネシウムを加えて溶解重合させるとポリエステルが得られ、これを加熱溶解すると液晶状態を示す<sup>13)</sup>。芳香族ポリアミドについても詳しく調べられた<sup>14-16)</sup>。

スペーサーという概念に基づき、ビニル形高分子液晶 (式 3) が合成され、電気光学効果が調べられた<sup>17)</sup>。液

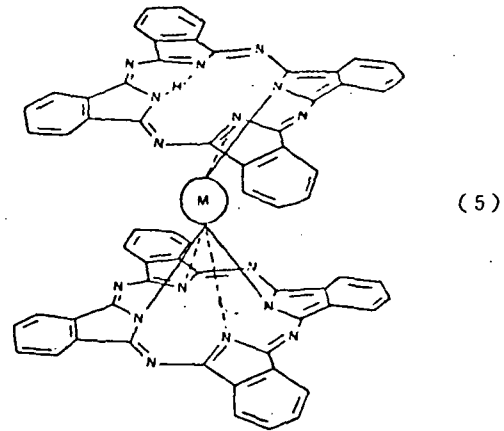


晶基の配向は高分子主鎖に邪魔されないので、配向に要する時間は 200 m 秒と低分子液晶よりやや遅い程度である。

2.2. EC 材料 有機 EC 材料としては、ピオロゲン誘導体がよく知られており<sup>18)</sup>、その表示特性も調べられている<sup>19)</sup> (式 4)。



(式 5) に示した構造の稀土類ジフクロシアニン錯体が多

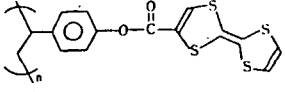
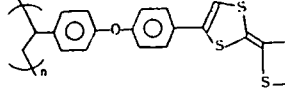
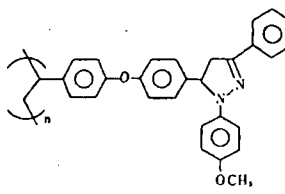
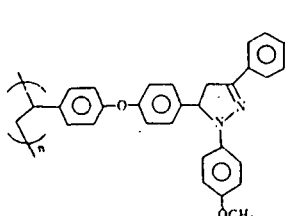


色表示用として検討されている<sup>20-22)</sup>。印加電圧の変化により種々の色を表示できる。クロムのトリスピリジン錯体も同様の結果がでている<sup>23)</sup>。

グラファイトの層間にアルカリ金属を挿入した C<sub>6</sub>Li, C<sub>6</sub>Li, C<sub>8</sub>M, C<sub>24</sub>M, C<sub>36</sub>M (M=K, Rb, Cs) の化学構造をもつ層間化合物も電圧変化により色相が変わる<sup>24)</sup>。

高分子 EC 材料としては、主鎖の繰返し単位中にピオロゲン構造をもつもの、側鎖にピオロゲン構造をもつポリマー、主鎖、あるいは側鎖にフクロシアニン環あるいはポルフィリン環をもつポリマー、主鎖にテトラアゾ

Table 2 Electrochromic properties of TTF and pyrazoline pendant polymers.

Polymer	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	$\lambda_{max}$ , color (Å)	$\Delta OD/mC\text{ cm}^{-1}$	$r/mC$ (msec)
	(I) + 0.45	5,150 (orange→brown)	0.044	200
	(II) + 0.33	6,500 (yellow→green)	0.057	150
	(III) + 0.55	5,100 (yellow→green)	0.11	50
	(IV) + 0.45	5,540 (yellow→red)	0.25	100

ルピレン (TTF) 環,あるいはピラゾリン環をもつポリマーなどが提案されている。とくに TTF 環を側鎖にもつポリマーについて詳しく調べられている<sup>24-26</sup>。

表2には TTF 環,あるいはピラゾリン環を側鎖にもつポリマーの EC 特性が示されている<sup>25</sup>。応答速度が 50 m 秒のものが得られているのは注目に値する。

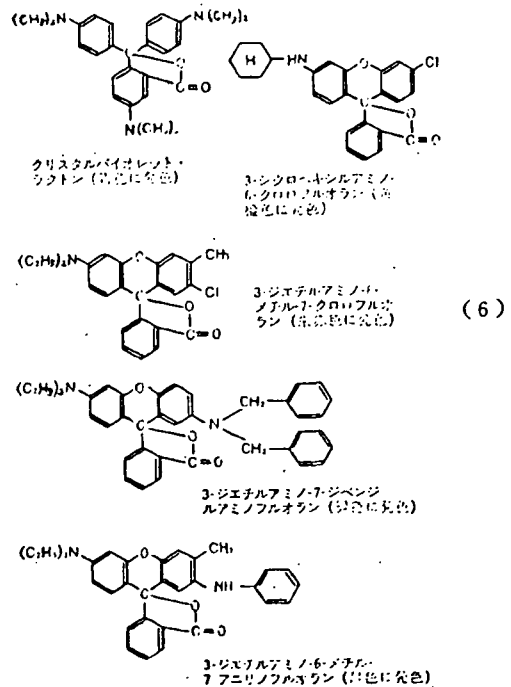
### 3. 記録用有機材料

各種情報の記録法としては,ジアゾ法,銀塩印画紙法,ドライシルバー法,電子写真法,感熱・通電感熱・放電・静電・磁気・感圧記録法などがある<sup>27</sup>。これらのうちで,有機材料が大きな役割を果たしている感熱記録材料,電子写真に用いる光電導性有機材料,高密度記録向として期待されているフォトクロミック材料について述べ,コバルト錯体を用いたユニークな記録法にも触れたい。

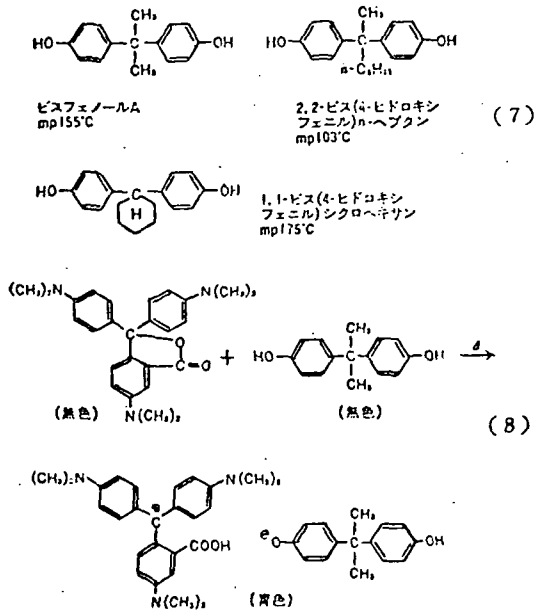
感熱記録は染料発色形が主流となるとみなされる<sup>28</sup>。感熱層中に無色状態の色素と有機酸が微粒子状の固体で隔離・分散しており,加熱により化学反応が起る。

無色状態の色素は有機酸と反応して発色するもので,ノーカーボン複写紙に広く用いられている色素が主として使われ,有機酸にはフェノール類が多用されている。

無色状態の色素の代表例を(式6)に,フェノール化合物の

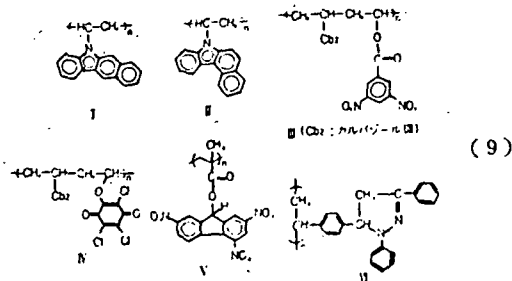


例を(式7)に示す。クリスタルバイオレット・ラクトンとビスフェノールAの加熱による反応を(式8)に示す。



光電導性高分子には(1) 飽和結合のみからなる高分子(ポリエチレン, ポリ塩化ビニル), (2) 面状π共役系高分子(熱処理ポリアクリロニトリル), (3) 線状π共役系高分子(ポリエチン, ヘテロ環を主鎖にもつ高分子), (4) 大きなπ電子系を側鎖にもつビニル系高分子[ポリビニルカルバゾール(PVK), ポリビニルピレン, ポリビニルアントラセン]に大別される<sup>29)</sup>。

高分子の光電導性の改善に関していくつかの試みがなされている<sup>29)</sup>(式9)に示すI, IIはPVKよりもπ電子系



を増やしたポリマー<sup>30)</sup>。III, IVはPVKの増感物質を高分子鎖に組入れたポリマー(キャリアー生成効率は向上しても移動に障害をきたす恐れがある<sup>31)</sup>)。Vは新しい電子受容性ポリマー<sup>32)</sup>。VIはピラゾリン環を側鎖に有するビニルポリマーである<sup>33)</sup>。

有機フォトクロミック材料として最も有名なのはスピ

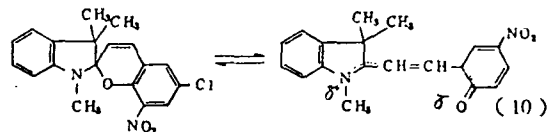
Table 3 Chemical structures and colors of spiropyran derivatives.

Substituent	Color	Bleaching rate constant
6'-NO <sub>2</sub>	P	4.28 × 10 <sup>-3</sup>
7'-NO <sub>2</sub>	O	7.11 × 10 <sup>-3</sup>
7'-Cl	P	1.26 × 10 <sup>-3</sup>
6', 8'-Br <sub>2</sub>	B	3.97 × 10 <sup>-3</sup>
6'-NO <sub>2</sub> -8'-F	P	6.33 × 10 <sup>-6</sup>
6'-Cl-8'-NO <sub>2</sub>	P	2.27 × 10 <sup>-3</sup>
6'-Br-8'-NO <sub>2</sub>	P	1.70 × 10 <sup>-3</sup>
6'-NO <sub>2</sub> -8'-MeO	P	5.53 × 10 <sup>-4</sup>
5'-NO <sub>2</sub> -8'-MeO	G	2.52 × 10 <sup>-3</sup>

6°C MeOH

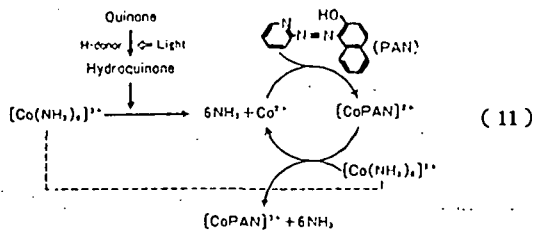
P: purple, O: orange, B: blue, G: green

ロピラン系化合物である。その構造と色相の関係を表3に示した<sup>34)</sup>。スピロピラン類の発色・脱色反応には分子内回転を伴う(式10)。そこで記録材料として必要な長



期保存安定性の向上の手段としてポリマーの適用が考えられる。その方法の一つは、ポリマー中にスピロピラン類を分子状に分散させるもので、他の一つはポリマー側鎖に官能基を導入する方法である。これらの系に紫外光を照射して発色させ、ただちにポリマーのガラス転移温度以下に冷却すると、ポリマー鎖の分子運動が抑制されるので、スピロピラン類の分子内回転ができなくなり発色状態が安定化される。今後の開発の方向を示唆している<sup>35)</sup>。スピロピラン系化合物をポリスチレン、ポリメタクリレート(PMMA)、ポリ塩化ビニルマトリックス中に分散させたものが検討されている<sup>36,37)</sup>。

Co 錯体を用いる記録法が提案されている。化学反応を巧みに組合せたもので、ピリジルアゾナフトール(PAN)単独では[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>と反応しないがCo<sup>3+</sup>の存在下では[CoPAN]<sup>3+</sup>を生じ、これが[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>と反応するのがポイントである(式11)。Co<sup>3+</sup>が再生され、この有色錯体生成のサイクルが回転する。このサイクル



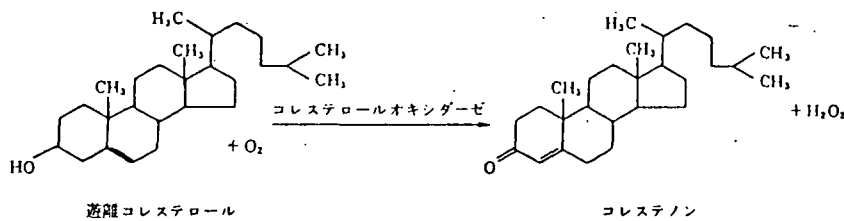
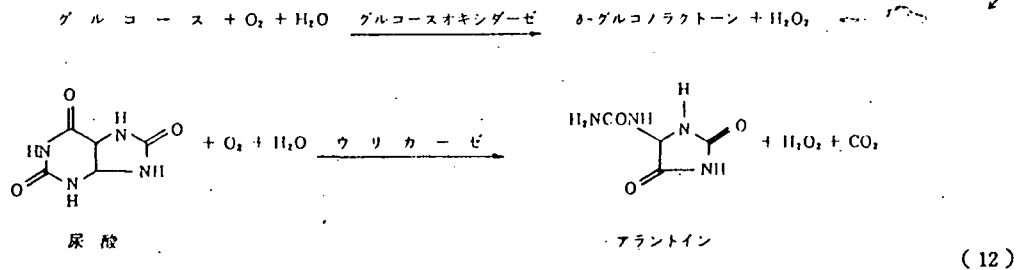
を光で生じるヒドロキノンでトリガーしている<sup>39)</sup>。

#### 4. センサー、トランスジューサー用有機材料

圧力、温度、湿度、音、光などはもとより、化学的刺激も含めて、それらによる材料物性の変化を利用する分野である。温度、湿度、ガスなどの一般的センサーは、性能、信頼性の点から無機材料に一步譲る。高分子材料

では圧電・焦電性ポリマーに関心が集中している。その研究対象の中心はポリフッ化ビニリデンであるが、アクリロニトリル/アクリル酸メチルコポリマーも検討されている<sup>39)</sup>。圧電性ポリマーの応用は、薄膜化、大面積化が可能という特徴からスピーカー、マイクロホン、ヘッドホンなどの電気音響トランスジューサーのほか、超音波センサ、歪、圧力、振動センサーなどがあげられ<sup>40)</sup>、焦電性ポリマーは赤外線センサーが重要な用途であろう。

環境監視、制御用として化学物質のセンサーの開発が急がれている。高度な選択性のゆえに、バイオセンサーに期待が注がれている。バイオセンサーに用いられる生体機能性物質には、酵素、抗原(抗体)、微生物などがあり、酵素センサー、免疫センサー、微生物センサーと呼ばれる<sup>41)</sup>。酵素センサーは酵素のもつ基質特異性と反応特異性を利用したもので、その例を(式12)に示す。各



種酵素センサーの特性を表4に示す<sup>41)</sup>。酵素センサーの測定対象は、脂質成分を別にすれば主として低分子物質であり、血液・尿中の高分子成分、たとえば血清タンパク質の選択的測定には免疫センサーが用いられる。

#### 5. 半導体・IC用有機材料

半導体・IC関連では封止材料とレジスト材料が確固たる地位を占めている。コーティング材料としてのほか最近ICそのもののパッシベーション<sup>42)</sup>用およびメモリー素子のα粒子によるソフトエラー<sup>43)</sup>対策用として高分子材料とくにポリイミドが脚光を浴びている。

半導体素子封止には、高度のパッシベーション技術に支えられて樹脂封止が主流になっており、高い生産効率

と低コストが特徴である。現在エポキシ樹脂を用いた低圧トランスファー成形が広く採用されており、ノボラックエポキシ/フェノール系が主流になっている。シリコン樹脂は耐熱性に優り、吸水率が少ないが、透湿度がきわめて多い<sup>42,43)</sup>のが大きな欠点であり、高価格も手伝って使用量は少ない。エポキシ樹脂の長所をとり入れたエポキシ・シリコンが登場している。ジアリルフタレート系、ポリブタジエン系、ポリプロピレン系などが取

- \*1) 半導体素子の多層配線の層間絶縁、あるいは素子表面の絶縁、外力からの保護に用いられる絶縁膜。
- \*2) 半導体素子に使われる材料中に不純物として含まれるトリウムウランからのα粒子、あるいは宇宙線からのα粒子により、高密度メモリー素子の記憶が反転し、誤動作を起す現象。α粒子からの電荷が消滅すれば正常状態に復元する。

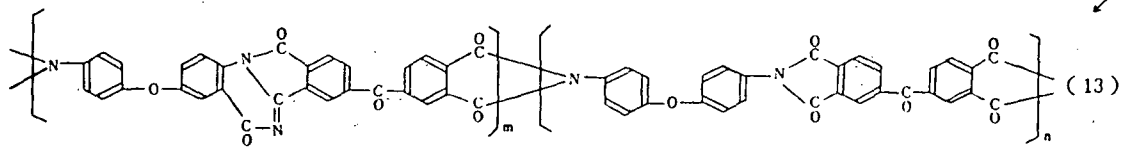
Table 4 Characteristics of various enzyme sensors.

Object	Immobilized enzyme	Device (sensing subject)	Measurable ranges [mg/l]	Response time [min]	Stability [day]
尿酸	ウリカーゼ	酸素電極 (O <sub>2</sub> )	8 ~ 170	2	> 14
グルコース	グルコースオキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	10 ~ 180	0.5	60
乳酸	乳酸オキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	0.1 ~ 10	0.5	20
ビルビン酸	ビルビン酸オキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	5 ~ 88	0.5	20
ショ糖	インペルターゼ ムタローターゼ グルコースオキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	800 ~ 3,500	5	> 14
遊離コレステロール	コレステロールオキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	20 ~ 80	2	7
コリン	コリンオキシダーゼ	" (O <sub>2</sub> )	0.1 ~ 13	0.5	30
ホスファチジルコリン	ホスホリパーゼD コリンオキシダーゼ	白金電極 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	750 ~ 3,000	2	30
総コレステロール	コレステロールエステラーゼ コレステロールオキシダーゼ	" "	20 ~ 400	2	30
中性脂質	リポプロテインリパーゼ	pH 電極 (H <sup>+</sup> )	4 ~ 40	1	14
アルコール	アルコールデヒドロゲナーゼ	電池 (NADH)	< 4,600	40	> 14

りざたされたことはあるが実用化には至っていない。むしろ比較的低粘度のポリカーボネートなどが将来有望ではあるまいか？

半導体のパッシベーション用として Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> や SiO<sub>2</sub> に

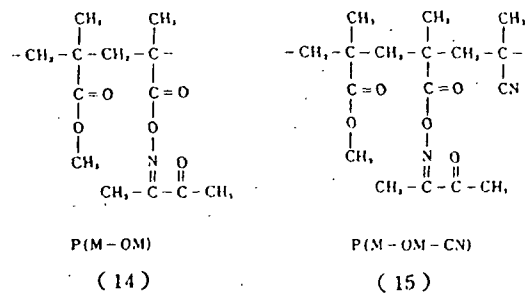
代ってポリイミドが検討されている<sup>44-47)</sup>。通常のポリイミドのほかにハシゴ構造をもつポリイソインドロキナゾリン-ジオン (PIQ) が注目されている<sup>48-52)</sup>。その構造は(式 13)と考えられ、すぐれた耐熱性を有する。ポリマ



一の層間絶縁への適用により絶縁層に段差がなくなり、平坦化が可能になり多層配線が容易になり、かつ信頼性の向上が期待できる。ポリマーは材質が柔いので素子の表面保護被膜として外力からの保護の役割を果たし、またα線ソフトエラー防止被覆としても有望である。

IC の高密度化に伴い 1~0.1 μm のいわゆるサブミクロンパターンが要求されている。微細パターン形成に必須のポリマーがレジスト材料である。レジストはパターン形成の役割のほか、エッチング加工時の保護膜として機能し、加工終了後除去され製品にはこん跡を残さない。

短波長光を用いる Deep UV レジストにはメタクリレートポリマー系がある<sup>53,54)</sup> (式 14~15)。ポリ(メチルメタクリレート-3-オキシミノ-2-ブタノンメタクリ



レート) P(M-OM) は PMMA の 50~100 倍の感度をもつが膜形成能がやや劣る。ポリ(メチルメタクリレート-3-オキシミノ-2-ブタノンメタクリレート-メタクリロニトリル) P(M-OM-CN) は PMMA の 85 倍の



感度をもた、10%の*p*-トルチル安息香酸で増感するとさらに2~3倍になる。このほかシナモイル基をもつネガレジストも高感度である<sup>35)</sup>。

ポジ形電子線レジストとしてはPMMAが有力であるが、MMAを含むコポリマーが多数提案されている<sup>36-41)</sup>。分解のG値の大きい成分、熱分解しやすい成分による感

度の向上、架橋成分による感度、耐熱性の向上、複素環、ベンゼン環による耐熱性向上などがその狙いである<sup>42)</sup>。低温で軽度橋かけすると好結果を与える<sup>43)</sup>。側鎖の異なるメタクリレート系も検討されている<sup>44-46)</sup>(表5)。PMMA系に属さないものとして種々提案されており<sup>47-71)</sup>、ポリメタクリロニトリルも好結果を示す<sup>72)</sup>(表6)。

Table 5 Characteristics of poly (methacrylate) resist having various ester pendant groups.

Polymer	Glass transition temperature $T_g$ (°C)	Electron beam sensitivity ( $\times 10^{-6}\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\gamma$ value
PMMA	105	80	2.5
PEMA	74	70 ~ 34	0.7
P <sub>o</sub> PMA	35	21	—
P <sub>i</sub> PMA	65	5 ~ 0.8	—
		24	2.0
P <sub>o</sub> BMA	20	0.5	2.4
		1.5	—
P <sub>i</sub> BMA	67	0.52 ~ 8.6	7.6 ~ 15**
		8.5	0.9
P <sub>o</sub> BMA	127	18	—
		29	3.2
P <sub>i</sub> BMA	63	17 ~ 51	2.0 ~ 2.7
		21	—
P <sub>o</sub> BMA	77	6.2	—
		16	0.7
PCHMA	—	51	4.6
		180	—
PB <sub>o</sub> MA	—	43	1.3
PEHMA	—	95	1.0
PPhMA	110	155	—
P <sub>o</sub> MA	129	10	2.5
P <sub>i</sub> PMA	90	10	2.5
PMAm.	205	1	2
		0.2	—
PMClA	151	5.3	—
		12	—
FBM	50	0.4	4.5
FPM	101	1	3
PTCEMA	138	1.3	2.5

(注) \* 略号説明: E: エチル; <sub>o</sub>P: *n*-プロピル; <sub>i</sub>P: イソ-プロピル; <sub>o</sub>B, <sub>i</sub>B, <sub>o</sub>B, <sub>i</sub>B は *n*-, イソ-, 第3-および第2級ブチル; CH: シクロヘキシル; B<sub>z</sub>: ベンジル; EH: エチルヘキシル; Ph: フェニル; <sub>o</sub>MA, <sub>i</sub>M: *n*-および第3-ペンチル; MA: メタクリルアミド; MClA: *n*-チル- $\alpha$ -クロロアクリレート; TCE: トリクロロエチル; M または MA: メタクリレート

\*\* 低減現象 (15°C)

Table 6 Positive electron beam resist.

Polymer	Sensitivity ( $\times 10^{-6}\text{C}/\text{cm}^2$ )	Resolution ( $\mu\text{m}$ )
PBS	0.7	0.6
PSS	10	—
PMCPs	1.3	—
PMIPK	1.3	0.35
1-Nylon	13 ~ 3.3	—

(注) PBS: ポリブテンスルホン, PSS: ポリスチレンスルホン, PMCPs: ポリメチルシクロペンテンスルホン, PMIPK: ポリメチルイソプロピルケトジメチン

ネガ形電子線レジストとしてはPGMAとそのコポリマーが知られている<sup>73-76)</sup>。

ポジ形X線レジストとしてはPMMA<sup>44,74)</sup>のほか種々提案されている<sup>77-80)</sup>(表7)。ネガ形としては、ポリ(2-

Table 7 Positive X-ray resist.

Polymer	Sensitivity ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	Radiation sources
PMMA	4,500	Mo
PBS	100	Al
MMA-MA	150	Al
Ti (MMA-MA)	24	Al
ZnI <sub>2</sub> -PMMA	30	Al
FBM	52	Mo
FPM	64	Mo
EBR-1	50	Al

クロロエチルビニルエーテル)<sup>81)</sup>、ポリ(クロロアルキルアクリレート)<sup>82)</sup>、ポリ(GMA-EA)<sup>78)</sup>などがある。

最近導電性有機錯体の研究から電子線レジストが見出された。TTF/ハロゲン錯体であり、電子線照射条件によりポジ形にもネガ形にもなりうるのは興味深い<sup>83)</sup>。

TTFペンダントポリスチレン<sup>84)</sup>のネガ形レジストとしての有効性が認められている<sup>85)</sup>。

## 6. 新有機材料

ここまでは応用面からの分類に従って述べてきたが、基礎研究段階ではあるがさわめて興味深い物性を示す一群の有機物がある。ここでは、これらのなかから有機導

電材料、有機光電変換材料、記憶高分子、ケミカルホールバーニング<sup>93)</sup>用材料について触れてみたい。

6.1. 有機導電材料 有機物質のみで金属に匹敵する導電体を得たいという願いはテトラジアニキノジメタン (TCNQ) の発見をもたらし、TTF/TCNQ 錯体の金属的電導性が示された。TTF 誘導体<sup>94-97)</sup>、種々の TCNQ 塩<sup>98-99)</sup> の研究が活発に行われている<sup>99)</sup>。

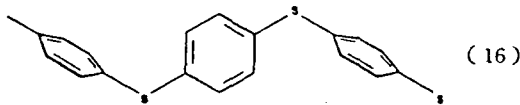
最近これらの有機錯体とは違って高分子物質で金属に匹敵する導電性を示す錯体が見出され、全世界で精力的研究が進められている。池田ら<sup>91)</sup>によるフィルム状ポリアセチレン、(CH)<sub>x</sub> の合成がきっかけとなった。

(CH)<sub>x</sub> に適当な不純物を添加すると電気伝導度  $\sigma$  が最高で12桁も増加し、不純物濃度が1~3%で *p* 形半導体から金属伝導への転移がみられた<sup>92-95)</sup>。(CH)<sub>x</sub> の欠点は空気中での不安定さと成形加工性である。

ポリ *p*-フェニレン自体の  $\sigma$  は  $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  以下と考えられるが、これに AsF<sub>5</sub> をドーブすると  $\sigma$  が  $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  程度に達する<sup>96)</sup> (図3)。これは熱安定性がきわめてすぐれているが、フィルム形成能に難がある。

ポリピロールは可撓性のあるフィルム状になり  $\sigma$  は室温で  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  でわずかに正の温度依存性をもつ。空気中で 250℃ まで安定で、 $\sigma$  もほとんど変化しない<sup>97)</sup>。これらの点では (CH)<sub>x</sub> よりはるかに優れている。

ポリ (*p*-フェニレンサルファイド) (PPS) (式 16) は、



すでに市販されている点と成形可能な利点をもつ<sup>98)</sup>。PPS/AsF<sub>5</sub>=1/1 のフィルムの  $\sigma$  は室温で  $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  である。ポリ (*m*-フェニレンサルファイド) およびポリ (*p*-フェニレンオキシド) も AsF<sub>5</sub> のドーブによって  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  以上に達する<sup>99,100)</sup>。

電導体を目指した金属錯体ポリマーの研究も盛んであり、フェロセン系ポリマー (式 17)、キレート形金属錯

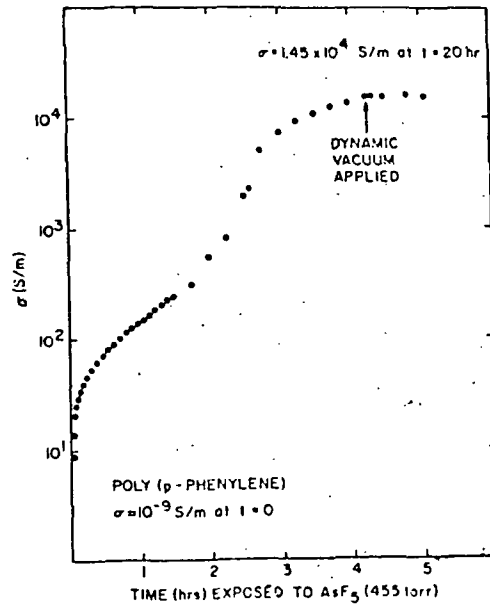
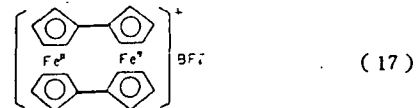
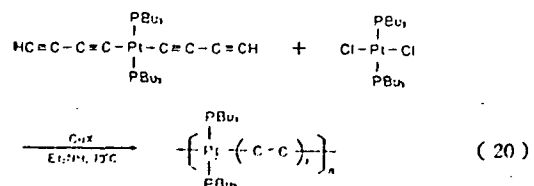
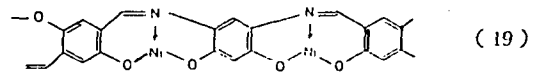
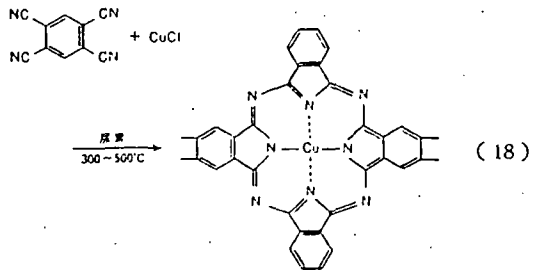


Fig. 3 Dependence of the conductivity of poly (*p*-phenylene) on exposure time to AsF<sub>5</sub>.



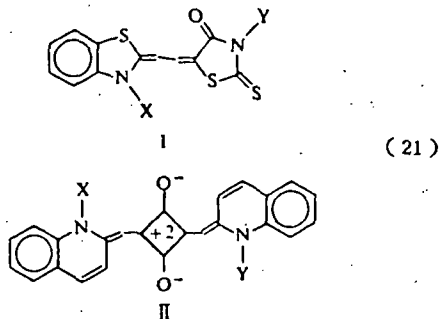
体ポリマー (式 18, 19)、含金属ポリインポリマー (式 20) などがあげられる<sup>101)</sup>。



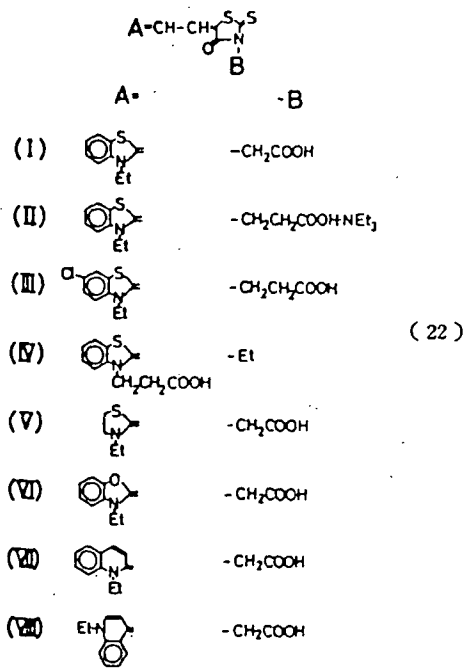
\* 3) 溶媒、またはポリマーマトリックス中に有機分子を分散させ、そのマトリックスが形成する種々の場と有機分子の相互作用が熱エネルギーにより擾乱されない状態 (極低温) に凍結する。この状態では有機分子の電子吸収スペクトルは個々の分子レベルでは本来線スペクトルのものがマトリックスとの相互作用の結果線スペクトルの位置が移動し、全体の吸収スペクトルとしては幅の広いものとなる。この状態で特定波長のレーザー光を照射すると、その波長を吸収する分子だけが光異性化を起し、その吸収スペクトルの位置が変化する。その結果、全体の吸収スペクトルにレーザー光の波長幅に対応した孔 (hole) が生じる (holeburning)。この現象を利用して超高密度光メモリーができる。

6.2. 有機光電変換材料 有機半導体の大面積フィルムに加工できるという特徴を生かすべく光電変換の研究が活発である<sup>100)</sup>。

メロシアン色素系(式21)のうちIはエネルギー

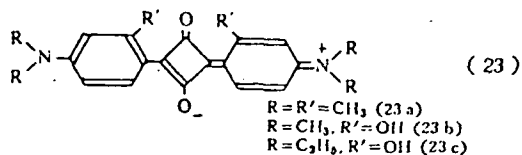


変換効率  $Q$  が1%以上であり, 太陽光の15%しか吸収しない点を考慮すれば真の効率は高い<sup>103,104)</sup>。(式22)に



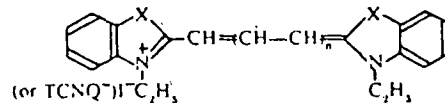
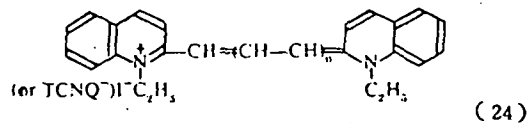
示したメロシアン色素の検討結果は, ロダニン核の側鎖にカルボキシル基かその塩が必要なことを示した<sup>100)</sup>。塩タイプの方が寿命が長い。

スクアリウム色素(式23)ではOH sq.(23·b)が



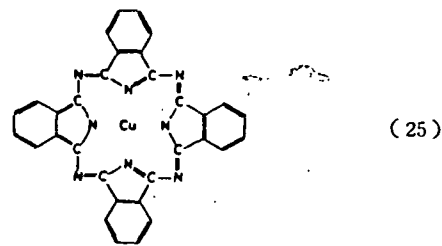
最もよい結果を与えた<sup>100)</sup>。Me sq.(23·a) およびジェチルヒドロキシ sq.(23·c) の性能が OH sq.(23·b) より低いのは結晶性の増大が一因のような。

TCNQ/シアニン色素系(式24)では0.02%の変換



効率が得られた<sup>100)</sup>。

フタロシアニン系では銅フタロシアニン(式25)が



知られており *p*-ベンゾキノンの添加により著しい光電流増加がみられた<sup>107)</sup>(図4)。またこれをポリマー(PVKまたはポリ酢酸ビニル)マトリックス中に分散させた系で6%以上の変換効率が報告されている<sup>108)</sup>。

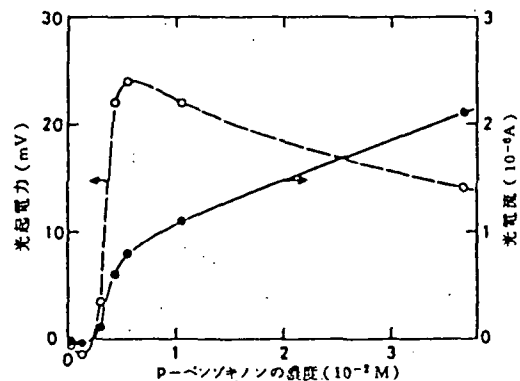


Fig. 4 Effects of benzoquinone on the photovoltage and photocurrent for phthalocyanine solar cells.

6.3. 記憶高分子 記憶高分子は, 有機合成における"鋳型反応"の概念を高分子系に適用したもので<sup>109)</sup>、その合成の模式図を図5に示す<sup>109)</sup>。ポリマー上には鋳型Tの記憶が残される。

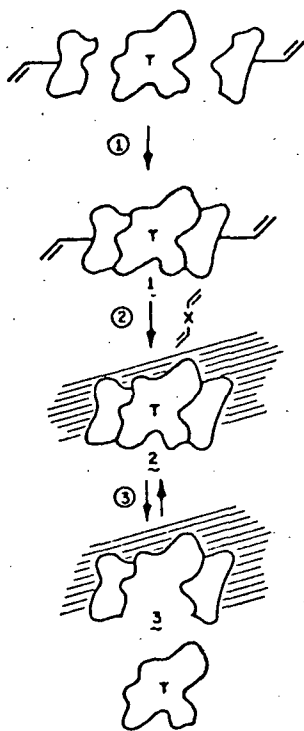
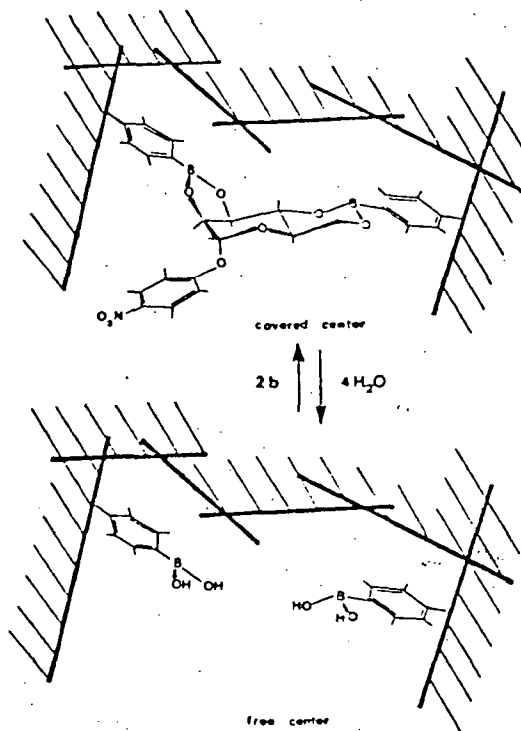
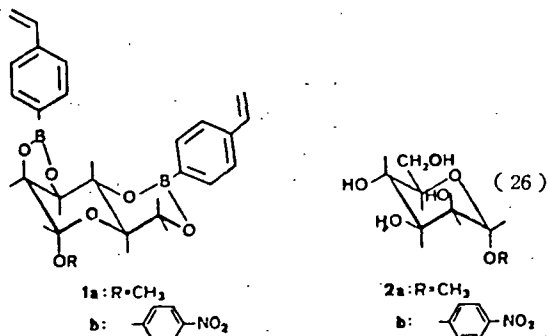


Fig. 5 Models for template polymer synthesis.

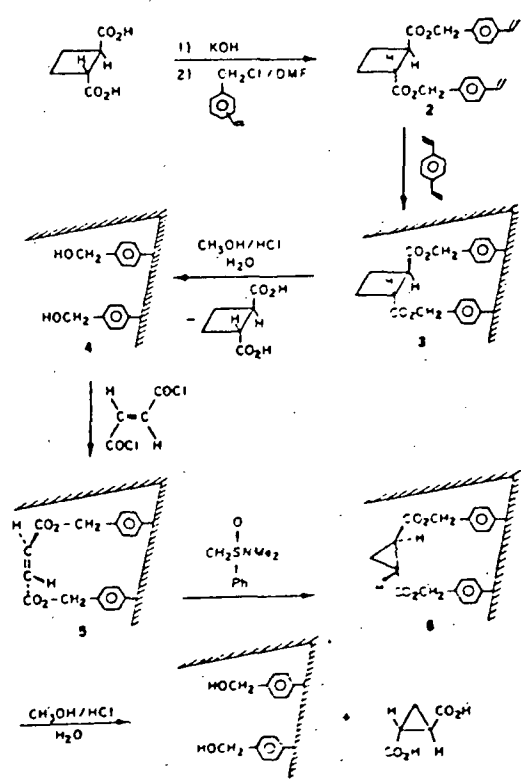
近年高分子の不溶化過程を利用した記憶高分子合成が行われた<sup>111)</sup>。各種金属イオンの存在下で橋かけたポリ(4-ビニルピリジン)は鑄型に用いた金属イオンを選択吸着し、特に $\text{Cu}^{2+}$ の選択性が強いことが示された<sup>112)</sup>。

鑄型に有機分子を採用したのはWulffら<sup>113,114)</sup>で、ホウ素/ジオール錯体を利用してジビニル化合物を合成した<sup>115,116)</sup>。これを不溶化後加水分解するとホウ酸基二個をもったホールが生成し、鑄型に用いたD-マンノピラノシドと容易に錯体を形成する(式26, 27)。

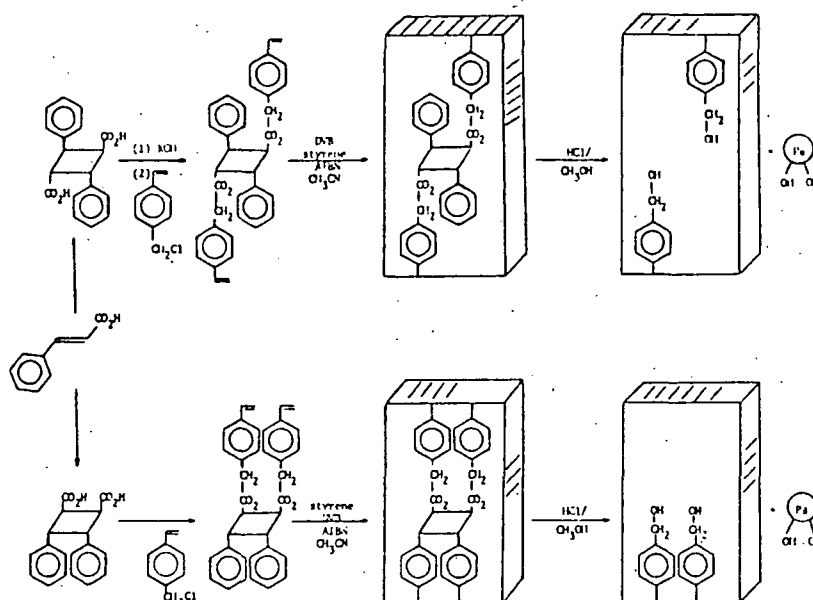
Sheaら<sup>110,117)</sup>はベンジルアルコール側鎖を官能基とした(式28)。この結果は樹脂内に孤立したベンジルアルコール側鎖がないことを示した。



(27)



(28)



(29)

$\alpha$ , および  $\beta$ -トルキシ酸から合成したジビニル化合物の重合で得たレジンの加水分解物も樹型のトルキシ酸に対する記憶を示した<sup>119)</sup>(式 29)。

6.4. ケミカルホールバーニング用材料 IBMでは、ポルフィリンやテトラジンなどの互変異性に基づくケミカルホールバーニング現象を用いた波長多重化による高密度光メモリーの基礎研究を行っている<sup>119-122)</sup>。記録密度は  $10^{11}$  ビット/cm<sup>2</sup> まで可能と考えられている。

(昭和56年2月26日受理)

### 文 献

- 1) 立花太郎, 小林謙二, 舛林成和他著「液晶」, 共立出版(1972)
- 2) G. W. Gray, "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals" Academic Press (1962)
- 3) P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals" Clarendon Press (1974)
- 4) G. H. Brown Ed., "Advances in Liquid Crystals" Vol. 1 (1975), Vol. 2 (1976), Vol. 3 (1978), Vol. 4 (1979), Academic Press
- 5) 森 慎良, CMC R & D レポート, No. 13, "機能性色素の化学" p. 243
- 6) T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, M. Wada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 39, 39 (1977)
- 7) G. W. Gray, *Chimica*, 34, No. 2, 47 (1980)
- 8) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*, 9, 471 (1977)
- 9) J. C. Dubois, *Ann. Phys. (Paris)*, 3, 131 (1978)
- 10) 祖徠道夫, 化学, 35, 526 (1980)
- 11) P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 48 (1975)
- 12) 仲矢忠雄, 化学, 35, 945 (1980)
- 13) J. Economy, R. S. Storm, V. L. Matkovich, S. G. Cottis, B. E. Nowak, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 207 (1976)
- 14) P. W. Morgan, *Macromolecules*, 10, 1381 (1977)
- 15) S. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaeffgen, L. W. Gulrich, *ibid.*, 10, 1390 (1977)
- 16) T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, *ibid.*, 10, 1396 (1977)
- 17) H. Finkelmann, D. Naegele, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.*, 180, 803 (1979)
- 18) 野口宏道, 学振第142委員会第8回合同研究会資料(1977. 7)
- 19) 小原陸生, 角本 進, 正司雅美, 青山隆至, *National Tech. Report.*, 25, 1248 (1979)
- 20) M. M. Nicholson, R. V. Galiardi, *SID 78 DIGEST*, 24
- 21) 日特開 昭 53-77494 (1978)
- 22) 日特開 昭 54-8183 (1979)
- 23) P. Pfluger, H. U. Künzi, H. J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 771 (1979)
- 24) F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, S. R. Kramer, J. Q. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 483 (1980)
- 25) F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, V. V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 422 (1980)
- 26) J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Sciden, *Phys. Rev.*, B 19, 730 (1979)
- 27) 中村孝一, 化学と工業, 33, 123 (1980)

- 28) 東原宏和, 化学と工業, 30, 665 (1977)
- 29) 城田靖彦, 工業材料, 26 (4), 108 (1978)
- 30) K. Okamoto, M. Yamada, A. Itaya, T. Kimura, S. Kusabayashi, *Macromolecules*, 9, 645 (1976)
- 31) D. M. Chang, S. Gromelski, R. Rupp, J. E. Mulvaney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 571 (1977)
- 32) S. R. Turner, C. Auclair, *Macromolecules*, 9, 868 (1976)
- 33) 飯沼, 城田, 三川, 第27回高分子年次大会 (1978)
- 34) 平島恒亮, CMC R & D レポート, No. 13, "機能性色素の化学" p. 367
- 35) Z. G. Gardlund, *Polym. Lett.*, 6, 57 (1968)
- 36) 大野, 日化, 1972, 295, 1370
- 37) 大野, 日化, 1973, 1644
- 38) 三川 礼, 化学と工業, 33, 101 (1980)
- 39) 斎藤省吾, 電子工業月報, 20 (12), 39 (1978)
- 40) 村山直広, 小原 宏, 勢川雅弘, 電子材料, 14 (3), 111 (1975)
- 41) 鈴木周一, 海外高分子研究, No. 11, p. 31 (1980)
- 42) J. C. Harrison, *Microelectronics & Reliability*, 16, 233 (1977)
- 43) 鈴木 宏, 松田洋一, 紫藤延彦, 若島喜昭, 電子材料, 13 (11), 63 (1974)
- 44) Y. K. Lee, Am. Chem. Soc., Las Vegas Meeting (1980)
- 45) A. Saike, Y. Miyadera, S. Harada, K. Mukai, *ibid.*
- 46) G. Samuelson, *ibid.*
- 47) A. M. Wilson, S. M. Davis, D. Laks, *ibid.*
- 48) 日特開 昭 48-35778 (1973)
- 49) 日特開 昭 50-134766 (1975)
- 50) 日特開 昭 52-10078 (1977)
- 51) 日特開 昭 52-33479 (1977)
- 52) 日特開 昭 52-46786 (1977)
- 53) E. Reichmanis, C. W. Wilkins, Jr., Am. Chem. Soc., Las Vegas Meeting (1980)
- 54) F. J. Purcell, E. Russavage, E. Reichmanis, C. W. Wilkins, Jr., *ibid.*
- 55) 津田, 中村, 第16回半導体集積回路シンポジウム (1979)
- 56) E. Gipstein, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1105 (1976)
- 57) Y. Hatano et al., *ACS Organic Coating and Plastics Chemistry*, 35, 281 (1975)
- 58) E. D. Roberts, *Appl. Polymer Symp.*, 23, 87 (1974)
- 59) J. H. Lai, S. Shrawagi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 22, 53 (1978)
- 60) J. H. Lai, L. T. Shepherd, R. Ukner, C. Griep, *Polymer Eng. Sci.*, 17, 402 (1977)
- 61) H. Hiraoka, E. Gipstein, J. Bargon, L. W. Welsh, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.*, 22, 3397 (1978)
- 62) 島田潤一, 電子材料, 18 (10), 28 (1979)
- 63) E. D. Roberts, Am. Chem. Soc., Las Vegas Meeting (1980)
- 64) J. N. Helbert, C. F. Cook, Jr., E. H. Poindexter, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 158 (1977)
- 65) M. Kakuchi, S. Sugawara, K. Murase, K. Matsuyama, *ibid.*, 124, 1648 (1977)
- 66) S. Matsuda, S. Tsuchiya, M. Honda, K. Hasegawa, G. Nagamatsu, T. Asano, *Polymer Eng. Sci.*, 17, 410 (1977)
- 67) M. J. Bowden et al., *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1722 (1973)
- 68) M. J. Bowden, *ibid.*, 121, 1620 (1974)
- 69) R. J. Himics, M. Kaplan, N. V. Desai, E. S. Poliniak, *Polymer Eng. Sci.*, 17, 406 (1977)
- 70) A. W. Levine, M. Kaplan, E. S. Poliniak, *ibid.*, 14, 518 (1974)
- 71) A. W. Levine, M. Kaplan, J. Fech, Jr., *J. Polymer Sci.*, A-1, 311 (1973)
- 72) J. N. Herbert, C. F. Cook, Jr., C. Yu. Cheh, C. U. Pittman, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 694 (1979)
- 73) T. Hirai, Y. Hatano, S. Nonogaki, *ibid.*, 118, 669 (1971)
- 74) L. F. Thompson, E. D. Feit, R. D. Heidenreich, *Polymer Eng. Sci.*, 14, 529 (1974)
- 75) L. F. Thompson, L. E. Stillwagon, E. M. Doerries, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 938 (1978)
- 76) J. L. Bartelt, E. D. Feit, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 541 (1975)
- 77) 三浦 明, 電子材料, 18 (10), 35 (1979)
- 78) L. F. Thompson, E. D. Feit, M. J. Bowden et al., *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1500 (1974)
- 79) I. Haller, R. Feder, M. Hatzakis, E. Spiller, *ibid.*, 126, 154 (1979)
- 80) M. Kakuchi, S. Sugawara, K. Murase, *ibid.*, 124, 1648 (1977)
- 81) S. Imamura, S. Sugawara, K. Murase, *ibid.*, 124, 1139 (1977)
- 82) G. N. Taylor, G. A. Coquin, S. Somekh, *Polymer Eng. Sci.*, 17, 420 (1977)
- 83) E. M. Engler, Y. Tomkiewicz, J. D. Kuptsis, R. G. Schad, V. V. Patel, Am. Chem. Soc., Las Vegas Meeting (1980)
- 84) F. B. Kaufman, A. H. Schroeder, E. M. Engler, V. V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 422 (1980)
- 85) F. B. Kaufman, P. C. Hofer, S. R. Kramer, Am. Chem. Soc., Las Vegas Meeting (1980)
- 86) D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes, A. P. Fisher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 177
- 87) R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5519, 5521 (1977)

- 88) R. C. Wheland, *ibid.*, 98, 3926 (1976)  
89) M. A. Abkowitz, A. J. Epstein, C. H. Griffiths, J. S. Miller, M. L. Slade, *ibid.*, 99, 5304 (1977)  
90) 城田靖彦, 工業材料, 26 (4), 108 (1978)  
91) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed.*, 12, 11 (1974)  
92) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 578  
93) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger et al., *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977)  
94) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa et al., *J. Chem. Phys.*, 69, 5098 (1978)  
95) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1013 (1978)  
96) D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette et al., *J. Chem. Phys.*, 71, 1506 (1979)  
97) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 854  
98) *Chem. & Eng. News*, March 31, 1980  
99) J. F. Rabolt et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 347  
100) R. R. Chance et al., *ibid.*, 1980, 348  
101) 蒲頭健吉, 萩原信衛, 化学と工業, 32, 229 (1979)  
102) 小長井 誠, 高橋 清, 電子材料, 19 (8), 95 (1980)  
103) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogrym, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 32, 495 (1978)  
104) D. L. Morel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 50, 127 (1979)  
105) 水谷文雄, 入山啓治, 吉浦昌彦, 白木 勝 他, 纖維高分子材料研究所研究発表会資料 p. 81 (1980)  
106) V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.*, 22, 353 (1978)  
107) 南 信次, 佐々木寛治, 纖維高分子材料研究所研究発表会資料 p. 86 (1980)  
108) R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, 71, 1211 (1979)  
109) 新海征治, 國武豊喜, 化学, 36, 76 (1981)  
110) K. J. Shea, E. A. Thompson, S. D. Pandey, P. S. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3149 (1980)  
111) W. E. Meyers, G. P. Royer, *ibid.*, 99, 6141 (1977)  
112) H. Nishida, J. Deguchi, E. Tsuchida, *Chem. Lett.*, 1976, 169  
113) G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.*, 84, 364 (1972)  
114) G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4329  
115) G. Wulff, A. Sarhan, J. Gimpel, E. Lohmar, *Chem. Ber.*, 107, 3364 (1974)  
116) G. Wulff, W. Vesper, R. G. Einsler, A. Sarhan, *Makromol. Chem.*, 178, 2817 (1977)  
117) K. J. Shea, E. A. Thompson, *J. Org. Chem.*, 43, 4253 (1980)  
118) J. Damen, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3265 (1980)  
119) *Laser Focus*, Sept, p. 30 (1978)  
120) S. Völker, R. M. Macfarlane, *IBM J. Res. Develop.* 23, 547 (1979)  
121) S. Völker, R. M. Macfarlane, A. Z. Genack, H. P. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.*, 67, 1759 (1977)  
122) S. A. Brawer, M. J. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 31 (1979)