

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 化学液相成長法による多様な芳香族ポリアゾメチン薄膜の階層的形態制御  
および物性に関する研究  
(Hierarchical Morphology Control and Characterization of Aromatic  
Poly(azomethine) Thin Films Prepared by Chemical Liquid Deposition)

熊本大学大学院自然科学研究科 複合新領域科学 専攻 複合ナノ創成科学 講座  
( 主任指導 國武 雅司 教授 )

論文提出者 樋口 倫太郎  
( by Rintaro Higuchi )

主論文要旨

近年、有機発光ダイオードや有機太陽電池をはじめとした高分子エレクトロニクス  
の材料として、 $\pi$ 共役ポリマーが広く用いられるようになってきた。 $\pi$ 共役ポリマー  
のひとつであるポリアゾメチンは、高い熱安定性と機械強度を持ち併せた優れた  
有機電子材料としての展開が期待されている。しかしながら、可溶性の置換基を  
導入していない"pristine"なポリアゾメチンについては、一般的な溶媒に対  
して不溶不融であるために、いかにしてナノ～マイクロスケールの構造を制  
御するかが課題となっている。本研究では、芳香族ポリアゾメチンの新規薄  
膜形成法の一つとして、固液界面での"on site" 重合による薄膜形成 (化学  
液相成長 ; CLD) を提案する。ここでは重合反応として可逆的な芳香族 Schiff  
base 形成反応を用いた。液相の反応平衡と基板表面における吸着平衡を同時  
に制御することで、室温、水溶液という穏やかな条件下でポリアゾメチン薄  
膜を基板上に選択的かつ自発的に形成させることに成功した。この Schiff base  
形成反応は 1 級の芳香族アミンおよびアルデヒド間の反応であり、水に溶解  
する化学種であれば、多様なモノマーを用いることができる。この多様性を  
利用し、 $\pi$ 共役ポリマーであるポリアゾメチン薄膜の高次構造制御と電子特  
性制御、および光起電力特性について調べたのでこれらについて報告する。

第 1 章は緒言として、 $\pi$ 共役ポリマーのバンド構造や薄膜作製法などの研究背景  
および CLD の具体的なメカニズムについて述べた。

第 2 章では、Au(111)基板上におけるコロネン・ヨウ素共吸着系の走査型トン  
ネル顕微鏡 (STM) 観察の結果について述べた。多環芳香族有機分子であるコロ  
ネンは、Au(111)基板表面において、基板電位に依存した配列構造が得られる  
ことが明らかになった。疎水的な基板表面での  $\pi$ 共役分子の吸着挙動を理  
解することで、CLD の足がかりとなる  $\pi$ 共役有機分子の吸着と濃縮に関  
する知見を得ることができた。

第 3 章では、CLD により種々の固体基板上に得られた芳香族ポリアゾメチ  
ン薄膜につい

て述べた。主にグラファイト基板 (HOPG) を利用し、モノマーの組み合わせを変えることで、多様なスペクトルと高次構造を持つ薄膜を得ることができた。また、薄膜の成長 (水溶液中への浸漬時間) に伴い、UV-Vis スペクトルや薄膜表面の形態が連続的に変化することを明らかにした。

第 4 章では、ヒドロキシル置換されたジアルデヒドを用いることで、基板から垂直方向に成長した特長的なナノウォール構造が得られたので、これについて述べた。経時的に作製したサンプルの UV-Vis スペクトルは吸光度の増大に加え、 $\pi$ 共役系の発達に由来するレッドシフトが観察された。薄膜を真上から観察した FE-SEM 像では、1  $\mu\text{m}$  程度の直線的な構造体が基板全体を均一に覆っている様子が観察された。さらに 45° の斜像では、基板面から垂直方向に板状構造体 (ナノウォール) が成長していることが明らかとなった。

第 5 章では、CLD により作製したポリアゾメチン薄膜を利用した有機薄膜太陽電池の作製とセルの J-V 特性について述べた。いくつかの芳香族ビルディングブロックの組み合わせから得られたポリアゾメチン薄膜について、p 型層として有機薄膜太陽電池に組み込むことにより光起電力を確認できた。また、アクションスペクトルと UV-vis スペクトルの一致、および、光電変換効率 (ca. 0.01 %) より、化学液相成長法により得られた  $\pi$ 共役型のポリアゾメチン薄膜が有機半導体として機能することを明らかにした。

第 6 章では、総括として本研究による成果を要約し、高分子材料分野における波及と貢献についてまとめた。