

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	坂田 俊樹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
Nanostructures and optical properties of semiconducting polymer films: novel solution processes and multidimensional analyses (導電性高分子薄膜のナノ構造と光機能性：新規塗布法と多次元解析の開発)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	齋藤 健一 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	灰野 岳晴	
〔論文審査の要旨〕			
<p>導電性高分子は、主鎖に<math>\pi</math>共役構造を持ち、電気伝導性を有する高分子である。導電性高分子薄膜の光・電子物性には、高分子のナノ構造（主鎖の配向、高分子鎖の凝集等）が重要である。特に、電荷輸送特性ならびに光吸収・発光の異方性の発現により、多くの機能向上がもたらされる。</p> <p>本研究では、導電性高分子薄膜のナノ構造と光機能性の解明を目的とし、新規塗布法と多次元での構造解析法を開発を行った。具体的には、(1) 塗布型薄膜太陽電池の作製、その性能と高分子ナノ構造の相関、(2) Brush-printing 法による導電性高分子配向膜の作製と多次元解析法の開発、(3) 多次元分光法による凝集体の観測と解析法の開発、(4) セルロースのテンプレート効果を用いた配向膜の作製と配向メカニズムの解明、である。</p>			
<p>1. 塗布型薄膜太陽電池の作製、その性能と高分子膜ナノ構造の相関</p> <p>導電性高分子 (PEDOT:PSS) と Si ウエハから成る太陽電池は、PEDOT:PSS 溶液に極性分子を少量添加することによる電流電圧特性の向上、光電変換効率の向上が報告されている。しかし、これまでの研究では添加分子の種類が少なく、太陽電池の性能向上のメカニズムがよくわかっていない。本研究では、6 種の異なる極性分子を添加し、それぞれの太陽電池性能と高分子の膜構造との相関を調査した。その結果、双極子モーメントが 3D 以上の極性分子の添加により、光電変換効率が最大で約 1.7 倍向上することが確認された (4.7 → 7.8%)。その主な理由として、PEDOT 分子の face-on 構造の増加による電流密度の増大と電気抵抗の減少が明らかとなった。</p>			
<p>2. Brush-printing 法による導電性高分子配向膜の作製と多次元解析法の開発</p> <p>導電性高分子の配向膜作製法として、Brush-printing 法がある (導電性高分子の溶液を筆で塗布することにより、配向膜が得られる)。しかし 2 例の報告しかなく、その配向メカニズムがよくわかっていない。また、この手法による発光性の導電性高分子膜作製の報告もない。本研究では、有機 EL 用導電性高分子 (F8BT) の配向膜を brush-printing 法で作製した。配向度と膜厚の同一視野マッピング測定 (30.30 <math>\mu\text{m}^2</math>, 900 pixels) により、両者の相関</p>			

を詳細に検討した。その結果, (1) 統計的解析手法の開発, (2) 塗布方向への高分子主鎖の配向, (3) 膜厚 100 nm 未満にて高い配向 (配向度 0.74), が示された。その他, 液膜に生じるせん断応力と毛管流による高分子の引き延ばしが配向に大きな影響を与えることも明らかとなった。

### 3. 多次元分光法による凝集体の観測と解析法の開発

高分子の凝集は, 薄膜の物性に大きな変化をもたらす。しかし, 凝集体と非凝集体を分離し, それぞれの配向メカニズムを分離し研究することが困難である。本研究では, **Brush-printing** 法で製膜した配向膜を用い, 凝集体と **polymer chain** をスペクトル上で分離し, それぞれの配向の 3D マッピング像を作製した。その結果, (1) **polymer chain** が筆の掃引方向と平行に配向, (2) 凝集体は筆の掃引方向に対して垂直方向に配向, (3) 垂直配向のメカニズムは膜厚の高低差による溶液のフロー, 厚膜化によるせん断応力低下と結論された。

### 4. セルロースのテンプレート効果を用いた配向膜の作製と配向メカニズムの解明

当研究室での先行研究により, 一軸塗布したセルロース膜をテンプレートに用いると, 導電性高分子の配向膜が簡便に作製できる手法 (**SOFT** 法) が報告されている。しかし, テンプレート効果による配向の詳細なメカニズムが不明であった。本研究では, セルロース膜と高分子膜間の界面に着目し, セルローステンプレートの配向メカニズムを研究した。具体的には, テンプレート効果の静的構造と動的構造の解明を行った。静的構造では, 膜厚を細かく変え配向を調べた。動的構造では, *in situ* 測定による高分子の配向ダイナミクスを観測した。その結果, (1) 配向には, セルロースと導電性高分子の直接接触が不可欠, (2) 配向のテンプレート効果には閾値が存在 (30 nm 以下の膜厚では高配向であるが, それ以上の膜厚ではテンプレート効果が現れず配向しない), (3) 厚い膜厚でのテンプレート効果の時間的遅れ, その後の減衰・消滅が, 解明された。

### 5. 結論

導電性高分子薄膜のナノ構造と光機能性の解明を目的とし, 新規塗布法と多次元解析法を開発した。その結果, (1) 極性分子の添加による高分子薄膜のナノ構造と太陽電池性能の相関, (2) **brush-printing** による高分子配向膜の作製および配向度の統計的解析法の開発, (3) 高分子凝集体と **polymer chain** の分離を行う多次元解析法の開発, (4) **SOFT** 法における静的テンプレート効果と動的テンプレート効果の解明を行った。

これらの成果は, アメリカ化学会の学術誌において, 第一著者として 3 報の論文として出版された。その他, 参考論文としてアメリカ化学の学術誌において 2 報の論文が出版された。それ以外に, 一報, 投稿準備中である。

以上, 審査の結果, 本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Performance of Si/PEDOT:PSS Solar Cell Controlled by Dipole Moment of Additives.  
T. Sakata, N. Ikeda, T. Koganezawa, D. Kajiya, K. Saitow  
*J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 20130-20135. (Front Cover)
  
- (2) Brush Printing Creates Polarized Green Fluorescence: 3D Orientation Mapping and Stochastic Analysis of Conductive Polymer Films.  
T. Sakata, D. Kajiya, K. Saitow  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 46598-46608. (Front Cover)
  
- (3) 4D Microspectroscopy Explores Orientation and Aggregation in  $\pi$ -Conjugated Polymer Films Prepared by Brush Printing.  
T. Sakata, K. Saitow  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*, 653-660. (Front Cover)

参考論文

- (1) Designing Efficient Quantum Dots and LEDs by Quantifying Ligand Effects.  
T. Ono, Y. Xu, T. Sakata, K. Saitow  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 1373-1388.
  
- (2) Cellulose-Templated Stable Foldable Oriented Films with Polarized RGB Luminescence.  
M. Takamatsu, T. Sakata, D. Kajiya, K. Saitow  
*Chem. Mater.*, **2022**, *34*, 1052-1064. (Front Cover)
  
- (3) Cellulose-Template Effect on  $\pi$ -Conjugated Polymer Orientation: Interface Explored by in-situ Time-Resolved Spectroscopy.  
T. Sakata, K. Saitow  
in preparation.