

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | サイズに依存した物性を示す共役系高分子ナノ構造体の作製に関する研究   |
| Author(s)    | 黒川, 尚徳  |
| Citation     |   |
| Issue Date   |   |
| Text Version | none  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/11094/44259">http://hdl.handle.net/11094/44259</a> |
| DOI          |   |
| rights       |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | 黒川尚徳  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学)  |
| 学位記番号      | 第 17814 号   |
| 学位授与年月日    | 平成 15 年 3 月 25 日  |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科応用物理学専攻                                      |
| 学位論文名      | サイズに依存した物性を示す共役系高分子ナノ構造体の作製に関する研究                                     |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 増原 宏<br><br>(副査)<br>教授 岩崎 裕 教授 菅原 康弘 助教授 小西 毅<br>助教授 齋藤 誠慈 |

### 論文内容の要旨

本論文は、共役系高分子ナノ構造体の作製技術の開発とサイズに依存した物性の探索および発現機構の解明に関する研究をまとめたものである。以下に各章の要旨を記す。

第 1 章では、これまでに報告されているナノ構造体作製技術、ナノ計測技術、ナノ構造体における物性・機能のサイズ効果に関する研究例を中心に紹介し、その上で本研究の意義、目的、新規性について述べた。

第 2 章では、共役系高分子の基本的性質と本研究で用いたポリチオフェン誘導体の特徴について説明した。次に本研究で用いた実験装置とその測定原理について述べた。

第 3 章では、ポリチオフェン誘導体薄膜の分光特性とコンフォメーションとの関係を調べた結果について述べた。スピコート法、キャスト法によって作製したポリチオフェン誘導体薄膜の分光特性とその温度依存性を測定し、これまでに報告されているポリチオフェン誘導体やその他の共役系高分子の結果と比較することで、ポリチオフェン誘導体の固体中における分光特性と高分子鎖のコンフォメーションとの関係について考察した。

第 4 章では、スピコート法により自発的に形成された薄膜上の構造体に着目し、大きさや形状、その分光特性、内部の分子コンフォメーションとの関係を近接場顕微蛍光分光システムを用いて調べた結果について述べた。分子レベルの構造の違いが薄膜のマクロな表面形状に反映されることを明らかにした。

第 5 章では、ポリチオフェン誘導体薄膜表面における蛍光特性を制御したナノ構造体形成について述べた。近接場励起により局所的に蛍光スペクトル変化を伴ったナノメートル表面隆起を誘起できることを見出し、光熱的に誘起されたコンフォメーション変化に起因することを明らかにした。

第 6 章では、サイズを制御したナノ粒子の作製とサイズに依存した物性の探索を行った結果について述べた。再沈法によりナノ粒子のサイズ制御が可能であることを示した。さらに、作製したナノ粒子はサイズに依存した分光特性とサーモクロミズを示すことを見出した。ナノ粒子表面付近に存在する分子は主鎖に捻れや折れ曲がりも多く持ちかつ分子同士の束縛の弱いコンフォメーションをとっており、その表層分子の割合が粒径とともに変化するためと考察した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、共役系高分子ナノ構造体研究の展望と工業応用の可能性について考察した。

### 論文審査の結果の要旨

ナノメートルサイズに加工された材料はバルクとは異なった特有の物性を発現し新規材料としての可能性を有することから、加工技術の開発および物性評価に関する研究が広く行われている。本研究では有機半導体材料の一種である P3DDUT を試料とし、ナノ構造体作製手法の開発を行うとともに、ナノ構造体が発現する特有の物性をそのサイズや形状、分子レベルの構造と併せて解析することで発現機構の解明を行っている。以下に本研究の成果を要約する。

- (1) これまでの近接場光学顕微鏡 (NSOM) を用いた研究では微小領域における分光特性のみが測定・考察されている。本研究では表面形状と分光特性の同時測定が NSOM の利点であると位置付け、微小領域の分光特性を表面形状の関数として測定・解析することで、分子レベルの構造の違いが薄膜の表面形状に反映されることを見出している。
- (2) 近接場光照射により局所的に蛍光スペクトル変化を伴ったナノメートル表面隆起を誘起できることを見出し、スペクトル解析から光熱的に誘起された分子のコンフォメーション変化に起因することを明らかにしている。さらにこの表面隆起はコンフォメーション変化した分子の増加に対して非線形に応答し、それら分子の密度がある一定のしきい値を越えたときのみ表面隆起に至る現象であることを明らかにしている。
- (3) 分子レベルの構造変化がナノメートルオーダーの表面形状変化を誘起することを明らかにし、この現象を利用したナノ構造体形成に成功している。分子レベルの構造変化は光化学反応や電気化学反応でも誘起することができ、今後様々な機能を付加した有機ナノ構造体作製への展開が期待できる。
- (4) 再沈法によりサイズを制御した P3DDUT ナノ粒子の作製に成功している。さらに、分光特性のサイズ依存性や熱相転移温度の低下など、バルク薄膜では見られなかったナノ粒子特有の現象を見出している。またスペクトル解析から、ナノ粒子では表面張力により主鎖に捻れや折れ曲がりも多く持ちかつ分子同士の束縛の弱い特異なコンフォメーションをとった分子が存在しており、この表面分子がナノ粒子特有の物性を発現する要因であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は共役系高分子ナノ構造体の基礎的性質について有益な知見を得ている。本論文で得られた成果は応用物理学、特に有機ナノ材料科学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。