

機能材料開発を指向した高分子界面物性の解析

檜山, 威風

<https://hdl.handle.net/2324/1500802>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 榎山 威風

論 文 名 : 機能材料開発を指向した高分子界面物性の解析

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、機能材料開発を指向した高分子界面物性の解析についてまとめた論文である。

第1章では、本研究の背景および目的を述べた。高分子の表面および界面は、内部（バルク）とは異なる熱的および力学的性質を有する。局所領域における分子鎖の凝集状態および熱運動性は、材料の機能特性を決定する因子であることから、これらに関する基礎的知見を得ることは、機能材料開発において極めて重要である。また、近年、急速に進められている種々のデバイスの微細化に伴い、上述の材料特性をナノスケールにおいて理解する要求が高まっている。以上の背景を鑑み、本論文では、自動車の主要構成材料の一つである高分子に着目し、ナノ領域における界面の物性解析手法の確立ならびに当該手法を用いた種々の界面現象の解明を目的とした。

第2章では、原子間力顕微鏡の力変位測定を応用した高分子界面におけるナノスケールでの接着強度評価法を提案し、ナノ接着力の発現機構およびその制御因子を明らかにした。バルクのガラス転移温度(T_g^b)以下の温度で熱処理した場合、接着初期過程におけるナノ接着強度は凝着力が支配的であった。その後は界面分子鎖がセグメントスケールで拡散するため、ナノ接着強度は時間経過に伴い増大、最終的には一定値となった。 T_g^b 以上の温度の場合、ナノ接着強度は温度上昇に伴って減少し、Williams-Landel-Ferry (WLF)型の温度依存性で再現できることがわかった。以上の結果から、接着力は界面を引き離す際の分子鎖間摩擦が支配していると結論した。

第3章では、蛍光寿命測定および蛍光異方性に着目した蛍光偏光解消測定に基づき、高分子の分子鎖熱運動性、特に水環境下における分子鎖ダイナミクスを解析した。水環境下で機能する蛍光色素クマリンを導入したポリメタクリル酸メチル(PMMA-C)を精密重合法に基づき新規化合物として調製した。スピコート法およびラングミュアプロジェクト(LB)法に基づき、PMMA-Cを用い膜全体ないしは基板に対し垂直方向に部分的に蛍光標識した高分子薄膜を調製した。蛍光偏光解消測定の結果、比較的薄い膜厚 10, 30 nm の膜においては、蛍光異方性の減衰に伴う緩和が観測された一方、100 nm 以上の膜ではほとんど減衰せず緩和挙動が観測されなかった。これは膜の薄化に伴い、分子鎖熱運動性の活性化した表面領域の割合が相対的に増加するためと推察された。膜厚 10 nm の膜に高分子膜を積層したところ、異方性の減衰は観測されず、ガラス状態の積層膜により分子運動性が抑制されたことを確認した。水中での蛍光偏光解消測定より、膜厚 10, 30 nm の膜の異方性の減衰の差が、大気中の測定時よりも小さくなった。分子運動性は基板からの影響も受けて抑制されるが、膜厚 30 nm の膜においては基板により抑制される成分の割合以上に、膨潤により分子運動性

が活性化される成分の割合が増えたためと考えられる。LB 法に基づき未標識の PMMA 膜上に積層した PMMA-C 超薄膜の異方性は、大気中と水中における緩和時間の差異が大きくなった。これは基板界面による抑制の効果が低減し、水による膨潤の影響をより大きく受けやすくなったためと結論した。

第 4 章では、デバイス内部に多くの異種相界面を有するバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (OTSC) に着目し、埋もれた界面における構造・物性を解析する手法の確立、およびそれらのデバイス特性との相関について検討した。走査フォース顕微鏡観察の結果、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)およびフェニル C61 酪酸メチルエステル(PCBM)で構成される OTSC の活性層内部は、相分離構造を形成し、そのドメインサイズは活性層の薄化に伴い減少、また均一化することを明らかにした。ドメインサイズは 30 nm 程度のときにもっとも均一となり、その電流電圧特性は最大となることを見出した。すなわち、バルクヘテロ接合型 OTSC の活性層における内部相分離構造が特性値を支配することを明らかにした。さらに、ドメインサイズが小さくなると、励起子の生成およびキャリアへの分離が効率的に起こるため特性値は向上すると結論した。原子間力顕微鏡のカンチレバーを適用し極微小サイズで単一の(P3HT/PCBM)界面(pn 接合界面)を有するナノサイズ OTSC を作製したところ、その短絡電流密度はバルクヘテロ接合型 OTSC のそれよりも大きく向上した。これはナノサイズの pn 接合界面がただ一つのみ存在することにより、OTSC 内部で電場方向が決定し、励起子が消滅する割合が減少したためと結論した。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までを総括し、今後の展望について述べた。