

# 応用化学第四講座(高分子化学)

## プロセス工学専攻プロセス解析工学講座



研究室紹介

城田 靖彦\*

### 1. はじめに

本講座は、学部は応用化学科、大学院は、独立専攻であるプロセス工学専攻に所属しております。学部と大学院で講座内容の看板が違っていますが、両方の立場から広い視野に立って、高分子化学、有機材料化学の教育と研究を行っています。

近年、オプトエレクトロニクス的发展にともなって、光・電子機能を有する優れた材料が求められております。機能性有機材料は、新しい可能性を秘めた材料として期待されております。先端技術において機能性材料の果たす役割は大きく、その研究はますます重要になっています。材料科学は、従来の専門領域のわくを越えた境界領域の色彩の強い研究分野であり、総合科学としての視点が重要となります。

本講座では、「新規な光・電子機能性有機物質の分子設計・合成、反応、物性および機能材料への応用」に関する研究を行っています。新物質の創出に力点を置き、反応と物性の両面から機能を追求して材料への応用をはかるとともに、純粋科学の立場から基礎研究を行っています。電荷移動現象が関与するテーマを中心に、合成、固体物性、溶液および固相反応に関する幅広い研究を行い、異なった分野を総合的に、また、相互に関連させて研究を行っていることが一つの特徴であると云えます。以下に、当研究室の主要な研究テーマについて説明させていただきます。

\*Yasuhiko SHIROTA

1940年2月21日生  
昭和43年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了  
現在、大阪大学工学部応用化学科・プロセス工学専攻、教授、工学博士、光化学・高分子化学・有機固体化学  
TEL 06-877-5111(内線4266)



### 2. 研究テーマ

#### 1. アモルファス分子材料の創出

近年、アモルファス物質は、新しい機能性材料として注目されています。有機アモルファス材料としては高分子が知られていますが、低分子系有機アモルファス材料についてはこれまで注目されず、ほとんど知られていませんでした。これは、低分子系有機物質が一般に固相では結晶として存在する性質が強いためです。

われわれは、光・電子機能性アモルファス分子材料の創出を目指して、低分子物質でありながら高分子と同様なガラス転移現象を有する新規な有機材料となることを期待される物質群の合成、分子構造とガラス形成能との相関の解明、アモルファス分子材料の分子設計指針の確立、ガラス状態固有の物性の解明、物性および機能の動的制御とデバイスへの応用等に関する研究を行っています。

これまでに、**starburst**分子と名付けた一連の新規な $\pi$ 電子系化合物を設計・合成し、これらが室温以上で安定なガラス状態を容易に形成することを見いだしています。これらのなかには、低分子物質でありながら、ポリカーボネートのガラス転移温度( $T_g=150^\circ\text{C}$ )を上まわる高い $T_g$ を有する物質もいくつか見いだしています。また、これらの物質の中に、ガラス形成能以外に、熱履歴によっていくつかの異なる結晶形態を有する特異なポリモルフィズムの現象を見いだしています。

#### 2. 電子伝導性有機物質の合成と物性

##### (1) 低分子系導電性物質の合成、構造および物性

導電性有機物質は、低次元性に基づく特異な電子的挙動に興味もたれ、また、新しい有機

超伝導体の開発の観点から活発な研究がなされています。われわれは、新しい高導電性有機錯体の合成と物性に関する研究を行ってきました。金属-絶縁体転移を抑制する観点から、分子内に多数のカルコゲン原子を有する新規な非対称型テトラチアフルバレン誘導体を合成し、それらの電荷移動錯体ならびにイオンラジカル塩の結晶構造と導電性について検討を行いました。最近では、アモルファス分子材料の研究を背景に、テトラチアフルバレン誘導体とは異なった新しい低分子導電性材料の開発を目指した研究も行っています。

## (2) 導電性高分子の合成、物性および機能材料への応用

導電性高分子は、導電機構に対する興味と新しい機能材料としての可能性から注目を集め、全 $\pi$ 共役系高分子を中心に研究が行われてきました。当研究室では、新しいタイプの導電性高分子の開発を目指し、 $\pi$ 電子系側鎖基を有する非共役系導電性高分子について研究しています。非共役系高分子は、物質の多様性、安定性、易加工性、光導電性、酸化還元電位がドーピング率によらず一定などの特徴を有しており、機能材料への応用に興味もたれます。これまでに、非共役系高分子の電気化学的ドーピングならびにビニルモノマーの電解重合の手法を確立し、非共役系導電性高分子の合成、構造および物性について検討を行ってきました。最近では、全 $\pi$ 共役系高分子と側鎖型非共役系高分子の双方の特徴を合わせもつことが期待される高分子として、側鎖に全 $\pi$ 共役系オリゴマーを有するビニル型高分子を提案し、オリゴチオフェンを側鎖に有する高分子に関して研究を進めています。

$\pi$ 電子系側鎖基を有する非共役系高分子は、全 $\pi$ 共役系高分子と異なって、原理的に100%のドーピングが可能であり、また、標準酸化還元電位がドーピング率によらず一定であるため、これらを電極材料に用いると、放電電圧の平坦な大容量の二次電池が作製できると考えられます。このような考えに基づいて、非共役系高分子-グラファイト複合電極を正極、リチウムを負極に用いる二次電池を作製し、これらの電池が $0.8\text{mAcm}^{-2}$ の高い電流密度においても良好

な放電電圧の平坦性および繰り返し安定性を示すことを見だし、 $\pi$ 電子系側鎖基を有する非共役系高分子が新しいタイプの二次電池電極材料となることを明らかにしています。

また、半導性と光導電性を有する非共役系高分子は、光電変換材料として機能することを明らかにしています。

## 3. イオン伝導性高分子の合成と物性

エレクトロニクス機器の小型化、高信頼化のために、電池などの電解質溶液を固体化することが望まれています。当研究室では、固体電解質の開発の観点から、高分子イオン伝導体に関する研究を行っています。高分子に有機溶媒類似の構造を導入するという新しい概念に基づいたいくつかの新規高分子、および新規な樹型高分子の合成を行い、無機塩との複合フィルムのイオン伝導性および誘電物性について検討を行い、高分子構造と物性との相関について興味ある知見を得ています。

## 4. 交互共重合体の合成、生成機構、マイクロ構造、物性および機能材料への応用

1:1交互共重合体は一次構造が規制された興味ある高分子です。われわれは、これまでにいくつかの新規な1:1交互共重合体を合成するとともに、交互共重合体生成機構に対して包括的な新しいモデルを提出しました。また、交互共重合体のマイクロ構造の解析の新技术として蛍光分光法を導入し、この方法が交互性識別に対して鋭敏で簡便かつ有用な手法となることを示しました。紫外光電子分光法により1:1交互共重合体ならびに単独重合体の固相におけるイオン化ポテンシャルを決定するとともに、レジスト材料への応用を検討しています。架橋基と芳香環を側鎖に有する新しい1:1交互共重合体が、耐ドライエッチング性を有し、高感度、高解像度の優れた電子線レジスト材料となることを見だしています。

## 5. 有機半導体の光電物性とデバイスへの応用

アモルファス分子材料の物性研究の一環として、これまでほとんど研究例のない有機低分子

単独のガラス状態における電荷輸送特性について研究を行っています。キャリアのドリフト移動度に及ぼす温度および電場強度依存性を調べ、樹脂分散系と比較検討するとともに、分子構造と電荷輸送特性との相関について検討を行い、重要な知見を得ております。

また、各種の色素や当研究室で創出した非共役系導電性高分子ならびにアモルファス分子材料を用いて光電変換素子や有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、その特性と材料の性能評価に関する研究を行っています。

### 6. 分子集合系の光物理過程

高分子を含めた分子集合系の光物理過程の研究は、分子の構造、形態、運動について知見を得る上で有用です。当研究室では、 $\pi$ 電子共役系側鎖基を有する非共役系高分子や1:1交互共重合体をとりあげ、発光特性やエキシマー形成、励起エネルギー移動について検討しています。

### 7. 電荷移動過程を含む有機光化学反応

われわれは、電荷移動の観点に基づく化学反応の統一的理解と体系化の観点から基本的問題を解明するとともに、光化学反応の高効率化、選択性向上のための反応設計と新反応の開拓を目指した研究を行っています。光化学反応におよぼす励起錯体形成の効果、水素結合形成効果、励起分子の多重度と電子移動との相関、光電子

移動によって生成するラジカルカチオンにおける遊離イオンとイオン対の反応性の差異に関する研究を行ない、新概念を導出するとともに、選択性向上の重要な指針を得ております。光重合と有機光化学反応を統一的にとらえて研究を行っており、新規な光重合開始系や画像記録への応用を意識した研究も行っていきます。

### 8. 有機超薄膜の作製と物性

分子素子構築の要素技術として、化学吸着法に基づく有機超薄膜の作製とその物性研究を進めています。

## 3. おわりに

現在研究室は、私のほかに野間直樹助手、中野英之助手、事務補佐員の堀祥子さんの計4人の教職員と大学院ならびに学部学生および研究生で構成されています。この数年間に幾人かの外国人研究者が客員研究員として当研究室に滞在されました。また、中国および韓国からの留学生数名が大学院後期課程あるいは前期課程を修了して巣立って行きました。この7月には、ドイツから博士研究員が一年間の予定で研究室のメンバーに加わりました。研究室員一同、国際的な交流を楽しみながら、よく学びよく遊びの精神のもとに、材料・デバイス・プロセスに関連する学際的領域において、新分野の開拓を目指して意欲的に研究にとりこんでいます。