

京都大学	博士(工学)	氏名	小川 倫 弘
論文題目	Photovoltaic devices and molecular imaging probes based on polymeric nanomaterials (高分子ナノ材料による光電変換素子と分子イメージングプローブ)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、高分子材料を用いたナノスケールでの構造設計と構造構築法を、有機薄膜太陽電池や生体イメージングプローブを対象として応用し、その有用性を実証した研究の成果をまとめたものであり、序論を含め 6 章からなっている。 第 1 章は序論であり、研究の目的、背景、そして本論文の概要がまとめられている。 第 1 部(第 2 章から第 4 章)では、高い導電性をもつ高分子ナノ薄膜の作製方法を開発した成果を述べている。これにより有機薄膜太陽電池の界面層構造をナノスケールで設計・構築することを可能にし、さらに素子特性を決定する上で界面が果たす重要な役割を明らかにしている。 第 2 章では、導電性高分子である poly(<i>p</i>-phenylenevinylene) (PPV)のナノ薄膜を作製することに成功した。PPV の前駆体である poly(<i>p</i>-xylene tetrahydrothiophenium chloride) (pre-PPV, ポリカチオン)と poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS, ポリアニオン)を用いて pre-PPV/PSS 交互吸着膜を作製後、熱処理により PPV/PSS 膜に変換した。一般に pre-PPV から PPV への変換は 200 °C 以上の温度が必要とされていたが、本研究では側鎖にスルホ基を有した PSS を対アニオンに用いることにより 100 °C での変換に成功し、これまで問題となっていた低い導電率およびホール移動度の欠点を克服することに成功した。 第 3 章では、透明ガラス電極(ITO 電極)上に、導電性高分子(PEDOT:PSS)のスパインコート膜(ホール輸送層)、交互吸着法により精密に膜厚を制御した PPV/PSS 層(光捕集層)、C₆₀を分散した polystyrene のスパインコート膜(電子輸送層)、最後に Al 電極を真空蒸着し、太陽電池素子を作製した。PPV/PSS 層の一層の膜厚はそれぞれ 3 nm/1 nm であった。C₆₀との電荷分離界面を形成する PPV/PSS 積層膜の末端を PSS または PPV にした素子の光電流特性を測定した結果、界面を PPV にした素子が約 1.5 倍の光電流を示した。電荷分離界面に挿入した僅か 1 nm の PSS 層が、電子移動効率、さらには素子特性に大きな影響を与えることを見出した。また PPV/PSS 層の膜厚が 11 nm のときに最も高い変換効率が得られた。これは PPV の励起子拡散長(~10 nm)に相当する膜厚であり、光捕集層をナノメートルスケールで精密制御することの重要性を明らかにした。 第 4 章では、前章の交互吸着法において pre-PPV の対アニオンとして使われていた PSS の代わりに、同じ PPV 誘導体であり側鎖にスルホ基を有する poly(2-methoxy-5-propyloxysulfonate-1,4-phenylenevinylene) (MPS-PPV) ポリアニオンを用いて薄膜を作製した。絶縁性である PSS を導電性ポリアニオンに変更することにより、素子の高効率化を試みたものである。MPS-PPV においても PSS のときと同様に、pre-PPV が 100 °C での熱変換を起こすことを示した。また PPV/MPS-PPV 交互吸着膜のホール移動度は、PPV/PSS 膜の 2×10^{-5} から $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に向向上することがわかった。ここで作製した素子は、PPV の吸収波長における光電変換効率(内部量子収率)が 50%以上という非常に高い値を示し、ウェットプロセスで作製した多層ヘテロ接合型有機太陽電池としては最高レベルの値を達成した。			

以上、第1部ではウェットプロセスでありながら数ナノメートルの精度で光・電子機能を有する高分子多層構造を設計・構築することに成功し、太陽電池素子内部での励起子や電子の拡散・移動特性をナノ構造に基づいて解析することを可能にした。その結果、光電変換効率を向上させるために必要となる材料特性、接合界面ナノ構造についての重要な指針が得られた。

第2部(第5章、第6章)では、デンドリマーを開始剤とするリビングラジカル重合により、粒子径の制御された含フッ素高分子ナノ微粒子の作製と ^{19}F -MRI造影剤としての応用を検討している。

第5章では、化学構造およびサイズが制御された PAMAM デンドリマーに着目し、その末端から含フッ素モノマーのリビングラジカル重合法により新規含フッ素ナノ微粒子を作製した。デンドリマー開始剤(PAMAM-Br)は 16 個の末端ヒドロキシル基を有する PAMAM-OH デンドリマーから合成した。樹木状に生長した含フッ素高分子の分子量、開始点数、1 開始点あたりの重合度および粒径を解析した結果、重合はリビング的に進行し、生成高分子の分子量は精密に制御され、その粒径は分子量に依存して 3 – 25 nm に制御できることがわかった。また生成した含フッ素高分子ナノ微粒子は鋭い ^{19}F -NMR シグナルを示すことがわかり、 ^{19}F -MRI 造影剤として有効に機能することを示した。

第6章では、前章で作製した含フッ素高分子ナノ微粒子在水溶化させることを試みた。ナノ微粒子を ^{19}F -MRI 造影剤として生体内で用いるためには、水溶性でなければならない。リビングラジカル重合法の利点を活かし、高分子鎖の末端から双性イオンモノマーをブロック共重合することで、生成高分子の分子量に依存した 15 – 80 nm の粒径を有した水溶性含フッ素ナノ微粒子の作製に成功した。また、ナノ微粒子の水溶液を *in vitro* で ^{19}F -MRIにより撮像したところ、粒子濃度で1 マイクロモルという非常に低濃度でも検出されたことより、 ^{19}F -MRI の造影剤としての有用性を示すことができた。

以上、第2部ではデンドリマーを開始剤に用いた含フッ素モノマーのリビングラジカル重合により高密度にフッ素を含有した高分子ナノ微粒子の合成に成功し、粒子径がナノスケールで精密に制御された水溶性 ^{19}F -MRI 造影剤を開発する有効な手法であることを実証している。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

高分子を用いたナノスケールでの構造構築により、優れた機能をもつ新たな材料が数多く生み出されている。本論文は、その中でも高分子ナノ薄膜とナノ微粒子に着目し、それぞれ有機薄膜太陽電池の構造設計と生体イメージング用分子プローブとしての応用研究を行った成果をまとめたものである。本論文は、序論を含め 6 章からなっており、得られた成果は以下のように要約される。

- (1) Poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) の前駆体をポリカチオン、poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) を対ポリアニオンとする交互吸着法を用いて、数ナノメートルの膜厚をもつ導電性高分子(PPV)の薄膜を作製することに成功した。スルホ基をもつ PSS を対ポリアニオンとして製膜することにより、100 °C での低温熱処理により PPV 膜への変換に成功し、高い導電率およびホール移動度をもつナノ薄膜を実現した。
- (2) 透明ガラス電極の上に正孔輸送層、PPV/PSS 交互吸着膜を光捕集層として製膜し、さらにその上に電子輸送層として C₆₀を分散した膜を製膜することにより、光電変換素子を作製した。PPV/PSS 層一対あたりの膜厚はそれぞれ 3 nm/1 nm であり、PPV/PSS 層を重ねることで光捕集層の膜厚を任意に制御することができた。電子輸送層との接触界面において、わずか 1 nm の絶縁層である PSS の存在が素子特性に大きな影響を与えることを見出し、電荷分離界面の構造設計の重要性を示した。また PPV/PSS 光捕集層の膜厚依存性より、PPV の励起子拡散長や光捕集効果の評価、逆電子移動の防止による開放電圧の向上など、ナノメートルスケールで精密制御された素子を用いて光電変換における重要な構造因子を解明した。
- (3) デンドリマーを開始剤とするリビングラジカル重合 (LRP) 法により、構造および粒子サイズが制御されたフッ素原子を含有するナノ微粒子を作製した。樹木状に生長した含フッ素高分子の分子量、開始点数、開始点あたりの重合度および粒径を解析した結果、重合はリビング的に進行し、粒径を分子量により 3 – 25 nm の範囲で制御できた。また生成した含フッ素高分子ナノ微粒子は鋭い ¹⁹F-NMR シグナルを与えた。これにより、このナノ微粒子の分子プローブとしての有用性を示した。
- (4) 含フッ素ナノ微粒子の末端を開始点として、双性イオンモノマーをブロック共重合することにより 15 – 80 nm の粒径をもつ水溶性含フッ素ナノ微粒子の作製に成功した。このナノ微粒子水溶液の ¹⁹F-MRI を測定したところ、1 マイクロモルという低い粒子濃度でも信号が検出された。デンドリマーを開始剤とする LRP 法により生体イメージング用分子プローブの分子設計と精密合成ができることを実証した。

以上要するに本論文は、高分子材料を用いたナノスケールの構造設計、構造構築の有用性を、有機薄膜太陽電池や生体イメージングプローブという具体的応用例に展開して、実証した研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。