

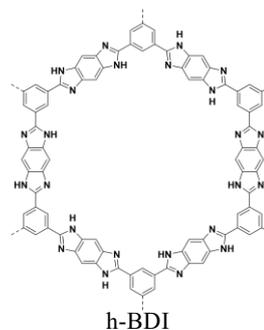
## 共有結合性有機構造体である h-BDI の成膜方法の検討

## Examining deposition of covalent organic framework h-BDI

京工織大応化<sup>1</sup> ○(B)吉田 凜<sup>1</sup> (M2)石原 誠之 野々口斐之Kyoto Institute of Technology<sup>1</sup>, Rin Yoshida<sup>1</sup>, Masayuki Ishihara<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nonoguchi<sup>1</sup>

E-mail: b1151168@edu.kit.ac.jp

【緒言】 昨今低次元系材料の熱電変換が注目されている。グラフェンは理想的な二次元材料であるがバンドギャップを持たない。同様の三回対称性を有する平面性の共有結合性有機構造体(COF)はディラックコーン類似のバンド構造を有することが確かめられており、高移動度の電子材料としてのポテンシャルを有している。一方でその原理実証が STM スケールに限定されており、その材料化は未だ待たれている。本研究ではベンゾジイミダゾールと 1,3,5 位連結ベンゼンからなる h-BDI (Fig. 1) をバルク合成可能なモデル COF として採用し、その成膜プロセスを検討した。



h-BDI

Fig.1 Chemical structure of h-BDI

【方法および結果と考察】 polyphosphoric acid と 1,2,4,5-benzenetetraamine tetrahydrochloride と 1,3,5-benzenetricarboxylic acid を 220°C で 24 時間反応させることで h-BDI を合成した。既報を参考に、Table1,2 に示す種々の分散条件を検討し、ドロップキャストまたは濾過によりその製膜性を検討した。MeCN/THF 混合溶液への分散性が認められ、この分散液の吸引濾過物を PET フィルム上に転写したものを試料としたが、導通が確認されなかった試料に関してはメンブレンフィルター上に残った物質を試料とした。次に MeCN/MSA 混合溶液の濾過転写物も導通せず、還元剤による n 型ドーピングおよび銀塩による p 型ドーピング後も導通しなかった。一方で、吸引濾過物のエタノール洗浄工程を省いた際に導通を認め、5%MSA 処理により更なる抵抗値化を確認した。またドロップキャスト法も検討した。分散液の上澄み溶液をホットプレート上で PET フィルムに直接ドロップキャスト、乾燥したものを試料とした。この試料は大気乾燥後導通し、真空状態で乾燥させると導通しなかった。また真空乾燥後、大気中に静置すると湿り気が出るものの再び導通した。さらに 5%MSA 処理により PET 上に製膜した h-BDI が部分的に脱離するものの同程度の電気抵抗率を確認された。以上のことから h-BDI 中のイミダゾールのプロトン化により導電体が生成したことが示唆される。今後は h-BDI の熱電特性を調べる測定のためにさらなる抵抗率低減を検討する。

Table 1. Electrical conductivity under THF and TFA solvent conditions

	ml	MeCN/ml	h-BDI/mg	PET(dc)/Ω	PET MSA dope(dc)	Membrane Filters/Ω	n/Ω	p/Ω
THF	0	10	20	-	-	N.D.	N.D.	N.D.
	3	7	20	-	-	N.D.	N.D.	N.D.
	5	5	20	-	-	N.D.	N.D.	N.D.
TFA	2	8	5	10-20M	-	N.D.	N.D.	-
	2	8	5	4-10M	-	N.D.	N.D.	-
	4	16	80	N.D.(vacuum)→5M(air)	6M/0(TFA dope)/0(n/p dope)	-	-	-

Table 2. Electrical conductivity under MSA solvent conditions

	ml	MeCN/ml	h-BDI/mg	Membrane Filters/Ω	Membrane Filters(MSA dope)/Ω	PET/Ω	n/Ω
MSA	4	16	40	N.D.	30K	N.D.→ 10-50M(MSA)	-
	2	8	20	N.D.(ethanol)/30M(none ethanol)	-	-	-
	2	8	10	40-100M	-	-	N.D.
	4	16	40	100M(none ethanol)	100K	-	-