

塗布重合による共有結合性有機構造体の基板上合成

(阪大工¹・阪大院工²) ○矢坂 純也¹・城田 誉士輝²・相澤 直矢²・鈴木 充朗²・中山 健一²

On-surface synthesis of covalent organic frameworks via a solution-deposition-polymerization approach (¹*School of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Junya Yasaka¹, Yoshiki Shirota², Naoya Aizawa², Mitsuharu Suzuki², Ken-ichi Nakayama²

Covalent organic frameworks (COFs) are a class of compounds characterized with crystalline porous structures and promising for use in organic thin-film devices or nano-filter membranes. However, COFs are generally obtained as insoluble microcrystals, and thus difficult to process into a form of homogeneous thin films. As a potential solution to this obstacle, we are working on the preparation of COF films through solution-deposition-polymerization in which monomers are deposited as a solution on substrate then polymerized in situ. In this study, we employed known monomers PyTA and TPA, and succeeded in obtaining homogeneous films of the corresponding COF with controlled thicknesses from tens to hundreds of nanometers. The presentation includes details of deposition conditions and discussion on the formation mechanism of the films.

Keywords: covalent organic frameworks, thin films, solution-deposition-polymerization

現在、結晶性の多孔質ポリマーである共有結合性有機構造体 (COF) を、有機薄膜デバイスやナノフィルター膜などに応用する研究が進められている。しかし、COF は一般に不溶性の微粉末として得られるため均質な薄膜にすることが難しく、成膜できた場合でも数日におよぶ長時間の操作を要するなど、実用面で課題があるプロセスである場合が多い¹⁾。そこで我々は、簡便で汎用性の高い成膜法の開発を目指し、モノマーを塗布すると同時に重合させる手法 (塗布重合法) による COF 薄膜の作製に取り組んでいる²⁾。これまでの検討で、PyTA と TPA (Fig. 1a) をモノマーに用いた塗布重合により、対応する COF³⁾の薄膜を1時間程度の比較的短時間で得ることに成功しており (Fig. 1b, c), その際の塗布溶媒はベンゾニトリルとトリフルオロ酢酸の混合系が最適であった。また、成膜を大気下で行うことにより結晶性の COF 膜が得られる一方、窒素雰囲気下ではアモルファス膜が形成された。

(1) Yang, L. et al. *Chem. Mater.* **2020**, 32, 5634–5640.

(2) 城田ら, 日本化学会第 101 春季年会, A24-3pm-09 (2021).

(3) Auras, F. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16703–16710.

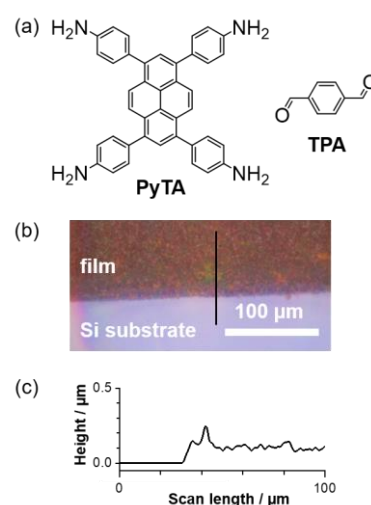


Fig. 1 (a) Chemical structures of PyTA and TPA. (b) Optical microscope image of a COF film. (c) Height profile across the black line in (b).