

令和元年6月13日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04197

研究課題名(和文) 環状シロキサンポリマーを利用したボトムアップ的ハイブリッドナノコーティング

研究課題名(英文) Bottom-up Hybrid Nanocoating of Cyclosiloxane Polymer

研究代表者

三ツ石 方也 (Mitsuishi, Masaya)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70333903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：多官能性環状シロキサンをビルディングブロックとして、環状シロキサンポリマーを合成し、カテコール基やボロン酸グループを修飾した。これらのポリマーをディップコーティング法により、ガラス基板やシリコンウェハー、プラスチック基板上に30～40nm厚で均一ナノコーティングできることを明らかにした。ナノコーティング表面上にナノ粒子を吸着し、ナノ粒子が強固にナノコーティング表面に固定されていることを剥離試験により確認した。さらに多官能性環状シロキサンに非共有結合部位を導入し、適切な溶媒の組み合わせによる溶液を調製することで、ドロップキャスト法により様々なナノ構造体を付与することができることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、環状シロキサンポリマーの機能化により、ナノコーティングの可能性を追求している。カテコール基やボロン酸等の機能団修飾により、常温で液体である環状シロキサンポリマーを用いた最薄6nmのナノコーティングを実証している。このことはバルクとしてのシロキサンポリマーがナノスケールでの構造制御が可能であることを意味しており、ナノ材料としての環状シロキサンポリマーの研究展開が今後期待できる。

研究成果の概要(英文)：Cyclosiloxanes serve as multifunctional building blocks in this project. Boronic acid containing and catechol containing cyclosiloxane polymers were synthesized through one-pot two step hydrosilylation reaction. Dip-coating of these polymers showed good film forming ability on various organic and inorganic substrates. A crystalline tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCS)-derived amphiphile was synthesized with eight peripheral hydrophilic amide groups and hydrophobic dodecyl chains by hydrosilylation and amidation reactions. The as-synthesized materials form nanofibers spontaneously by good-poor solvent strategies, which contributes to porous three-dimensional (3D) structures possessing superhydrophobic surface wettability.

研究分野：高分子

キーワード：環状シロキサン ハイブリッド ポリマー ボトムアップ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機・無機ハイブリッド材料は、従来の有機高分子材料が示す多様性や柔軟性といった特徴と無機材料が持つ耐熱性や機械的強度の特徴をあわせもつ新しい材料の創成として非常に期待されている。なかでも Si-O 結合からなるシロキサン化合物は最も代表的なハイブリッド材料として、シリカナノ粒子やシルセスキオキサン、ポリジメチルシロキサンなどが全世界的に使用されている。耐熱性や機械的強度のみならず透明性に優れていることから光学材料としても期待されている。ナノインプリント技術やフレキシブルエレクトロニクス、マイクロ流体工学など新たな学問分野の創出の一翼を担っており、ハイブリッド材料の発展は新たな融合学問領域の開拓にもつながる重要課題であるといえる。

### 2. 研究の目的

本研究では、環状シロキサンの多官能性に起因する多点相互作用および高分子化・ネットワーク化することによるナノ構造安定化を駆使し、様々なナノ材料やハード・ソフト支持基板との組み合わせを実証し、集積化に必要な表面・界面制御に関する知見を得ること、および多官能性環状シロキサンをビルディングブロックとし、合目的的に有機部位の構造をデザインすることで、様々なナノ材料と統合可能な光電子機能ハイブリッドナノコーティング材料を創出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

4官能性の環状シロキサンと2官能性のジメチルシロキサンモノマーをヒドロシリル化反応により重合した。環状シロキサンポリマーは環状シロキサン部位に未反応基を有しており、適切な機能団を導入することで機能性環状シロキサンポリマーとしての応用が期待できる。allylboronic acid pinacol ester やシリル基保護された eugenol との高分子反応を行い、続く脱保護反応により、カテコール基含有環状シロキサンポリマーおよびボロン酸含有環状シロキサンポリマーを得た。ナノコーティングはディップコーティング法により行った。環状シロキサンポリマー溶液を調製し、基板を溶液に15分間浸漬し、 $40\mu\text{m s}^{-1}$ の速度で取り出した。その後、基板を溶媒で洗浄し、窒素ガスにより乾燥した。

環状シロキサン 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCS)にコハク酸無水物をヒドロシリル化反応により作用し、長鎖アミンとアミド化反応することで8つのアルキル鎖を有する環状シロキサン TMCS-DDA を合成した。ヒドロシリル化反応により得られる環状シロキサンポリマーは、反応後精製処理を施すことでUV吸収スペクトルやFT-IRで検出できないレベルまでPt触媒を除去できる。そのため、TMCS-DTMSポリマーでは220 nm という短波長側まで透明な薄膜が得られる。ドクターブレード法による薄膜化では膜厚は数百マイクロメートルに及ぶ。未反応の Si-H 基を利用してカテコール基を導入した。

環状シロキサンだけでなく、シルセスキオキサンについても、これまでの知見をもとに精密重合によるシルセスキオキサンプロック共重合体の合成を試み、得られた両親媒性高分子共重合体を用いたマイクロ相分離によるナノ構造制御、および光酸化反応による SiO<sub>2</sub> 超薄膜の作製を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 機能団を有する機能性環状シロキサンポリマーによるハイブリッドナノコーティング

環状シロキサンを構成する Si-O 結合は多官能性、高反応性、疎水性および優れた生体適合性等多くの特性を持ち、反応点として4つの-Si-Hを有する。4官能性の環状シロキサンポリマーでは allylboronic acid pinacol ester やシリル基保護された eugenol との高分子反応の際、いずれも 88%以上の置換率を示し、アリル基末端のグループによる置換反応の優位性を示した。このことから環状シロキサンポリマーの機能団導入について、立体障害を考慮した分子設計を行えば90%に及ぶ置換率の達成が可能であるといえる。ボロン酸を環状シロキサンポリマーの未反応基に100%導入し

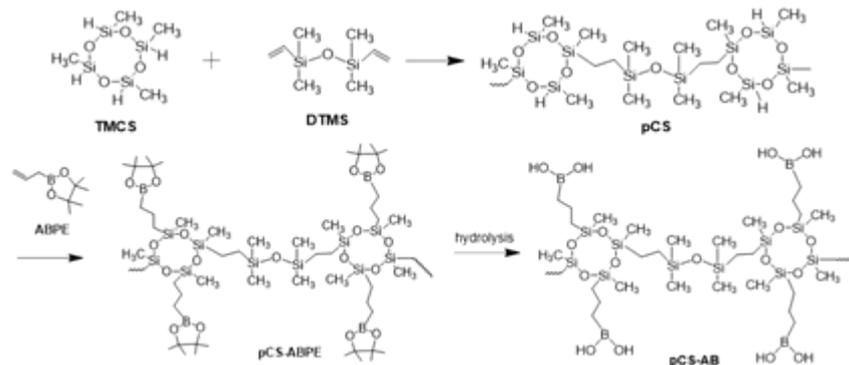


Figure 1 pCS-AB の合成

た (pCS-ABPE)。pCS-ABPE を加水分解し、pCS-AB が得られた(Figure 1)。ディップコーティング法により、親水性の Si 基板上に薄膜作製を試みたところ、Si 基板だけでなく、石英基板、PMMA、PI、PEN の高分子基板上にもコーティングできることを明らかにした。pCS-AB の基板コーティングを確認するため、接触角と AFM 測定を行った。Si 基板の接触角が  $57.2^\circ$ であった

のに対し、pCS-AB でディップコーティングすると接触角は 100.9°であった。これにより疎水性の pCS-AB が親水性基板にコーティングできたと言える。なお、AFM によって pCS-AB 膜表面粗さ (測定範囲  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) は 1.4nm で平滑な表面が示された。特筆すべきは、pCS-AB 膜の膜厚が 6nm と非常に薄いナノコーティングができることである。Ownes—Wendt 式を用いた pCS-AB の表面自由エネルギーの決定では、pCS-AB の表面自由エネルギーは  $24.5 \text{ mNm}^{-1}$  と計算され、これは以前に求めたカテコール含有環状シロキサンポリマーよりも小さい値であった。

## (2) 環状シロキサンの超分子的相互作用を利用したナノコーティング

4 官能性の環状シロキサンは常温で液体である。上述の多官能性環状シロキサンとのヒドロシリル化反応にアリル基を有する化合物が有効であるとの知見より、allylsuccinic anhydride(アリルこはく酸無水物)で環状シロキサンを修飾し、さらに *N*-dodecylamine と反応することで8つのアルキル鎖を有する環状シロキサン TMCS-DDA の合成を試みた。反応後、環状シロキサンは白色粉末状物として得られ、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン等の汎用溶媒に可溶であった。クロロホルム、およびテトラヒドロフラン、そして AK-225 の混合溶媒に溶解した TMCS-DDA 溶液を基板上にドロップキャストしたところ、TMCS-DDA ファイバー状のナノ構造形成を示し、その表面での水の接触角は  $160^\circ$ 以上の超撥水性を示すことを見出した(Figure 2)。低表面エネルギーのフッ素系材料を用いずとも超撥水性表面を作り出すことができ、環状シロキサンをビルディングブロックとしたナノ構造体の構築の高い可能性を示す成果である。

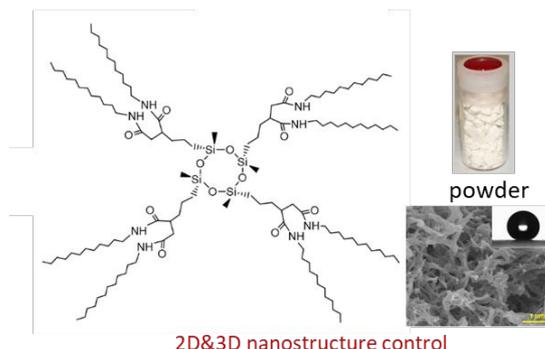


Figure 2 TMCS-DDA によるナノコーティング

Figure 2 の顕微鏡画像は、ドロップキャストされた TMCS-DDA が繊維状のナノ構造を形成していることを示している。この構造の表面では、水の接触角が  $160^\circ$  以上であり、超撥水性を示している。これは、低表面エネルギーのフッ素系材料を用いずとも、環状シロキサンをビルディングブロックとしてナノ構造体の構築が可能であることを示している。

## (3) シルセスキオキサン含有ブロック共重合体の合成および光酸化 $\text{SiO}_2$ 超薄膜の作製

可逆的付加開裂連鎖移動重合(RAFT)重合を利用してシルセスキオキサン誘導体を有する新規なブロック共重合体(p(DDA/SQ)-*b*-pDDA)(Figure 3)の合成、および気水界面においてブロック共重合体の単分子膜を作製し疎水基板上への精密集積を行った。重合開始剤にトリチオカーボネート系連鎖移動剤を用いて RAFT 重合を行った結果、数平均分子量  $M_n = 2.0 \times 10^4$ 、多分散度  $M_w/M_n = 1.89$  のブロック共重合体の合成に成功した。 $^1\text{H NMR}$  から SQ の導入率は 13% と決定した。このブロック共重合体のクロロホルム溶液を水面上に展開し、表面圧( $\pi$ )-面積(A)等温線の測定を行った結果、急激な立ち上がり高い崩壊圧( $= 39.4 \text{ mN m}^{-1}$ )を示したことから、気水界面において安定な単分子膜が形成されることが分かった。この単分子膜に疎水基板を垂直浸漬し Langmuir-Blodgett (LB)膜を作製した。表面構造を AFM によって観察したところ、数百 nm オーダーの相分離構造を示した。またこの LB 膜の膜厚は層数に依存して増加し、1 層あたりの膜厚は 2.3 nm であることが分かった。UV-ozone クリーナーを用いて p(DDA/SQ26)-*b*-pDDA LB 膜の光酸化反応を行った。FT-IR および XPS 測定の結果から、光酸化によって  $\text{SiO}_2$  ネットワーク構造の形成を確認した。さらに AFM を用いて表面構造観察を行った結果、p(DDA/SQ26)-*b*-pDDA から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜は、同様の SQ 導入率を有するランダム共重合体(p(DDA/SQ14)) LB 膜から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜よりも粗い表面形状を示すことが分かった。また、QCM 測定により膜密度を見積もったところ、p(DDA/SQ14)から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜では  $2.45 \text{ g cm}^{-3}$ 、p(DDA/SQ26)-*b*-pDDA から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜では  $1.48 \text{ g cm}^{-3}$  であったことから、p(DDA/SQ26)-*b*-pDDA から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜は低密度であり、膜内に空孔を有することが示唆された。CV 測定によって  $\text{SiO}_2$  超薄膜中の構造を調査した結果、p(DDA/SQ14)から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜は均質な  $\text{SiO}_2$  超薄膜であり、p(DDA/SQ26)-*b*-pDDA から得られた  $\text{SiO}_2$  超薄膜はイオン透過性を有する多孔性  $\text{SiO}_2$  超薄膜であることが分かった。以上の結果からシルセスキオキサン含有ブロック共重合体 LB 膜の光酸化によって多孔性を有する  $\text{SiO}_2$  超薄膜の作製に成功した。

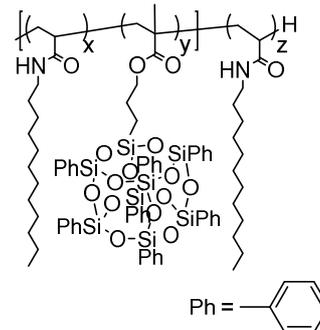


Figure 3 シルセスキオキサンブロック共重合体

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

Yuya Ishizaki, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Synthesis and Porous  $\text{SiO}_2$  Nanofilm Formation of the Silsesquioxane-Containing Amphiphilic Block Copolymer,

Langmuir, 34(27), 8007-8014 (2018). 査読有 DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01114  
Yida Liu, Ali Demirci, Hiroaki Ohara, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita, Keiko Tawa, Junji Nishii, and Masaya Mitsuishi, Catechol-Functionalized Polysiloxane Nanocoating for Surface Enhanced Raman Scattering on a Grating Surface, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 23(1) 84-87 (2018). 査読有 DOI: 10.5188/ijmsr.23.84  
Shunsuke Yamamoto, Takahisa Kitanaka, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Resistive switching of organic-inorganic hybrid devices of conductive polymer and permeable ultra-thin SiO<sub>2</sub> films, Nanotechnology, 29(26), 26LT02 (2018). 査読有 DOI: 10.1088/1361-6528/aabdc6  
三ツ石方也, 劉一達, デミルチアリ, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 高分子超薄膜をテンプレートとしたナノ粒子集積, ケミカルエンジニアリング, 63(4), 29-35 (2018). 査読無  
Huie Zhu, Buket Akkus, Yu Gao, Yida Liu, Shunsuke Yamamoto, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Regioselective Synthesis of Eight-Armed Cyclosiloxane Amphiphile for Functional 2D and 3D Assembly Motifs, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9(34), 28144-28150 (2017). 査読有 DOI: 10.1021/acsami.7b07331  
Yida Liu, Ali Demirci, Huie Zhu, Jinguang Cai, Shunsuke Yamamoto, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, A versatile platform of catechol-functionalized polysiloxanes for hybrid nanoassembly and in situ surface enhanced Raman scattering applications, J. Mater. Chem. C, 4(38), 8903-8910 (2016). 査読有 DOI: 10.1039/C6TC02963A

〔学会発表〕(計8件)

Masaya Mitsuishi, Shunsuke Yamamoto, Huie Zhu, “Multifunctional Cyclosiloxanes for Bottom-up Building Blocks”, India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation-2018 (IJWBME-2018), Delhi, India (2018.12.8)

三ツ石方也, 多官能性ビルディングブロックのボトムアップ集積, 第46回高分子学会東北支部夏季ゼミナール, 山形 (2018.7.7)

Masaya Mitsuishi, “Bottom-up Assemblies of Cyclosiloxane Building Blocks”, Lecture Series on Surface Forces 32 -Workshop on Soft Matter Physics to Honor Professor Matthew Tirrell-, Sendai, (2018.2.19)

Huie Zhu, Masaya Mitsuishi, “High-Performance Interfacial Assemblies of Functional Polymers and Supramolecules”, The 7th International Symposium of Green MAP Center and LPIC (GMAP/LPIC 2018), Yonezawa (2018.1.27)

Masaya Mitsuishi, Multifunctional Cyclosiloxanes: Polymerization, Assembly, and Function National Chiao Tung University Department Seminar, Taiwan, Hsinchu (2017.11.17)

三ツ石方也, 劉一達, Ali Demirci, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 「環状シロキサンポリマーによるナノコーティング」, 第21回ケイ素化学協会シンポジウム, 蔵王 (2017.10.28)

Masaya Mitsuishi, Yida Liu, Ali Demirci, Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, “Cyclosiloxane Materials for Bottom-up Assemblies”, The Eighth International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2017 AKITA), Akita (2017.10.25-27)

三ツ石方也, デミルチアリ, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 「環状シロキサンによるソフトマテリアルデザイン」, 公益社団法人日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 神戸 (2017.9.20)

朱慧娥, 「Cyclosiloxane Supra-Amphiphiles Building Blocks: Synthesis, Assemblies, and Applications」, 平成28年度東北地区先端高分子セミナー, 上山 (2017.3.13)

〔図書〕(計1件)

三ツ石方也, Demirci Ali, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治, 多官能性シロキサン化合物を用いた高透明・高耐熱性有機無機ハイブリッド材料の作製, 高耐熱樹脂の開発事例集, (株)技術情報協会, 192-201 (2018).

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 環状シロキサン化合物、環状シロキサン膜、ナノ構造体の製造方法および SiO<sub>2</sub> 超薄膜

発明者: 三ツ石方也, 朱慧娥, 山本俊介, 宮下徳治

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 2016-093357

出願年: 2016年

国内外の別: 国内

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/mitsuishi/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

#### (2)研究協力者

研究協力者氏名：山本 俊介

ローマ字氏名：(YAMAMOTO, Shunsuke)

研究協力者氏名：朱 慧娥

ローマ字氏名：(ZHU, Huie)

研究協力者氏名：Demirci Ali

ローマ字氏名：(ALI, Demirci)

研究協力者氏名：劉 一達

ローマ字氏名：(LIU, Yida)

研究協力者氏名：金 昭妍

ローマ字氏名：(KIM, Soyeon)

研究協力者氏名：石崎 裕也

ローマ字氏名：(ISHIZAKI, Yuya)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。