

平成21年 5月21日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067013

研究課題名（和文） 無機ナノ構造体を基盤とする共役ポリマーの階層構造制御

研究課題名（英文） Super-hierarchical Structure Control of Conjugated Polymers Based on Inorganic Nanostructures

研究代表者

大塚 英幸 (OTSUKA HIDEYUKI)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：00293051

研究成果の概要：導電性を持つ高分子に代表される共役ポリマーをサブミクロンからナノメートルレベルで微細加工あるいは階層構造の精密制御することは、次世代の光・電子材料への展開を進める上で、必要不可欠な科学技術である。本研究では、無機ナノ構造体（無機ナノチューブ、無機ナノ粒子など）を巧みに利用することで、共役ポリマーの形態および階層構造の制御を行い、新規な機能性材料の作製法の一つとなる方法を提案することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	9,800,000	0	9,800,000
2006年度	8,800,000	0	8,800,000
2007年度	8,500,000	0	8,500,000
2008年度	4,200,000	0	4,200,000
総計	31,300,000	0	31,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：共役ポリマー・階層構造制御・無機ナノファイバー・表面修飾

## 1. 研究開始当初の背景

無機ナノ粒子、無機ナノロッド、無機ナノファイバーは、代表的な無機ナノ構造体である。また、最近ではケイ素骨格を含むかご型シルセスキオキサンなどの有機/無機ハイブリッド型分子も、無機ナノ構造体の一つとして注目されている。具体的には、金、銀、パラジウムなどのナノ粒子、ケイ素やアルミニウム系の酸化物（シリカ、アルミナ）ナノ粒子、金属酸化物ナノロッドなどがあげられる。一方、無機ナノファイバーは、ナノ粒子・ナノロッドよりも大きな異方性を有する興味深いナノ構造体である。イモゴライト（図1）

は外径 2-2.5 nm、長さ数百 nm-数  $\mu\text{m}$  の繊維状構造を有するアルミノシリケートの一種である。イモゴライト外表面に存在するアルミノール (Al-OH) 基はリン酸、スルホン酸、カルボン酸などの官能基と特異的な相互作用を示し、複合体を形成することが知られている。同じくチューブ状構造を有するカーボンナノチューブと比較すると、広い波長領域において高い透明性を有しており、特に共役系ポリマーに代表される光・電子機能を指向した研究においては、高い潜在性を有する。無機ナノファイバーであるイモゴライトを用いることで、共役ポリマーの階層構造と光・電子機能を制御できることが期待される。

本研究では特徴的な繊維状構造を有する無機ナノ構造体に注目し、共役ポリマーの組織化、新規機能性材料の開発に向けてアプローチについて研究を推進した。

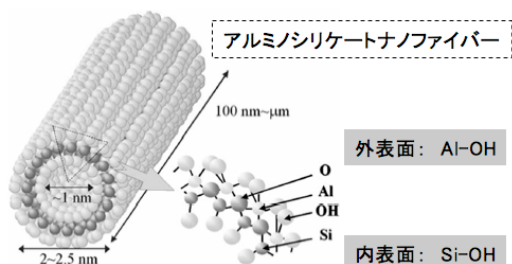


図1 イモゴライトの構造 (模式図)

## 2. 研究の目的

導電性高分子に代表される共役ポリマーのサブミクロンからナノメートルレベルでの微細加工や階層構造の精密制御は、次世代の光・電子材料への展開を進める上で、必要不可欠な科学技術である。本研究では、無機ナノ構造体(無機ナノチューブ)を基盤として、共役ポリマーの形態および階層構造制御を行い、新規機能性材料の画期的な作製法を開発することを目的とした。得られる次世代共役ポリマー材料に対して、ナノスケールでの構造、物性の解析を進めることを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、スルホン酸基およびホスホン酸基とアルミノシリケートナノファイバー表面との特定の相互作用を利用して共役ポリマーの組織体の構築を目指した。方法の詳細は、事項(研究成果)で併せて報告する。

## 4. 研究成果

(1)スルホン酸基との相互作用を利用した高分子組織体の構築

イモゴライトは弱酸性条件下において、外表面の Al-OH 基が正電荷を帯びるため (Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)、スルホネート基などのアニオン性官能基と静電的な相互作用が可能である。そこで、スルホネート基を有する共役ポリマーとイモゴライト表面との相互作用を検証するために、複合体の形成を試みた。その結果、両者が均一分散する溶液を混合することで、ゲル状の複合体が形成されることが明らかとなった。具体的には、イモゴライトと水溶性ポリ(p-フェニレン)誘導体である WS-PPP の弱酸性水溶液とイモゴライトの

弱酸性水溶液を混合すると溶液粘度の上昇が観測され、その溶液に対して遠心分離操作を行うと図2に示すようなヒドロゲルの生成が確認された。このことは、WS-PPP のスルホネート基とイモゴライト表面のアルミノール基との間に静電的な相互作用が生じ、図3に示すようなネットワーク構造が形成されたためと考えられる。生成したヒドロゲルは比較的高い透明性を有しており、WS-PPP の励起波長の光を照射すると WS-PPP 由来の青白い発光が観測されることが明らかとなった。

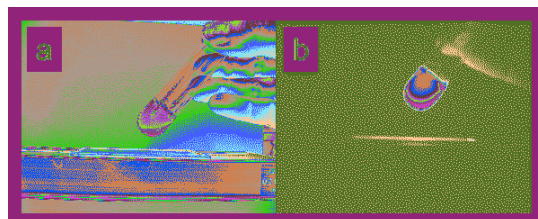


図2 365 nm の UV 光を照射された WS-PPP とイモゴライトのハイブリッドゲルの写真 (右は暗所中)

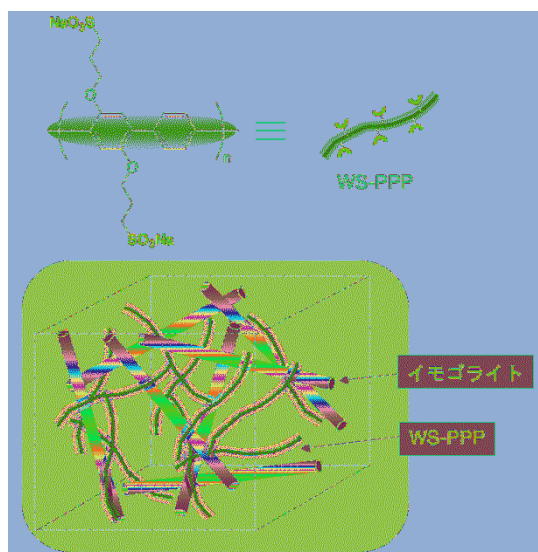


図3 イモゴライトと WS-PPP との複合体形成の模式図

WS-PPP のスルホネート基とイモゴライト表面のアルミノール基との相互作用を利用し、layer-by-layer assembly (LBL) 法および spin-assisted layer-by-layer assembly 法 (spin-assembly) 法により交互積層化を行い、これらをナノレベルで積層することを試みた(図4)。交互積層化の際に用いた基板(シリコンウエハおよび石英基板)は、酸による洗浄処理を行った後、メルカプトプロピルトリメトキシシランを化学気相吸着法により固定化し、365 nm の UV 光を用いた酸化反応により表面上にスルホン酸基を導入した。そ

の後、1 mM のイモゴライト溶液（浸漬時間 20 分）と WS-PPP の溶液（浸漬時間 10 分）とを、洗浄を挟んで交互に吸着することで積層膜を形成させた。Spin-assembly 法に関しては、スピナーを用いて 6000 rpm の回転数で、各溶液と洗浄液を交互に滴下させ積層膜を形成させた。

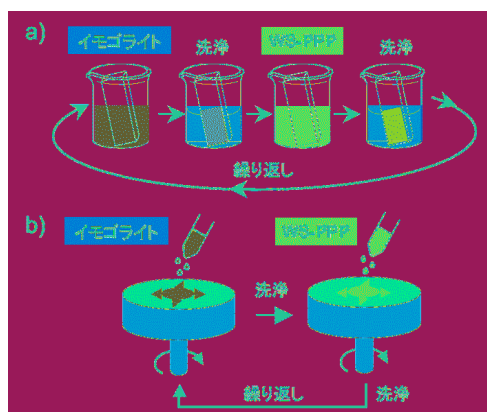


図4 LBL法と Spin-assembly法の模式図

各溶液を 30 回積層した LBL 積層膜の X 線光電子スペクトル測定を行った結果、103.6 eV と 75.8 eV に Si(2p) と Al(2p) に帰属されるピーク、169.7 eV には S(2p)由来のピークがそれぞれ観測されたことから、イモゴライトおよび WS-PPP の存在が確認された。Spin-assembly 法で作製した薄膜からも同様のピークが確認され、どちらの作製法においても交互積層膜の形成が示唆された。

一方、石英基板上に積層膜を形成することで、WS-PPP 由来の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。回数の増加に伴って膜厚および WS-PPP に由来する吸光度が直線的に増加することが明らかとなった（図 5）。LBL 法と spin-assembly 法における bilayer あたりの 345 nm における吸光度は、それぞれ平均で 0.048 と 0.027 と見積もられた。WS-PPP 以外のスルホネート基を有する共役ポリマーを用いても同様の現象が観測された。

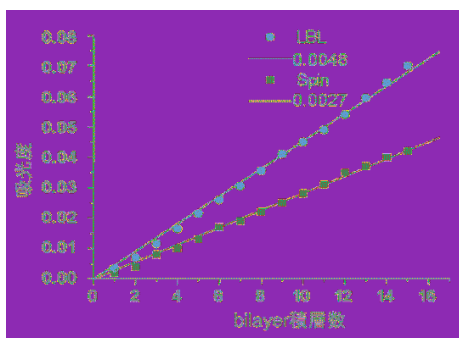


図5 LBL法と spin-assembly法で作製した積層膜の吸光度変化

積層膜の膜厚変化を原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により行った。積層膜の一部をスクラッチして、基板が露出した部分と積層膜が残っている部分との高さの差から膜厚を算出した。積層回数に対する膜厚変化の様子を図 6 に示す。LBL 法と spin-assembly 法のいずれにおいても、積層回数の増加とともに膜厚が直線的に増加していることが明らかとなった。また、今回の条件下においては、spin-assembly 法と比較して LBL 法の方が厚い積層膜を与えた。

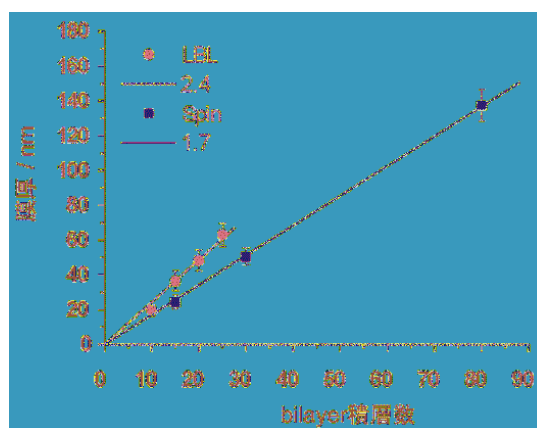


図6 LBL法と spin-assembly法で作製した積層膜の膜厚変化

さらに積層膜の表面モルフォロジーについて解析を行った結果、spin-assembly 法で調製した薄膜は、原子間力顕微鏡観察によりファイバー状の構造体が基板の中心から放射状に配向している特徴的な表面構造を有していることが明らかとなった。これはスピナーによる強い遠心力によりイモゴライトが配向したためと考えられる。実際にスピナー回転数を低くして調製したサンプルでは、あまり高い配向を示さなかった。偏光吸収スペクトル測定を行った結果、ファイバー状の構造体が基板の中心から放射状に配向していることに起因して、基板上の位置の違いにより偏光吸収特性が異なることも明らかとなった。spin-assembly 法により調製された積層膜では、サンプル中心では偏光子に対して平行方向の吸光度  $A(\text{spin})_0$  と垂直方向の吸光度  $A(\text{spin})_{90}$  の比  $A(\text{spin})_0 / A(\text{spin})_{90}$  は 1.1 以下（いずれも測定波長は 345 nm）であるが、大きく配向しているサンプルのエッジ部分では、 $A(\text{spin})_0 / A(\text{spin})_{90}$  は 1.5 を超える大きな値を示した（図 7）。一方、通常の LBL 法により作製された積層膜では、どの場所で測定しても異方性は観測されないことから、spin-assembly 法により作製された積層膜においてのみイモゴライトの配向に基づく共役ポリマーの配向制御が達成されたものと考えられる。

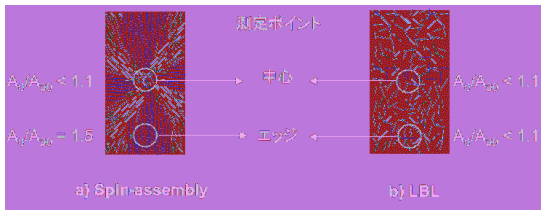


図7 LBL法とspin-assembly法で作製した積層膜の偏光吸収測定結果（偏光子に対して平行方向の吸光度  $A_0$ 、垂直方向の吸光度  $A_{90}$ 、波長 345 nm）

(2) ホスホン酸基との相互作用を利用した高分子組織体の構築

イモゴライト表面のアルミノール基は、ホスホン酸基やリン酸基と特に強い相互作用を示すことがこれまでに明らかとされており、イモゴライトの表面修飾や高分子や酵素との複合化に利用されてきた。例えばアルキルホスホン酸誘導体は図8に示すように、イモゴライト表面に強く吸着する。そこで、共役系オリゴマーであるオリゴチオフェン誘導体(HT3P)を分子設計・合成し、イモゴライトとの相互作用を検討した。

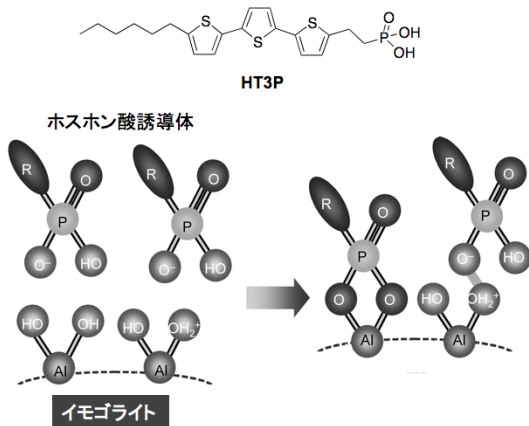


図8 HT3Pの化学構造式およびホスホン酸誘導体とイモゴライト表面との相互作用

固定化の確認は、赤外吸収スペクトル測定により確認した。イモゴライト表面に固定化されたチオフェン誘導体は、ナノファイバーによって構造制御されることが期待される。実際に HT3P の吸収および蛍光スペクトル測定を行った結果、ナノファイバー上では H 会合体を形成していることが示唆された。HT3P を単独で分散した場合と比較して、イモゴライト表面に固定化した場合は、イモゴライト表面で会合体を形成した状態で溶液中に分散しているため、吸収および蛍光スペクトルにおいてシフトが観測された。このようなアプローチはナノ粒子などの別の無機

ナノ構造体にも適用可能であることも明らかにしており、様々な系へ展開する可能性を有している。

以上、本報告では、特徴的な繊維状構造を有する無機ナノ構造体を基盤とした高分子の組織化、新規機能性材料の開発に向けたアプローチについて最近の研究成果を示した。透明なナノ構造体の表面との相互作用を巧みに利用し設計を行うことで、様々な高分子の階層構造と光・電子機能を制御できる可能性が示された。無機ナノ構造体であるイモゴライトは、それ自身でもプロトン伝導性や液晶性などが報告されており、今後、緻密なシステム設計に基づく構造制御により更に革新的な機能発現へと繋がる可能性を十分に有している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

- ① Nattha Jiravanichanun, Kazuya Yamamoto, Atsushi Irie, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Preparation of Hybrid Films of Aluminosilicate Nanofiber and Conjugated Polymer, *Synth. Metals*, 159, 885-888 (2009)、査読有
- ② Nattha Jiravanichanun, Kazuya Yamamoto, Hiroaki Yonemura, Sunao Yamada, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Fabrication of Conjugated Polymer Hybrid Thin Films with Radially Oriented Aluminosilicate Nanofibers by Spin-Assembly, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 1663-1668 (2008)、査読有
- ③ Takahiro Akinaga, Shigekazu Yasutake, Sono Sasaki, Osami Sakata, Hideyuki Otsuka, Atsushi Takahara, Analysis of Molecular Aggregation States in Pentacene Thin Films Prepared from Soluble Precursor, *Chem. Lett.*, 35, 1098-1099 (2006)、査読有

〔学会発表〕(計30件)

- ①Yah Weng On et al., Molecular Aggregation State and Photovoltaic Properties of Chlorophyll Doped Conducting Poly(hexylthiophene)/MCM-41 Nanocomposites, 5<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, H21.3.15-17, Miyazaki, Japan.
- ②Nattha Jiravanichanun et al., Fabrication of Conjugated Polymer Hybrid Thin Films with

Radically Oriented Aluminosilicate Nanofibers  
by Spin-assembly, 18<sup>th</sup> Iketani Conference,  
H20.10.22, Hyogo, Japan.

③Atsushi Irie et al., Molecular Aggregation  
Structure of Terthiophene Derivative with a  
Phosphonic Acid Group on the Surface of  
Aluminosilicate Nanofiber, IUMRS-ICA 2008,  
H20.12.9-13, Nagoya, Japan.

〔図書〕(計3件)

①大塚英幸、無機ナノ構造体を基盤とする  
共役ポリマーの超階層制御、赤木和夫 監修、  
次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機  
能(分担執筆)、シーエムシー出版、200  
9、総ページ数(450ページ)

②大塚英幸、高原 淳、イモゴライトチュー  
ブ、超分子サイエンス&テクノロジー(分担  
執筆)、2009、総ページ数(1340ペ  
ージ)

〔その他〕

ホームページ

[http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp/mem  
ber/otsuka.html](http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp/mem<br/>ber/otsuka.html)

アウトリーチ活動

平成20年度 ひらめき☆ときめきサイエン  
ス(九州大学) 平成20年8月9日開催

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大塚 英幸 (OTSUKA HIDEYUKI)  
九州大学・先導物質化学研究所・准教授  
研究者番号：00293051

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし