

平成21年5月25日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19810005  
 研究課題名（和文） 電解重合法による配向性導電性高分子-カーボンナノチューブ複合薄膜の創製と応用  
 研究課題名（英文） Fabrication and Applications of Aligned Conducting Polymers-Carbon Nanotubes Hybrid Thin Films by Electropolymerization  
 研究代表者  
 馬場 暁 (BABA AKIRA)  
 新潟大学・超域研究機構・准教授  
 研究者番号：80452077

研究成果の概要： 本研究では、導電性高分子薄膜や有機薄膜とカーボンナノチューブからなる複合薄膜の作製や配向を行うためのパターニングを行いセンサーなどデバイス応用のための基礎的な研究を行った。まずカーボンナノチューブをテルチオフェンなどのエレクトロアクティブな分子と $\pi$ - $\pi$ 相互作用により吸着させて溶液中に分散し、分散した複合体を用いて電解重合法による薄膜化を行い、導電性高分子-CNT複合薄膜の作製について原子間力顕微鏡 (AFM) や光吸収特性、電気化学特性評価により検討を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・バイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ、導電性高分子、電解重合、有機薄膜、配向、表面プラズモン、パターニング、センサー

## 1. 研究開始当初の背景

簡便にポリマーやカーボンナノチューブを配向させることは、効率的な電荷輸送や偏光発光などが可能となることから、電界効果トランジスタ (FET) や有機発光ダイオード (OLED)、センサーなどのデバイス応用において重要である。近年、マイクロコンタクトプリンティング、ディップペンナノリソグラフィ、ラビングなど様々な技術を用いた配向化への研究がなされてきている。

カーボンナノチューブは、頑丈で電気を効

率的に流せることから様々な研究が行われてきているが、薄膜化するための一番の問題としてほとんどの溶媒に溶けないことが挙げられる。これまでは、主にカーボンナノチューブを界面活性剤や高分子と溶媒に分散させて使われてきたが、絶縁物を大量に用いないと溶けないために、カーボンナノチューブの特性が失われてしまう欠点があった。また、カーボンナノチューブを化学的に修飾する方法も試されてきたが、処理の過程が多いことと化学修飾によりカーボンナノチューブ

ブの側面に穴が開くという問題もあった。このような中で、近年、カーボンナノチューブがピレンなどの有機半導体分子と $\pi$ - $\pi$ 相互作用により直に吸着して溶媒に分散することが報告され、半導体と金属のカーボンナノチューブを分ける作用があることも報告されている。また、光電変換素子への応用も考えられてきている。研究代表者も最近カーボンナノチューブと有機半導体であるフタロシアニンのナノコンポジット薄膜の作製を行ってきている。

研究代表者は、これまでポリアニリンやポリチオフェン誘導体の電解重合過程や導電性高分子のエレクトロクロミズム特性について電気化学表面プラズモン法や電気化学水晶振動子微量天秤法などを用いて詳細に調べてきている。また、マイクロコンタクトプリンティングを用いた電解重合法による導電性高分子のパターニングや、導電性原子間力顕微鏡を用いた導電性高分子の局所導電性制御・パターニングを行ってきている。これらの研究成果と上に述べた研究の背景を踏まえ、本提案での電解重合によるカーボンナノチューブ/導電性高分子薄膜の作製と有機分子-カーボンナノチューブ複合体の配向化とデバイスの応用への研究を行うことは、学問的だけでなく社会的にも大きな意義があると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、導電性高分子や有機半導体とカーボンナノチューブからなる複合超薄膜を作製し、その配向特性やパターニングを行い、デバイス応用に結びつけるための基礎的な検討を行うことを目的とした。これまでに電界重合が可能なエレクトロアクティブモノマーとカーボンナノチューブを $\pi$ - $\pi$ 相互作用で吸着させて電界重合した例はほぼ報告がされていない。この方法は今までの方法と比べて重合した導電性高分子とカーボンナノチューブが直に吸着しているため、電荷の移動が容易に行うことができ、導電率の向上、光電変換素子やバイオセンサなどへの応用が見込まれる。また、この方法を用いた複合超薄膜の作製、パターニングも高機能デバイスへの応用が期待できる。本研究では、導電性高分子薄膜や有機薄膜とカーボンナノチューブからなる複合薄膜の作製や配向を行うためのパターニングを行いセンサーなどデバイス応用のための基礎的な研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 電解重合法による導電性高分子-カーボンナノチューブ薄膜の作製

3電極セルを用いて、ポテンシostatで電位を印加して電解重合を行った。この時ITO基板を作用電極、銀・銀イオンを参照電極、白金を対極にした。カーボンナノチューブ、テルチオフェン、TBAPF<sub>6</sub>をアセトニトリルに溶解した試料を超音波処理により分散させ、遠心分離の後上澄みを取り、カーボンナノチューブが一様に分散した溶液を作製した。この溶液中で印加電位0~0.8V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)、3サイクルの条件で電解重合をおこない薄膜を作製した。その後この薄膜を光吸収特性、原子間力顕微鏡(AFM)で評価を行った。

### (2) 有機分子-カーボンナノチューブ薄膜の作製

Au/Crを真空蒸着した高屈折率ガラス上に交互吸着法によって有機色素-CNT複合超薄膜を堆積した。交互吸着法とは固体表面に互いに反対電荷を有する高分子また低分子の電解質を交互に吸着させて積層型薄膜を作製する手法である。交互吸着に使用する有機色素溶液にカーボンナノチューブを可溶化させるために、プラス、マイナスに帯電した二種類の有機色素溶液に、それぞれカーボンナノチューブを混合させたものを超音波振動により分断・分散し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用により修飾させる。その後、遠心分離により分散されなかったカーボンナノチューブや分断されなかったカーボンナノチューブを分離する操作を行う。交互吸着法の模式図を図1に示す。本研究ではカチオンの有機色素として、

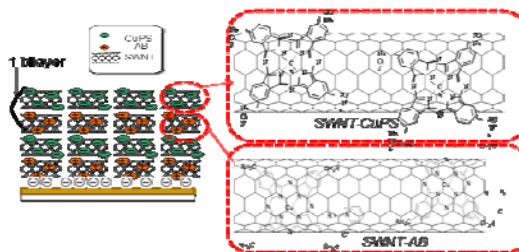


図1 交互吸着法の模式図

5, 10, 15, 20-Tetrakis(1-methyl-4-pyridyl)-21H-, 23H-porphyrine tetra-*p*-tosylate salt (TMPyP) 溶液、アニオンの有機色素として銅クロロフィリンナトリウム溶液、または Alcian Blue, pyridine variant (AB) kationn 溶液と、Copper(II) phthalocyanine-tetrakisulfonic acid tetrasodium salt (CuPS) アニオン溶液を用いた。

### (3) 有機分子-カーボンナノチューブのパターニングと配向

さらに、この有機半導体-CNTを用いたパターニングや超薄膜の作製も試みた。この時、カーボンナノチューブと水溶性フタロシア

ニンを吸着させることにより、有機半導体とカーボンナノチューブのナノコンポジットを溶液中で可溶化し、マイクロコンタクトプリンティング法、ディップペンナノリソグラフィ法によりパターン化、配向化を試みた。

#### 4. 研究成果

カーボンナノチューブをテルチオフェンなどのエレクトロアクティブな分子と $\pi$ - $\pi$ 相互作用により吸着させて溶液中に分散し、分散した複合体を用いて電解重合法による薄膜化を行った。図2に、導電性高分子-CNT複合薄膜の作製中のサイクリックボルタンメトリー特性を示す。図より、カーボンナノチューブが含まれている場合は、電流が増大しているのが分かる。また、これらについて原子間力顕微鏡(AFM)や光吸収特性、電気化学特性評価により検討を行った。この結果、カーボンナノチューブの導入による電気化学特性の向上や、導電性高分子とカーボンナノチューブの相互作用による光吸収特性の変化が得られた。

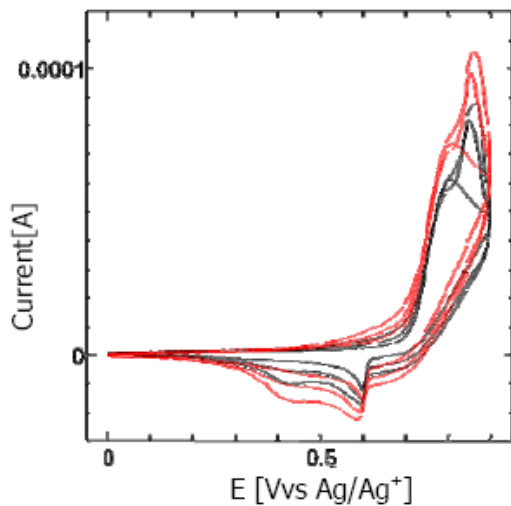


図2 カーボンナノチューブ-テルチオフェンの電界重合(赤)、テルチオフェンのみの電界重合(黒)

また、水溶性フタロシアニンやポルフィリンなどの有機半導体とカーボンナノチューブからなる分散溶液も作製し、分子オーダーで制御された超薄膜の作製を行った。この結果、カーボンナノチューブの効果による電気化学特性の向上が得られた。図3にカーボンナノチューブがある場合と無い場合のフタロシアニン薄膜の電気化学特性を示す。

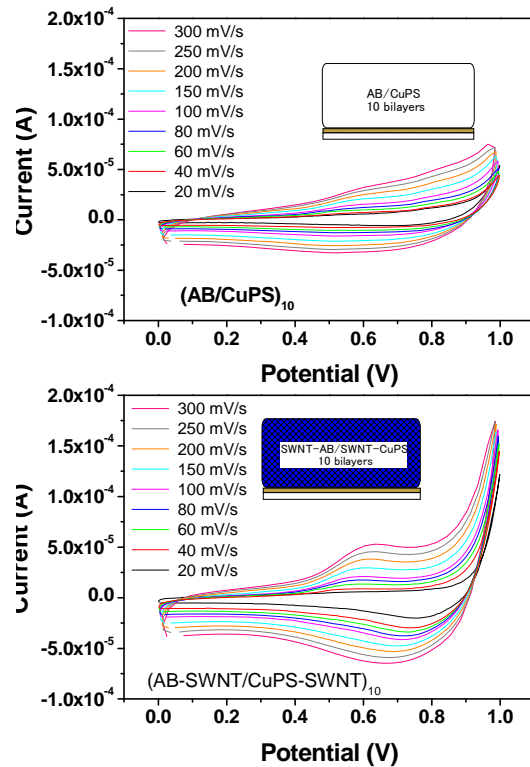


図3 電気化学特性：フタロシアニン薄膜(上：CNT無し) CNT-フタロシアニン複合薄膜(下：CNT無し)

また、有機半導体からカーボンナノチューブへのエネルギー移動による蛍光のクエンチング効果が得られた。図4にその測定結果を示す。図のように、カーボンナノチューブの濃度を増すに従ってポルフィリン、クロロフィルの蛍光強度が減少しているのが観測されている。

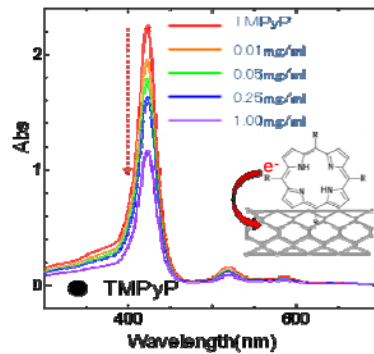


図4 蛍光特性 ポルフィリン-CNT

さらに、この有機半導体-CNTを用いたパターンニングや超薄膜の作製も試みた。この時、カーボンナノチューブと水溶性フタロシアニンを吸着させることにより、有機半導体

とカーボンナノチューブのナノコンポジットを溶液中で可溶化し、マイクロコンタクトプリンティング法、ディップペンナノリソグラフィ法によりパターン化、配向化を試みた。いずれの場合も、良好なパターン・配向が形成されていることがAFMなどにより確認された。

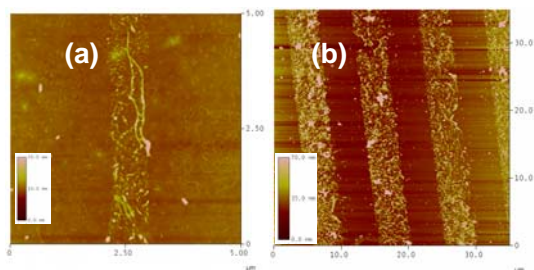


図5 パターン化されたフタロシアニン-CNTコンポジット：(a) 1 μm幅、(b) 5 μm幅

図5にマイクロコンタクトプリンティング法によりパターン化されたフタロシアニン-カーボンナノチューブコンポジットのAFM像を示す。図から、1 μm幅のスタンプを用いた時はカーボンナノチューブがある程度ラインに沿って配向しているのに対して5 μm幅のスタンプを用いた場合はカーボンナノチューブがパターンされたラインの中でランダムに配向していることが分かった。さらに、ディップペンナノリソグラフィ法により、フタロシアニン-カーボンナノチューブのパターニング・配向化を行った結果を図6に示す。図から、幅100nm以下で高さは10nm程度のコンポジットパターニングが可能となったことが分かる。

これらの成果を元に、今後は複合薄膜にした時の基礎物性の詳細な評価と、バイオセンサーや光電変換デバイスへの応用について検討を行う。

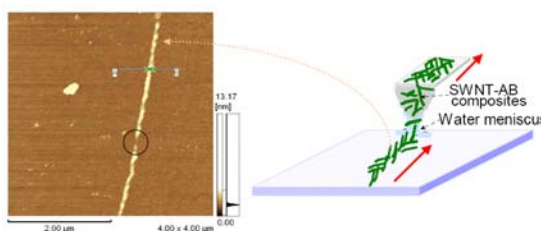


図6 フタロシアニン-カーボンナノチューブコンポジットのディップペンナノリソグラフィ法によるパターニング

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Akira Baba, Fuminobu Sato, Nobuko Fukuda, Hirobumi Ushijima, Kiyoshi Yase: “Micro/Nanopatterning of Single-Walled Carbon Nanotubes/Organic Semiconductor Composites” *Nanotechnology*, Vol. 20, pp85301 (6pp) (2009) 査読有
- ② Akira Baba, Fuminobu Sato, Nobuko Fukuda, Hirobumi Ushijima, Kiyoshi Yase “Fabrication and characterization of nanostructured carbon nanotubes/organic materials composites” *Polymer Preprints*, Vol. 48, pp56-57, 2007 査読無

〔学会発表〕(計8件)

- ① A. Baba, Y. Kanetsuna, T. Matsuzawa, Y. Ohdaira, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko “Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotubes/Organic Semiconductor Hybrid Multilayers Prepared Using Layer-by-Layer Self-Assembly Approach” *AsiaNANO2008*, B-01-6, Singapore, November 2008 (シンガポール)
- ② 金網慶典、馬場暁、金子双男、加藤景三、新保一成 “交互吸着法による水溶性フタロシアニン-カーボンナノチューブ複合超薄膜の作製” 平成20年度電子情報通信学会信越支部大会 2008年9月27日長岡工業高等専門学校(新潟県長岡市)
- ③ 松沢泰平、馬場暁、大平泰生、新保一成、加藤景三、金子双男 “交互吸着法による有機色素-カーボンナノチューブ複合超薄膜の作製と評価” 平成20年度電子情報通信学会信越支部大会 2008年9月27日長岡工業高等専門学校(新潟県長岡市)
- ④ Akira Baba, Ryohei Oyanagi, Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Guoqian Jiang, Rigoberto Advincula “Surface Manipulation of Conjugated Precursor Polymer Thin Films by AFM Nanolithography” *US-Japan POLYMAT2008 Summit*, 27, Ventura, California, August 2008 (米国カリフォルニア州ベンチュラ市)
- ⑤ Akira Baba, Yoshinori Kanetsuna, Taihei Matsuzawa, Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Nanostructured Carbon Nanotubes/Organic Semiconductor Hybrid Multilayers Prepared Using

Layer-by-Layer Self-Assembly  
Approach” CARBON2008, 15-P-170,  
Nagano, July 2008 (長野市)

- ⑥ Akira Baba “Conducting Polymer Ultrathin Film Based Electrochemical Surface Plasmon Resonance Sensor” Seminar on Conducting Polymers, CNT Composites and Applications 2008年6月7日チェンマイ大学 (タイ)
- ⑦ Akira Baba, Fuminobu Sato, Nobuko Fukuda, Masayuki Chikamatsu, Hirobumi Ushijima, Kiyoshi Yase “Patterning and Alignment of Single-Walled Carbon Nanotubes-Organic Semiconductor Composites” Korea-Japan Joint Forum (KJF), p108, Seoul, Sept. 2007, Korea University (韓国ソウル)
- ⑧ Akira Baba, Fuminobu Sato, Nobuko Fukuda, Hirobumi Ushijima, Kiyoshi Yase “Fabrication and characterization of nanostructured carbon nanotubes/ organic materials composites” Symposium in Polymer Chemistry Division, American Chemical Society (ACS) national meeting in Boston, August, 2007 (米国ボストン)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

馬場 暁 (BABA AKIRA)

新潟大学・超域研究機構・准教授

研究者番号：80452077

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者