

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850004

研究課題名（和文）酸化亜鉛ナノロッド／高分子ハイブリッド材料の成形加工と
新規青色発光素子への展開研究課題名（英文）Fabrication of zinc oxide nanorods / polymer hybrid materials
for new blue emission devices

研究代表者

久保 祥一 (KUBO SHOICHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：20514863

研究成果の概要（和文）：

高アスペクト比の酸化亜鉛ナノロッドを再現性よく合成する方法を探索し、強塩基アルコール中での合成法を見出した。アルコールの種類によって得られるナノ結晶の成長が異なることを確認した。また、複合化させるのに適切な物性を持つ高分子材料を設計・合成し、シアノビフェニル基を側鎖とするポリメタクリレート液晶性を評価した。側鎖の長さにより液晶性が異なり、長さの異なるユニットをランダムに導入した場合に、協同して液晶性を示すことが分かった。

研究成果の概要（英文）：

A synthesis method of zinc oxide nanorods with high aspect ratio was investigated. The nanorods could be obtained in basic alcoholic solution, and the growth of the nanocrystals depended on kinds of alcohol. Polymers suitable for developing hybrid materials were designed. Poly(methacrylate) having side chain cyanobiphenyl moieties were synthesized, and their liquid crystal properties dependent on alkyl spacer lengths were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：機能材料化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：ナノロッド、高分子、発光素子、成型

1. 研究開始当初の背景

白色LEDは、ディスプレイのバックライトや照明器具のような面光源として用いられることが期待される。エネルギー効率や輝度・性能の向上、製造プロセスの簡略化・低コスト化が求められている。白色LEDを実現するために用いられている方法は、窒化ガリウムからなる青色発光素子を用い、長波長で

発光する蛍光体または燐光体を組み合わせることにより、発光部分から得られた青色高が蛍光（燐光）体を励起し、両者の色を組み合わせることで白色を得るものである。真空系で成膜される窒化ガリウムに変わる、低コストに作製できる高効率な青色発光素子が求められている。

青色発光体の候補として、酸化亜鉛が挙げ

られる。酸化亜鉛は 3.36eV と広いバンドギャップを持ち、青色に発光する。また、自由励起子結合エネルギーが約 60 meV と、現在青色発光素子として実用化されている窒化ガリウムの場合(24 meV)と比べて大きい。室温における熱エネルギーと比べても十分に大きいため、室温でも効率的に発光する。さらに、無毒であり環境負荷が小さいことから、現状の窒化ガリウムを置き換える可能性がある材料として注目されている。今のところ、酸化亜鉛薄膜を CVD 法などによって作製し、電界発光させる方法が提案されており、p 型と n 型の酸化亜鉛薄膜の p-n 接合によって効率よく発光させる技術が報告されている。CVD による作製法は均一に発光を実現できるものの、高温・高真空が必要となるために高コストになりやすく、また量産という点で課題を抱える可能性も否定できない。

一方、酸化亜鉛をナノサイズ化すると、量子ドット効果によって発光効率が向上し、光励起発光(蛍光や燐光など)が観察されるようになる。ナノ粒子やナノロッドの光物性を観測した様々な報告例がある。液相で比較的穏やかな条件で合成可能であり、大量合成への道筋も考えられる。特にナノロッドは励起・発光にそれぞれ異方性を持つことから、偏光発光デバイスを得られる可能性を秘めている。しかし、これまでの報告では、ナノロッドを規則的に配列させた例はほとんど無く、報告されているのはコロイドとして分散した状態での巨視的な発光挙動であるため、単一粒子測定以外では偏光発光デバイスに直接つながる特性は得られていない。したがって、ナノロッドの配列構造を得ることは重要な研究課題である。

2. 研究の目的

青色発光材料として期待される酸化亜鉛ナノロッドを高アスペクト比で合成し、この配列構造を形成させることによって、ナノロッドに由来する異方的物性を引き出す基礎となる手法を創製することを目指す。配列構造を形成させるために、高分子材料とのハイブリッド化およびナノインプリントによる成形加工を用い、高い規則性で配列させる手法を探索するとともに、青色発光デバイスへ展開することを目的とする。青色発光デバイスは白色発光を実現する基本素子として用いられ、ディスプレイや照明などの設計に重要である。ZnO は広いエネルギーバンドギャップによって青色発光を示し、有望な材料と考えられている。さらに、ナノロッドを形成することによって効率よく発光を示す。この ZnO ナノロッドを、マイクロ相分離構造を形成する高分子材料とのハイブリッド化という化学的視点から高い規則性をもって配列させる、工業化に適した手法を見出すとともに、

偏光性の青色面発光デバイスへ展開することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 酸化亜鉛ナノロッドの作製条件の検討
直径が小さくアスペクト比が高い形状であり、なおかつ青色領域で高い発光効率を発現する適切な合成条件を探索する。合成したナノロッドのサイズ、結晶状態や光学特性を、透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折(XRD)、紫外可視分光光度計、蛍光分光光度計などによって測定する。

(2) 酸化亜鉛ナノロッドの表面修飾

マイクロ相分離構造を発現するブロックコポリマーとハイブリッド化するために、シリンダー部分と酸化亜鉛ナノロッドとの親和性を高めることによって配列を促すことを計画している。このために、ナノロッドの表面を保護基で修飾する方法を探索する。

(3) 酸化亜鉛とのハイブリッド化を目指したブロックコポリマーの組成の検討

酸化亜鉛ナノロッドとハイブリッド化させるために、ナノロッド親和性の部分と、マイクロ相分離を形成して配向を誘導する部分との、2種類の構造からなるブロックコポリマーを設計する必要がある。ここでは、ポリエチレンオキシド(PEO)を親和性部、ポリ(メタクリレート)を配向誘導部とするブロックコポリマーを設計する。このための基礎として、ポリ(メタクリレート)部分の構造を検討・合成する。得られたポリ(メタクリレート)の高分子や液晶としての熱物性を評価する。

(4) 酸化亜鉛とブロックコポリマーとのハイブリッド化および発光素子への展開検討

表面修飾した酸化亜鉛ナノロッドを添加し、コポリマーの薄膜中でナノロッドがどのような状態で存在するかを調べる。分散状態は光学顕微鏡や電子顕微鏡などの手法を併用する。それらの結果から、ナノロッド規則配列させてハイブリッド化させるのにどのような条件が必要かを検討し、ブロックコポリマーの構造・組成を選定する。これに基づき、青色発光素子への展開を検討する。

4. 研究成果

(1) 酸化亜鉛ナノロッドの合成

酢酸亜鉛二水和物をエタノールに溶解した。また、対してナトリウムメトキシドのエタノール溶液を調製し、少量の水に加えた。これらの溶液を混合し、40 °C で 24 時間攪拌し、酸化亜鉛ナノ結晶の分散液を得た。得られたナノ結晶の形状を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、光学特性を紫外可視分光光度計および蛍光分光光度計により測定した。また、反応溶媒にメタノールを用いて同様に合成し、アルコールの種類による物性の変化を調べた。

図1に、得られた酸化亜鉛ナノ結晶のTEM像を示す。エタノール中で合成したものは、幅が約5 nm、長さ50 nm前後のナノロッド状となったのに対し、メタノール中では約10 nmのナノ粒子状となった。いずれのナノ結晶も、 $\lambda = 350$ nm にバンド端を持つ吸収スペクトルを示したが、エタノール中で合成されたものがややブロードな吸収を示した(図2(a))。一方、 $\lambda = 350$ nm で励起して発光特性を調べたところ、エタノール中で合成されたものは $\lambda = 600$ nm を中心に発光したのに対し、メタノール中で合成したものは $\lambda = 400 \sim 500$ nm を中心とした弱い発光を示した。これらの結果は、酢酸亜鉛二水和物の加水分解・縮合反応により酸化亜鉛が成長する過程に、溶媒の極性が影響を与え、ナノ結晶の形状や光学特性に変化を与えることを示唆した。

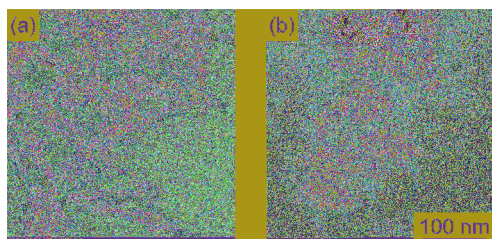


図1. アルコール中で合成した酸化亜鉛ナノ結晶のTEM像 (a)エタノール中 (b)メタノール中

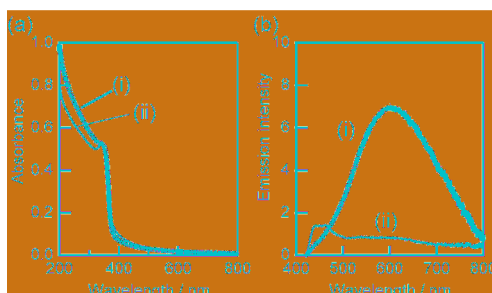


図2 ナノ結晶の(a)紫外可視吸収スペクトル、(b)発光スペクトル。反応溶媒: (i)エタノール、(ii)メタノール

さらに、保護層としてポリエチレングリコールを添加することを試みた。上記の方法で酸化亜鉛ナノ結晶を合成する際に、反応系に分子量2000のポリエチレングリコールを添加し、ナノ結晶の成長や物性に与える影響を調べた。その結果、形状には大きな変化が現れなかったが、散乱損失の低減と、それに伴う発光強度の上昇が見られた。ポリエチレングリコールの添加により分散性が向上すること、保護層として有効に機能する可能性があることを示した。

(2) 高分子の設計および合成

酸化亜鉛ナノロッドとハイブリッド化する高分子を設計する基礎として、ポリ(メタクリレート)を設計・合成した。シアノビフ

ェニル基を側鎖とするポリ(メタクリレート)を設計し、原子移動ラジカル重合(ATRP)法によりスペーサー長の異なる2種類の側鎖をランダムに導入した共重合体を合成し、液晶性や相転移挙動への影響を検討した。

モノマーとして、スペーサー長3と8のシアノビフェニルオキシアルキルメタクリレート **MA3**、**MA8** を合成した。

それぞれのモノマーから、ATRP法により、ホモポリマー **pMA3** と **pMA8** を合成した。また、両モノマーを1:1のモル比で混合して得たランダム共重合体 **p(MA3-co-MA8)** を合成した。ランダム共重合体中の共重合比はNMR測定により求めた。熱物性を示差走査熱量測定(DSC)および偏光顕微鏡観察により検討した。

図3に、昇温過程での重合体のDSC曲線を示す。**pMA3** は 90°C にガラス転移を示し、相転移は観察されなかった。一方、**pMA8** は、 54°C でガラス転移を示し、熱量変化 $\Delta H = 2.78 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ の相転移が 117°C で観察された。**p(MA3-co-MA8)** は、2種のホモポリマーの中間的な物性を示し、 51°C にガラス転移、

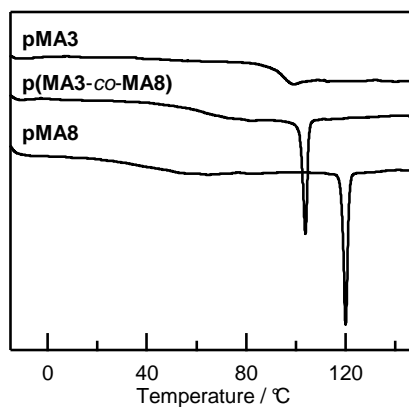


図3 合成したポリ(メタクリレート)のDSC曲線

101°C に相転移を示した。**p(MA3-co-MA8)** の中で $n = 8$ の成分のみが配向・相転移すると仮定すると、 ΔH は $(2.78 \times 10^3 \times 0.47) = 1.31 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ となるが、実際には $1.96 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。単独では相転移を示さない $n = 3$ の側鎖が、ランダムコポリマー中で配向形成に寄与していることが示唆された。

ブロックコポリマーのポリ(メタクリレート)部の液晶性は、マイクロ相分離構造の形成能に大きな影響を与える。さらには、酸化亜鉛ナノロッドとのハイブリッド化にも重要な因子であると考えられる。本研究成果は、酸化亜鉛ナノロッドを規則配列させる基盤技術を創成するための、重要な基礎的知見である。

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)

[学会発表] (計4件)

- ① Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa、
Synthesis of Zinc Oxide Nanorods by
Simple Reaction Route in Basic Ethanol、
The 4th International Symposium on
Integrated Molecular/ Materials
Engineering, 2009年10月27日、成都(中
国)
- ② Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa、
Synthesis of zinc oxide nanocrystals
in basic ethanol and methanol
solutions, The 5th International
Symposium on Integrated Molecular/
Materials Engineering, 2010年9月20
日、常州(中国)
- ③ 久保祥一、中川勝、塩基性アルコール中
における酸化亜鉛ナノロッドの合成およ
び発光特性、第59回高分子討論会、2010
年9月15日、札幌

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 祥一 (KUBO SHOICHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：20514863