

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2012～2014
課題番号：24350112
研究課題名(和文)ハイブリッド高分子ナノ集積体の非線形応答ダイナミクス

研究課題名(英文)Nonlinear Dynamics of Hybrid Polymer Nanoassemblies

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) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：様々な結晶相をとりうる強誘電性高分子ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をLangmuir-Blodgett法と組み合わせることで、強誘電性を示す β 相を選択的に発現するPVDF超薄膜の作製技術を見出した。オゾン処理を利用することで、プラスチックPET基板にSiO₂超薄膜を作製することができた。さらにSiO₂超薄膜の特性を活かした抵抗変化動作を実現した。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric polymer, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrathin films were prepared by the Langmuir-Blodgett technique. The film consists of high content of beta crystalline phases generated at the air-water interface. With the help of amphiphilic polymer poly(N-dodecylacrylamide), the films were successfully transferred on solid substrates by the vertical dipping method. Silsesquioxane polymer nanosheets were converted into SiO₂ nanofilms on flexible substrates through UV irradiation at ambient condition. Reversible conductivity switching was also demonstrated.

研究分野：高分子光機能

キーワード：超薄膜 高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

これまで Langmuir-Blodgett(LB)法により作製される高分子ナノ集積体を利用した光機能性発現に関する研究を行ってきた。両親媒性高分子であるアクリルアミド系ポリマーを基盤材料とした高分子ナノ集積体は、1層あたりの厚さがわずか1-2nmの超薄膜の積層構造からなる集積体であり、積層順序を変えることで任意の機能団を自在に配列制御できること、静電相互作用により様々な無機ナノ粒子を単粒子レベルで吸着可能なテンプレートとなりうることで特徴である。このような特徴を利用して、シルセスキオキサンを有する高分子ナノ集積体を作製し、室温大気下にて紫外光を照射することで組成が均一な SiO₂ 超薄膜を最小膜厚 1.6nm で得られることを明らかにしている。

このような有機と無機の精密集積であるハイブリッド高分子ナノ集積体を持つ特徴をさらに発展するために、ハイブリッド高分子ナノ集積体が光や電気などの外場に対して示す非線形応答性を明らかにすることで、低入力で測定可能な応答が得られ、超薄膜のゆえに低電圧駆動が可能であることを利用した低消費エネルギー型光電子機能素子の提案が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

ボトムアップ的にナノ材料を精密集積したハイブリッド高分子ナノ集積体を用いて、その非線形応答特性を二つの系を中心として明らかにすることを目的とする。まず一つは強誘電性高分子を利用した低消費エネルギー素子を目指す。さらに独自に見出した光酸化 SiO₂ 超薄膜についてその電子輸送特性を検討し、超薄膜中のトンネル電流の非線形性を利用したアクティブ電子素子としての可能性を追求する。

3. 研究の方法

両親媒性高分子材料 poly(*N*-dodecylacrylamide) (pDDA) を中心材料として、強誘電性高分子やシルセスキオキサンを含む高分子の単分子膜を作製、垂直浸漬法により積層することで高分子ナノ集積体を構築する。強誘電性高分子として知られているポリフッ化ビニリデン (PVDF) の場合、PVDF 溶液と pDDA 溶液を調製し、共展開による LB 法を用いて超薄膜作製を試みる。シルセスキオキサンを有するモノマーを用いて DDA との両親媒性高分子を重合し、LB 法により高分子ナノ集積体を作製する。室温・大気下紫外光を照射し、SiO₂ 超薄膜を作製する。得られた高分子ナノ集積体について、PVDF 超薄膜では結晶構造や強誘電性特性について X 線回折、原子間力顕微鏡、Brewster angle microscopy (BAM)、FT-IR を用いて検討する。SiO₂ 超薄膜では膜構造や絶縁特性について、上記の方法や二重リングプローブ法を用いて測定・評価する。

4. 研究成果

結晶相制御された強誘電性高分子超薄膜の作製およびそれを利用した不揮発性メモリへの展開

様々な結晶相をとりうる PVDF を LB 法と組み合わせることで、強誘電性を示す相を有する PVDF 超薄膜の作製技術を見出した (Macromolecules, 45, 9076 (2012))。PVDF 溶液と両親媒性高分子ポリ(*N*-ドデシルアクリルアミド) 溶液を調整した。50:1(モル比)の割合で水面上に展開し圧縮すると、安定な単分子膜状態が得られた。垂直浸漬法により単分子膜は規則正しく固体基板上に積層される(図1)。1層あたりの膜厚は2.3nmであった。FT-IR により膜中に存在する結晶相のうち、97%が β 相であることが判明した。

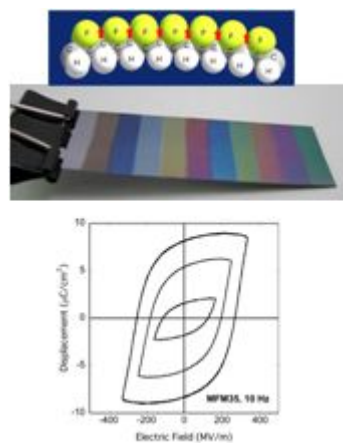


図1 強誘電性高分子超薄膜とP-Eヒステリシスカーブ

金属電極ではさみ、自作の Sawyer-Tower 法により分極(P) 電場(E)履歴を調べたところ、膜厚約 80nm のサンプルで 6.6 μ m/m 自発分極が得られた (J. Mater. Chem. C, (2014))。従来の延伸・加熱処理を必要とせず、様々な基板上に作製できる特徴を有する。PVDF 溶液の溶媒を適切に選択することで、相や相を選択的に発現できることを示した(図2。Soft Matter, 11, 1962 (2015))。

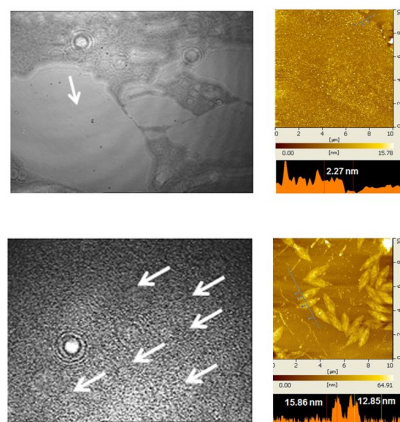


図2 PVDF の(上)NMP 溶液展開時の BAM 像および AFM 像

光酸化 SiO₂ 超薄膜を利用した電子デバイスへの応用

LB 法によりシルセスキオキサンを有する高分子超薄膜を作製し、室温大気下で紫外線照射することで SiO₂ 超薄膜を作製できることを利用して、SiO₂ 超薄膜の絶縁特性を二重リングプローブ法により調べた。低印加電圧領域では、印加電圧に対し電気抵抗が線形的に増加し、高電圧領域では抵抗が電圧の 3 乗に比例して増加する非線形性を示した (J. Mater. Chem. C, 2, 6727 (2014))。低電圧領域に対し、導電率を求めたところ、シリコンウェハー上で 10⁻¹⁰ Scm⁻¹ 以下の導電率を示した。この値はバルクの SiO₂ とほぼ同等の値であった。

オゾン処理を利用することで、プラスチック PET 基板に SiO₂ 超薄膜を作製することができた (図 3)。FT-IR で反応を追跡したところ、シルセスキオキサン含有高分子ナノシート中、N-ドデシルアクリルアミドやシルセスキオキサンのフェニル基の有機部分がまず光分解し、続いてかご構造のシルセスキオキサンから SiO₂ のネットワーク構造へと変化する様子を捉えることができた。オゾン処理の場合、有機部分の分解後、酸素源が膜内を拡散することで SiO₂ 形成が進行すると考えられ、シルセスキオキサンの高密度化が SiO₂ 超薄膜に重要であることが明らかとなった。さらに SiO₂ 超薄膜の特性を活かした抵抗変化動作を実現した。

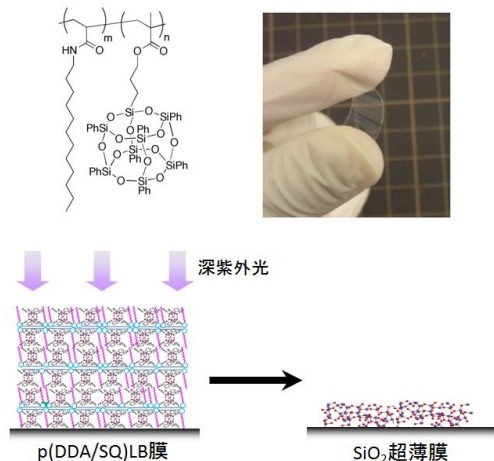


図 3 シルセスキオキサンを有する高分子ナノ集積体を利用したフレキシブル基板上への SiO₂ 超薄膜形成

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 10 件)

Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Asymmetric Ferroelectric Switching Based on an Al/PVDF Langmuir-Blodgett Nanofilm/PEDOT:PSS/Al Device, Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press 査読有

Yu Gao, Tao Chen, Shunsuke Yamamoto,

Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Superhydrophobic Porous Surfaces: Dissolved Oxygen Sensing, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7(6), 3468-3472 (2015). 査読有 DOI: 10.1021/am509147h

Huie Zhu, Jun Matsui, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Solvent-dependent properties of poly(vinylidene fluoride) monolayers at the air-water interface, Soft Matter, 11, 1962-1972 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/c4sm02800g

Shunsuke Yamamoto, Kazuki Sonobe, Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Flexible SiO₂ Nanofilms Assembled on Poly(ethylene terephthalate) Substrates through a Room Temperature Fabrication Process for Nanoscale Integration, J. Mater. Chem. C, 3(6), 1286-1293 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/C4TC02131B

山本俊介, 宮下徳治, 三ツ石方也 「ハイブリッド系高分子ナノシート材料の開発」, 化学工業, 65(12), 937-943 (2014). 査読無

Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Jun Matsui, Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Ferroelectricity of poly(vinylidene fluoride) homopolymer Langmuir-Blodgett nanofilms, J. Mater. Chem. C, 2(33), 6727-6731 (2014). 査読有 DOI: 10.1039/C4TC00600C

Masaya Mitsuishi, Tao Chen, Yu Gao, and Tokuji Miyashita, Luminescence Properties of Platinum Porphyrin Embedded in Multilayered Polymer Nanosheets, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 20(1), 6-11 (2014). 査読有

三ツ石方也, 宮下徳治, ハイブリッド高分子ナノ集積体, 高分子, 63(2), 106-107 (2014). 査読無

三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子によるナノシートデザイン 構造から光・電子制御まで, 化学と工業, 66(11), 906-908 (2013). 査読無

Huie Zhu, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita, Facile Preparation of Highly Oriented Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Nanofilms Assisted by Amphiphilic Polymer Nanosheets, Macromolecules, 45, 9076-9084 (2012). 査読有

DOI: 10.1021/ma301711g

[学会発表](計 17 件)

Shunsuke Yamamoto, Kazuki Sonobe, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Flexible SiO₂ Nanofilms Assembled on Poly(ethylene terephthalate) Substrates through a Room Temperature Fabrication Process, ACS 249th National Meeting, Denver, USA, 2015 年 3 月 24 日

北中孝尚, 山本俊介, 宮下徳治, 三ツ石方也, 高分子ナノシートから作製した SiO₂ 超薄膜の抵抗変化動作, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平塚, 2015 年 3 月 12 日

Kenya Indo, Shimpei Morita, Shunsuke Yamamoto, Keiko Tawa, Junji Nishii, Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Light Propagation Properties Using Polymer Nano-Assemblies on Metal Grating Surface, The 10th SPSJ International Polymer Conference, Tsukuba, 2014 年 12 月 5 日

山本俊介, 園部和輝, 三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシートをテンプレートとした酸化化物超薄膜の作製, 2014 高分子学会東北支部研究発表会, 2014 年 11 月 14 日(招待講演)

三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子超薄膜による表面・界面機能設計, 第 32 回高分子表面研究会講座, 2014 年 7 月 11 日(招待講演)

Masaya Mitsuishi, Kenya Indo, Shimpei Morita, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Keiko Tawa, and Junji Nishii, Bottom-up Design of Hybrid Polymer Nanoassemblies, NIMS Conference 2014, Tsukuba, 2014 年 7 月 3 日(招待講演)

三ツ石方也, 宮下徳治, 高分子ナノシートによる光電子機能材料への展開, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 30 日(招待講演)

三ツ石方也, ナノ構造制御された両親媒性高分子の光機能, 九州大学先端物質化学研究所先端高分子化学講演会, 福岡, 2014 年 2 月 10 日(招待講演)

Masaya Mitsuishi, Yu Gao, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Hybrid Polymer Nanoassemblies for Photonics Applications, KJFP2013, Seoul, 2013 年 11 月 25 日(招待講演)

Masaya Mitsuishi, Ultrathin Polymer Films Organized for Luminescence Oxygen Sensor Application, ICMR 2013 AKITA, 秋田, 2013 年 11 月 20 日, (招待講演)

Masaya Mitsuishi, Yu Gao, Tao Chen, Shunsuke Yamamoto, Tokuji Miyashita, Porous fluorinated polymer films for dissolved oxygen sensor applications, 4th Japanese-German Joint Seminar Molecular Imaging Technology for Interdisciplinary Research, Munich, Germany, 2013 年 9 月 24 日, (招待講演)

Huie Zhu, Shunsuke Yamamoto, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Masaya Mitsuishi, Tunable Ferroelectricity of Highly Oriented PVDF Homopolymer Ultrathin Films from Relaxor-like Ferroelectrics to Ferroelectrics, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 20 日

三ツ石方也, 機能性高分子超薄膜による発光制御を利用した光機能発現, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2012 年 9 月 16 日, (招待講演)

Huie Zhu, Masaya Mitsuishi, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Ferroelectric Nanocapacitors of Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Nanofilms for Nonvolatile Memories, M&BE7, Fukuoka, 2013 年 3 月 17 日

三ツ石方也, 高分子超薄膜による配向制御がもたらす光電子機能, 高分子学会九州支部フォーラム, 福岡, 2013 年 2 月 23 日 (招待講演)

Huie Zhu, Masaya Mitsuishi, Jun Matsui, Tokuji Miyashita, Electric Properties of Nonamphiphilic Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Nanofilm with Dominant Crystals, KJF2012, Sendai, 2012 年 8 月 30 日

三ツ石方也, 高分子超薄膜と高効率・高機能, 第 40 回東北地区若手研究会夏季ゼミナール, 仙台, 2012 年 7 月 26 日(招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

三ツ石方也, 宮下徳治, 第 7 章第 6 節ボトムアップ的手法によるハイブリッド高分子ナノ集積体を利用した光変換技術, 『光』の制御技術とその応用事例集, (株)技術情報協会, 596-601 (2014).

三ツ石方也, 宮下徳治, 3-2-2-3 高分子を利用したナノシート, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス, 583-587 (2014).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 抵抗変化メモリ素子および抵抗変化メモリ素子の製造方法

発明者: 山本俊介, 三ツ石方也, 宮下徳治, 北中孝尚

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-035643

出願年月日: 平成 27 年 2 月 25 日

国内外の別: 国内

名称: 多孔質構造体、それを用いた酸素センサーおよび分離膜、多孔質構造体の製造方法

発明者: 三ツ石方也, 宮下徳治

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-277308

出願年月日: 平成 24 年 12 月 19 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/mitsuishi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三ツ石方也 (MITSUIISHI Masaya)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：70333903

(2)連携研究者

山本 俊介 (YAMAMOTO Shunsuke)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：70707257
(平成25年度より連携研究者)