

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19310075

研究課題名（和文）反応吸着平衡制御を利用した化学液相成長法による 共役分子ネットワークの階層的構築

研究課題名（英文）Surface-Induced Chemical Liquid Deposition of Schiff Base Type p-Conjugated Polymers

研究代表者

國武 雅司（KUNITAKE MASASHI）

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：40205109

研究成果の概要：

pH により反応を制御することで、固液または液液界面に選択的にシフベースで結合された共役高分子薄膜を成長させる化学液相成長法を考案し、検討した。溶液相では、ギリギリ反応が進行しない条件に設定しておく、疎水性基板上において選択的に表面で反応が進行することを見いだした。単分子膜レベルでは、共役高分子鎖の一次元配列や、ポルフィリンを用いた二次元共役高分子の形成と観察に成功した。さらに多層化条件では、ナノシート構造やバンドル構造をもつ薄膜の作成に成功した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2008 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料

キーワード：(1) ナノ材料創成 (2) ナノ表面界面 (3) 共役高分子 (4) 超薄膜 (5) 化学液相成長

1. 研究開始当初の背景

芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒド間の縮合によるシフベースポリマーは負けるから、報告されていたが、不溶性のポリマー

が生じるだけで合成の確認以上の報告はされていなかった。フィルム化の検討なども全く行われていなかった。

2. 研究の目的

(1) 共役階層システムの化学液相成長技術の確立

反応(溶液相)と吸着(固液界面)の同時制御に基づく全く新しい化学液相成長法が、単分子層レベルの分子配列制御から、階層的に制御された多層膜まで、分子の組合せにより、多彩な分子ネットワークを形成・制御可能な方法論であることを明らかにする。

(2) 二次元 共役分子ネットワークの高解像度観察

電気化学STMを用いて二次元 共役高分子ネットワークの観察を行い、原子スケールの空間分解能でナノリンク分子構造、成長メカニズムを明らかにする。

(3) 光・電子物性と電子状態理論に基づく理論計算

二次元的膜面内だけでなく、三次元積層を自己組織的に行わせることで、共役芳香族ユニットを高次元で秩序的に集積化することを狙う。電気的・光学的諸物性を電子状態理論に基づく理論計算結果と照らし合わせることで、共役高分子から成る超階層構造の秩序性と機能の相関を探る。さらに有機トランジスタ、有機ダイオードとしてデバイスに組み込み、電子・光デバイスとしての可能性を探索する。

3. 研究の方法

@UV スペクトルを用いて溶液相での反応平衡の調査

@電気化学走査型顕微鏡を用いた 共役ポリマー単分子膜のその場観察

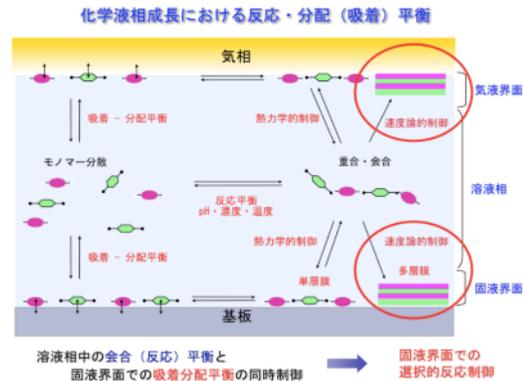
@AFM, SEM, TEM を用いた化学液相成長した 共役ポリマー超薄膜の形態観察

@UV、エリブソを用いた化学液相成長させた薄膜の分光測定

など

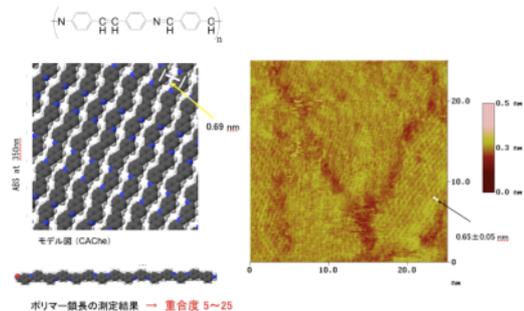
4. 研究成果

1級アミノ基とアルデヒド基をそれぞれ複数個有する芳香族化合物同士を、水溶液中で反応させることで、シフベースで結合された共役高分子が生成する。しかし、そのまま反応させると、不溶性の沈殿として回収さ



けである。そこでpHにより反応を制御することで、固液または液液界面に選択的に薄膜を成長させる化学液相成長法を考案し、検討した。溶液相では、ギリギリ反応が進行しない条件に設定しておくこと、疎水性基板上において選択的に表面で反応が進行することを見いだした。さらに条件の制御により、単分子膜レベルの構造制御と多層膜の構造制御の両方が可能であることが明らかになった。また気液界面にも超薄膜を形成することに成功した。

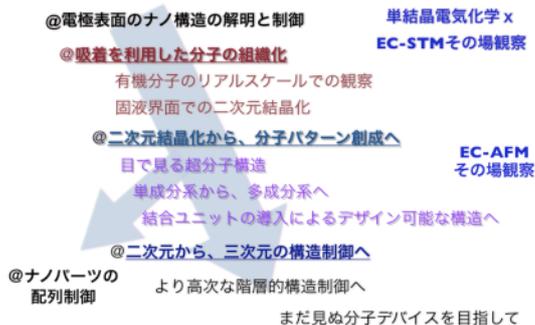
固液界面に成長した シフベース型π共役ポリマー単分子膜
Polymer (DASB-TPA) onto an Iodine-Modified Au(111)



単分子膜レベルでは、共役高分子鎖の一次元配列や、ポルフィリンを用いた二次元共役高分子の形成と観察に成功した。芳香族分子が自発的に共役で結合された一次元・二次元芳香族分子システムの構築は、バイオメティックな分子デバイスへと向かう大きな一歩であると言える。

吸脱着平衡を界面側に少し動かしたり、反応平衡を反応側に少しシフトすることで、ナノ構造を有する多層膜が連続して生成する条件の探索にも成功した。様々な疎水基板上に一次元共役高分子を自己組織的に成長させることが出来た。一次元共役高分子系において、ナノシート構造やバンドル構造を

固液界面・電気化学を利用した表面のナノ構造制御



作成する条件を明らかにした。この結果によって、機能分子を 共役結合で自己組織的に結合した超分子構造を構築できる手法が明らかとなり、分子デバイスの自己組織的構築へと添加していくことが期待される。

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)

[雑誌論文](計 3 件)

(1) Shintaro Kawano, Sayaka Nishi, Ryusuke Umeza and Masashi Kunitake

‘Propagation of polymer nanosheets from silica opal membrane gaps by thermal polymerization of bicontinuous microemulsions’ Chemical Communications 1688-1690(2009) 査読有

(2) Shinobu Uemura, Isao Taniguchi, Masayo Sakata, Masashi Kunitake

‘Electrochemical STM Investigation of C70, C60/C70 Mixed Fullerene and Hydrogenated Fullerene Adlayers on Au(111) Prepared Using the Electrochemical Replacement Method’ Journal of Electroanalytical Chemistry 623,1-7(2008) 査読有

(3) Lisa.M.Wesoloski, AdamZ.Stieg, Masashi Kunitake, Shane.Dultz, James.K.

Gimzewski

‘Observations of Image Contrast and Dimerization of Decacyclene by Low Temperature Scanning Tunneling

Microscopy”

Journal of Chemical Physics 127(17)
174703/1-7(2007) 査読有

[学会発表](計 6 件)

(1) 國武 雅司

固液・液液界面の動的平衡制御によるナノ界面構造制御

高分子学会九州支部フォーラム 「ソフトマター材料 -分子デザイン・分子集合構造・機能-」(2009.2.14)大分

(2) 國武 雅司

固液・気液界面におけるSchiff base型 共役高分子薄膜の化学液相成長
第57回高分子討論会(2008.9.25)大阪

(3) 國武 雅司

Construction of Hierarchical Nanostructures based on Management of Interaction Balances
日台表面・界面科学とナノ軟材料シンポジウム(2008.8.8-10)Taiwan

(4) 國武 雅司

固液界面・液液界面を利用したナノ構造制御
日本液晶学会ソフトマターフォーラム講演会「自己組織化とダイナミクス」
(2008.6.13)九州大学

(5) 國武 雅司

固液界面での吸着/反応平衡の制御を利用したナノ構造制御
電気化学 75 回大会(2008.3.30)山梨大学

(6) 國武 雅司

固液界面での吸着/反応平衡の制御を利用したナノ構造制御
第7回高分子学会中国四国支部高分子材料研究会(2008.1.11)鳥取大学

[図書](計 2 件)

著者名:Masachi.Kunitake

出版社名:Wiley-VCH Verlag, Weinheim

書名:Visualization of Cyclodextrins
in Supramolecular Structures
by Scanning Probe Microscopy
発行年 2008 年,319-322

著者名:國武 雅司
出版社名:丸善株式会社
書名:第 5 版実験化学講座 ” 表面・界面 ”
発行年 2007 年,283-301

6 . 研究組織

(1)研究代表者

國武 雅司(KUNITAKE MASASHI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号:40205109

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

杉本 学(SUGIMOTO MANABU)
(2007 年度は研究分担者)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号:80284735