

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 8日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651090

研究課題名（和文） 選択吸着を利用した蒸着重合法によるキラル分子薄膜の作製

研究課題名（英文） Chiral molecular thin films prepared by vapor deposition polymerization with selective adsorption

研究代表者

久保野 敦史 (KUBONO ATSUSHI)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：70234507

研究成果の概要（和文）：蒸着重合法によるキラル高分子薄膜の作製可能性について検討を行った。ラセミ体モノマーを用いたポリアミドにおいて、ヘリックス構造を有することが赤外吸光分析から明らかになり、局所的には選択的に特定の光学異性体のみが付着・重合していることが示唆された。以上の結果より、蒸着重合がキラル高分子薄膜の作製手法となり得ることが示された。また、水晶振動子式マイクロバランス(QCM)を利用した薄膜成長過程のその場観察により吸着・配向に関する基礎パラメータを評価した。

研究成果の概要（英文）： Thin polymeric films with chirality were prepared by vapor deposition polymerization. Helix structures were formed in the polyamide films from racemic monomers. This result indicates that the selective adsorption and reaction of a specific optical isomer occurred locally on the substrate and within the bulk. Moreover the quartz crystal microbalance technique realized the in-situ observation of the initial stage in film formation and provides important parameters for molecular adsorption and orientation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

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・ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造、薄膜、キラル、蒸着、ポリアミド

1. 研究開始当初の背景

溶剤フリー成膜法である蒸着重合法は、成膜条件の制御によりモノマー分子を積木細工のように累積させて重合させることが可能であり、選択的な吸着性を利用することでタンパク質やDNAのように様々な高次構造をもった高分子薄膜を作製することが可能となる。さらに、もし基板表面のキラリティが同様の機構で薄膜中に伝播するのであれば、医療用途などへの応用が期待されるキラル高分子薄膜を安価なラセミ体からも容易に作製することが可能になると考えられる。

2. 研究の目的

蒸着重合法においてキラル高分子薄膜の作製を試み、実際に得られた薄膜の構造および物性の測定結果から、本手法の適用可能性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

選択吸着などの分子間または分子-基板間の相互作用を利用して、キラル高分子薄膜の作製を試みる。具体的には、基板表面を修飾することによりラセミ体のモノマーから選択的に特定の光学異性体のみを付着・重合

させることでキラル高分子薄膜の作製を試みる。また、得られた薄膜の構造および光学物性を測定し、重合条件と構造・物性の相関について検討する。さらに、水晶振動子式マイクロバランズ(QCM)を利用して、薄膜成長過程のその場観察を行う。得られた結果から薄膜の形成過程について検討するとともに、コンピュータシミュレーションを利用して螺旋を伴う高次構造の発現機構解明を目指す。

(1) キラルなモノマーからの蒸着重合
モデル分子として長鎖ジアミンに側鎖の付いたキラル分子と脂肪族ジカルボン酸クロリドを用い、気相において基板上への高分子膜形成を試みる。

(2) 選択吸着・配向や水素結合性を利用したキラル高分子膜の蒸着重合
・水素結合によりコンフォメーションが固定され、水素結合の伝播を生じるか否かを確認する。

(3) 吸着・配向に関する基礎パラメータの評価
・モデル分子を用い、気相における基板上への付着挙動を詳細に解析する。

・精度を向上させたQCMを用いて、分子層単位での付着・成長挙動(付着量の時間変化)を測定する。

(4) 選択吸着・配向初期過程のシミュレーション計算
・有機分子の選択性を考慮し、初期過程における配向現象について検討する。

(5) 蒸着重合法によるキラリティ制御の可能性に関する検討

申請期間中に得られた研究結果およびこれまでに得られた知見から、蒸着重合によるキラリティ制御の可能性について統合的な検討を行う。

・基板修飾によりラセミ体のモノマーから光学活性の高分子薄膜が形成可能であるか。

・基板修飾によりアキラルなモノマーから光学活性の高分子薄膜が形成可能であるか。

・水素結合により双極子などの配向性を伝播させることでキラリティ制御が可能であるか。

(6) 研究成果の総括および発表
得られた成果を総括し、国内外の学会で発表するとともに原著論文として発表する。

4. 研究成果

(1) キラル分子の蒸着重合

①緒言

ドライプロセスによりポリアミドなどの高分子薄膜を形成する技術として開発された蒸着重合法は、高機能性高分子薄膜の作製法として有望視されている。この方法を用いて主鎖に光学活性中心をもち、立体構造が高度に制御されたキラル高分子薄膜を作製で

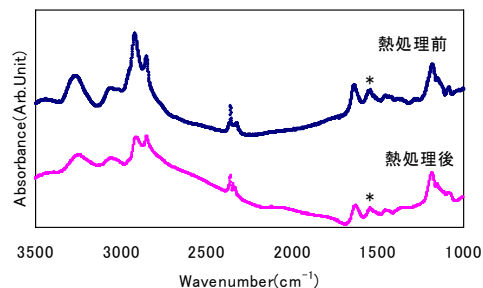


Fig.2 真空中での同時蒸着膜のIRスペクトル

きれば、バイオセンサーなど様々な素子に応用することが可能になる。本研究では常圧交互蒸着重合、真空蒸着重合によりキラル高分子薄膜を作製し、付着・重合挙動および高次構造について検討した。

②実験

本研究ではモノマーとしてセバシン酸ジクロリド(SDC)と2-メチル-1,5-ジアミノペンタン(MDAP)、基板として金をコートした水晶板を用い、常圧下または真空中で蒸着重合を行った。ここで水晶板の共振周波数変化から付着量を求め、その時間変化を測定した。この試料を熱処理し、赤外(IR)吸収スペクトルにより構造を評価した。

③結果と考察

Fig. 1 に常圧交互蒸着時の膜厚変化を示す。常圧交互蒸着では各モノマーの導入に伴い階段状の付着量増加を示しており、交互に付着・重合していることがわかった。しかし、この条件ではMDAPが過剰に付着(物理吸着)しており、分子オーダーで交互に累積して重合した配向高分子膜を得ることはできなかった。そこで、蒸着量を制御するために真空中での蒸着を行った。

Fig. 2 に真空中での同時蒸着により作製した薄膜(膜厚:約4000Å)の熱処理前後のIRスペクトルを示す。CN伸縮振動のピーク(*)が、熱処理により低波数シフトしたことより、蒸着直後の薄膜は主に平行β-シート構造をとり、熱処理することによりα-ヘリックス構造に変化したものと考えられる。また、熱処理により全体のピーク強度が低下していることから、過剰モノマー、オリゴマーが再蒸発し、高分子薄膜のみが残存したものと考えられる。

以上の結果より、本研究で用いたラセミ体のモノマーの代わりにエナンチオマーなモノ

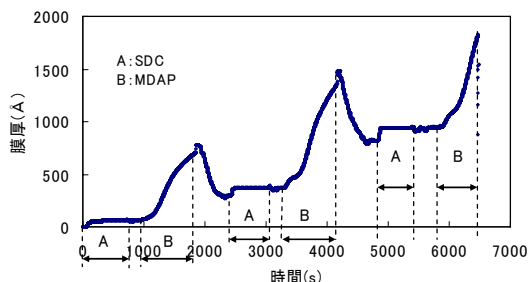


Fig.1 常圧交互蒸着時の膜厚変化

ノマーを用いることでキラル高分子薄膜を作製することができるものと考えられる。さらに、ラセミ体のモノマーを用いる場合でも、あらかじめ基板をキラルなチオールで処理することで、選択的な付着・重合を利用することにより自己選択的にキラル高分子薄膜を作製できるようになるものと考えられる。

(2) 蒸着重合における配向と水素結合の伝搬

① 緒言

蒸着重合法は真空中で2種類のモノマーを加熱蒸発させ、基板上で反応させ高分子薄膜を成膜する手法である。これまでに対称性の良い芳香族部位を有する蒸着重合半芳香族ポリ尿素に対して熱処理した際、水素結合を介した双極子の再配向が報告されている。

そこで本研究では熱処理時に化学構造が蒸着重合膜の高次構造に与える影響を明ら

かにするため、置換位置の異なるモノマーを用いて蒸着重合半芳香族ポリアミドを作製し、熱処理前後の水素結合性および双極子配向を検討した。

② 実験

半芳香族ポリアミド作製のため、対称性の異なる芳香族酸ジクロリドとしてイソフタロイルクロリド(IPC)とテレフタロイルクロリド(TPC)を、脂肪族ジアミンとして1,12-ジアミノドデカン(DADD)を用意した。基板にはアルミニウムを蒸着したガラス基板を用い、基板温度を20°Cに制御した。各モノマーの基板に対する供給が化学量論比となる温度を蒸気圧曲線から求め、蒸着重合を用いたTPC-DADDポリアミド作製時には蒸発源の温度をTPC:45°C、DADD:65°Cに、IPC-DADD作製時にはIPC:38°C、DADD:70°Cに制御した。得られた蒸着膜に対して100°C、150°C、200°Cで各10分間熱処理を行い、熱処理前後の赤外吸収スペクトルを、高感度反射法(RAS: Reflection-Absorption Spectroscopy)で測定した。

③ 結果と考察

Figure 3(a)にTPC-DADDポリアミドとIPC-DADDポリアミドの熱処理前後のIRスペクトル(RAS)を示す。熱処理前を破線で、熱処理後を実線で示した。Figure 3(a)よりTPC-DADDポリアミドにおいて200°Cの熱処理後、1640 cm⁻¹付近のC=O伸縮のピークの低波数側成分が増大した。このことからTPC-DADDポリアミドにおいて秩序性の高い水素結合が形成されたものと考えられる。

これに対しFig. 3(b)のIPC-DADDポリアミドにおいて200°Cの熱処理後、1650 cm⁻¹付近のC=O伸縮のピークの高波数側成分が増大した。このことからIPC-DADDポリアミドにおいて秩序性の低い水素結合が形成されたものと考えられる。

双極子配向に関して議論するため熱処理に伴うC=O伸縮およびN-H変角のピーク強度の変化をFig. 4に示した。TPC-DADDポリアミドにおいて100°Cの熱処理後、C=O伸縮の強度が増加したのに対し、N-H変角の強度に大きな変化が見られなかった。RAS法によるIRスペクトルの測定では、基板に入射してくる赤外光の電気ベクトルが基板に対し垂直な成分のみになっていることからフラットオン配向していたアミド結合が100°Cの熱処理により分子軸周りに回転し基板に対し垂直に配向したものと考えられる(Fig. 5a)。その後、150°Cの熱処理後においてC=O伸縮の強度が増加したのに対し、N-H変角の強度が減少した。このことから膜中にランダム配向していたアミド結合が基板に対し垂直に配向したものと考えられる。その後、200°Cの熱処理において、C=O伸縮、N-H変角共に強度が減少したことから低分子量体の再蒸発

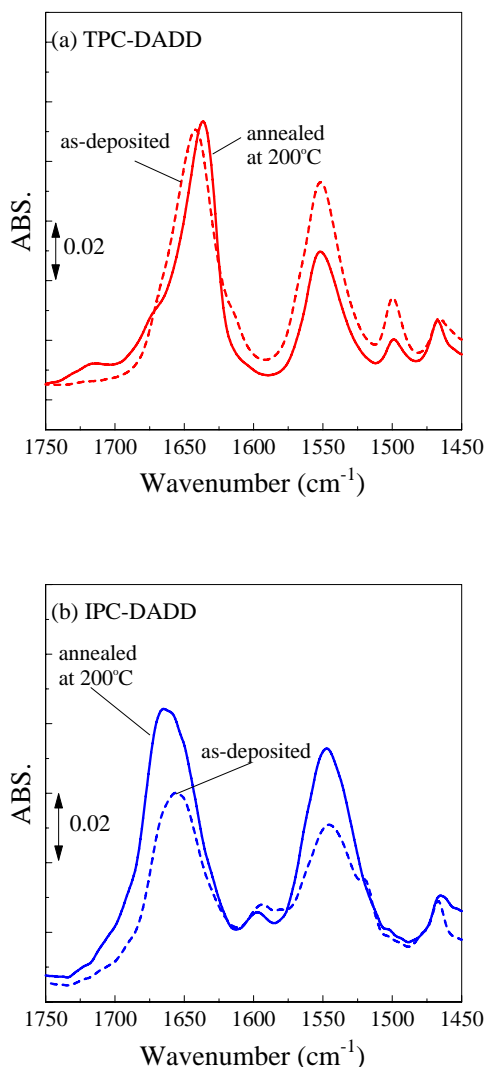


Fig. 3 蒸着重合ポリアミドの熱処理前後のIRスペクトル(RAS)
(a):TPC-DADD、(b):IPC-DADD

が起こったものと考えられる。

Figure 4 の IPC-DADD ポリアミドにおいて、の 100°C、150°C の熱処理後も C=O 伸縮と N-H 変角のピーク強度が熱処理前のものから大きな変化を示さなかった。このことから熱処理後も膜中の双極子配向に大きな変化が起こらなかったものと考えられる。その後の 200°C の熱処理において、C=O 伸縮と N-H 変角のピーク強度が共に増大した。このことからフラットオン配向していたアミド結合が 200°C の熱処理により立ち上がり、基板に対し特定の角度で傾いて配向し、C=O 伸縮と N-H 変角の両方が赤外光を吸収できたものと考えられる (Fig. 5b)。

作製手法による影響を 検討するため界面重合を用いて TPC-DADD ポリアミドおよび IPC-DADD 作製し、同様の熱処理を行い IR スペクトル (KBr 法) を測定した。界面重合で作製した TPC-DADD ポリアミドと IPC-DADD ポリアミドの IR スペクトルにおいて、熱処理前後に大きな変化が見られなかった。このことから界面重合において分子が平衡状態で凝集したものと考えられる。これに対して、蒸着重合では分子が非平衡状態で凝集したものと考えられる。

以上のことをまとめると、TPC-DADD ポリアミドにおいて、熱処理によって分子が運動で

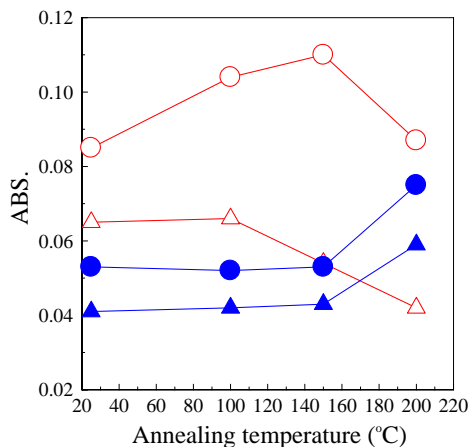


Fig. 4 熱処理に伴う各ピーク強度の変化
○: TPC-DADD の C=O 伸縮、△: TPC-DADD の N-H 変角

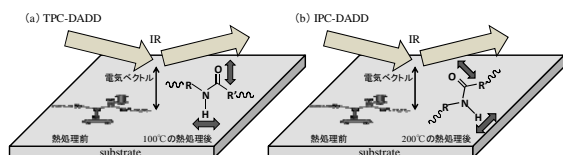


Fig. 5 熱処理に伴う双極子の再配向モデル
(a) 100°C の熱処理後の TPC-DADD ポリアミド
(b) 200°C の熱処理後の TPC-DADD ポリアミド

きるようになると双極子が基板に対し垂直に配向すると共に秩序性の高い水素結合を形成し、エネルギー的に安定な状態へと移行したものと考えられる。この現象に関してパラ系芳香族酸クロリドモノマーである TPC が主鎖に直線的な構造を与え、分子鎖が密なパッキングを形成する上で有利に働いたものと考えられる。

IPC-DADD ポリアミドにおいて、熱処理によって分子が運動できるようになると双極子が基板に対し特定の角度を持って配向すると共に秩序性の低い水素結合を形成し、エネルギー的に安定な状態へと移行したものと考えられる。IPC-DADD においては、メタ系芳香族酸クロリドモノマーである IPC が主鎖に屈曲した構造を与えたことにより、熱処理時の分子の凝集において秩序性の高い水素結合を形成し密にパッキングするよりも、分子鎖間の立体障害が小さくなるように疎にパッキングした方がエネルギー的に安定であったものと考えられる。

(3) その他

水晶振動子式マイクロバランス (QCM) を利用して薄膜成長過程のその場観察を行うことで、吸着・配向に関する基礎パラメータを評価し、データを蓄積することができた。さらに精度を向上させた QCM を用いて、分子層単位での付着・成長挙動 (付着量の時間変化) を測定することが可能となった。

選択吸着・配向初期過程のシミュレーション計算に関しては、有機分子の選択性を考慮し、特に初期における吸着・配向過程について、表面の修飾分子による差異を、吸着エネルギーの観点から検討したところ、顕著な表面分子種依存性がみられた。加えて、初期過程における配向現象について検討したところ、基板温度のわずかな違いで吸着挙動のみならず配向様式に大きな変化が見られた。これは、基板表面の修飾によっても大きく変化することが確認された。

(4) 総括

上述の結果より、蒸着重合において基板表面修飾による選択的な配向成長が確認され、キラル高分子薄膜の作製手法となり得ることが示された。

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 1 件)

(1) 久保野敦史, 有機・高分子薄膜の高次構造制御, 電子情報通信学会技術報告, 査読無,

〔学会発表〕(計 10 件)

- (1) K. Ueda, M. Ikebe and A. Kubono, Unusual Hydrogen Bonding Behavior in Polyamide Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization, The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012 年 12 月 11 日, Hyogo
- (2) 萩原清史, 池部雅俊, 伊東卓哉, 久保野敦史, 有機蒸着薄膜形成過程に及ぼす入射分子温度の影響, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 14 日, 愛媛
- (3) 池部雅俊, 上田和茂, 尾関遊之, 久保野敦史, 銅/ポリイミド界面の接着性に及ぼす蒸着重合ポリ尿素中間層の効果, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 12 日, 愛知
- (4) 尾関遊之, 池部雅俊, 上田和茂, 久保野敦史, 複雑形状基板への有機蒸着薄膜形成過程の解析, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 2012 年 6 月 6 日, 東京
- (5) 久保野敦史, 有機・高分子薄膜の高次構造制御, 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会, 2012 年 5 月 24 日, 東京
- (6) 上田和茂, 稲石勝典, 伊東卓哉, 久保野敦史, 交互蒸着重合におけるモノマー吸着過程の解析, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 東京
- (7) T. Ito and A. Kubono, Dipole Orientation in Polymeric Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization, 15th International Conference on Thin Films, 2011 年 11 月 9 日, Kyoto
- (8) 上田和茂, 池部雅俊, 伊東卓哉, 久保野敦史, 蒸着重合ポリアミド薄膜における水素結合性の置換位置依存性, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 28 日, 岡山
- (9) 伊東卓哉, 山本 希, 久保野敦史, 蒸着重合薄膜の構造に及ぼすモノマー供給速度の効果, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形
- (10) 上田和茂, 尾関遊之, 山本希, 伊東卓哉, 久保野敦史, 蒸着重合ポリアミドの水素結合性とモノマー構造の対称性, 平成 23 年度繊維学会年次大会, 2011 年 6 月 8 日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保野 敦史 (ATSUSHI KUBONO)

静岡大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 70234507

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
なし ()

研究者番号 :