

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620157

研究課題名(和文)共役系有機・高分子ナノファイバーの創製：高導電性から超伝導体へ

研究課題名(英文)Creation of Conjugated Organic and Polymer Nanofibers: High Conductivity to Super One

研究代表者

及川 英俊(Oikawa, Hidetoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60134061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：再沈法を用いて、両親媒性およびカルバゾイル基を有するジアセチレン(それぞれ、Am-D A、Cz-DA)のナノファイバー(NF)を作製し、固相重合によるポリジアセチレン(PDA)へ変換した。いずれのPDA NFも改良型Tapered Cell法を用いて、優れた配向薄膜とすることができた。

Poly(Am-DA) NFは中空構造であるので、化学ドーピングは容易に可能と考えられる。一方、Poly(Cz-DA) NFは、その結晶構造の剛性の高さから、ヨウ素ドーピングを行った結果、結晶格子の崩壊が観察され、導電特性は不安定であった。さらに、超伝導性について、NIMSの連携研究者と検討を加えた。

研究成果の概要(英文)：Nanofibers (NFs) of amphiphilic diacetylene (Am-DA) and DA having carbazoyl moiety (Cz-DA) have been fabricated by using the reprecipitation method, and further solid-state polymerized to convert into polydiacetylene (PDA) NFs. The oriented thin films with highly optical quality have been obtained successfully in any case of PDA NFs, when so-called Tapered Cell process was improved.

It is possible to make a process of chemical doping, since hollowed structure exists inside Poly(Am-DA) NF from TEM observation. On the other hand, crystal structure has been partially broken down, due to extremely high rigidity, in the case of iodide doping for Poly(Cz-DA) NF, and the conductivity was measured less reproducibly and unstably in the oriented thin films composed of Poly(Cz-DA) NFs. In addition, the possibility of super conductive PDA NFs was discussed in detail together with Research Collaborators of NIMS.

研究分野：光・電子機能性有機・高分子材料化学

キーワード：ポリジアセチレン ナノ結晶 ナノファイバー 再沈法 配向薄膜 ドーピング 導電性 超伝導体

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子ポリジアセチレン [PDA] は有機非線形光学材料として注目されており、これまでに、そのナノ結晶化も含めて広範な研究が展開されてきたが、これに対して導電性などの電子物性に関しては、基礎及び応用の両面に於いて必ずしも十分な解明がなされていない。すなわち、PDA は高い三次非線形光学感受率やフェムト秒程度の超高速光応答性を示すが、これに対して、PDA の電子物性に関する基礎及び応用の両面での研究は立ち後れており、例えばドーピングによる大幅な導電性向上は、ドーパントの低い拡散浸透性や分子配列・結晶構造の乱れの問題のために実現されていない。しかしながら、PDA には極めて高い移動度 ($ca. 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が理論的には予測されている。

最近、アルカリ金属ドーブ芳香族物質ピセンが超伝導転移温度 $T_c = 18 \text{ K}$ を示すという報告がなされた。しかしながら、室温動作への明確な展望は依然として見えていない。もとより、高導電性有機系材料が単純に超伝導体やバリスティック伝導体へ繋がる訳ではないが、「Little の励起子機構モデル」は有益な示唆を与える。有機系半導体の研究はまさに現在進行中ではあるが、さらなる高導電性、有機系超伝導体・バリスティック伝導体までを視野に入れた先行するあるいは類似の基礎的な研究例は国内外に無い。これまでの共役高分子コア-金属シェル型ハイブリッドナノ結晶作製手法のポテンシャルを活用した新たなドーピングプロセスの納入、選択的光励起や電子線照射を用いたカスケード現象による大量のキャリア発生の可能性が有るとの着想に至った。

2. 研究の目的

このような学術的背景を踏まえて、本申請研究課題では、「PDA-NF の精緻な作製手法の確立、内部の結晶格子構造を踏まえた導電性向上へ向けた新規ドーピングプロセスの導入と機構解明、超伝導体への設計指針の提案」を主たる研究目的とする。具体的目標として、以下の2項目を設定した。

(1) PDA-NF の形態制御、結晶格子構造の剛性制御、ドーピング条件と導電機構の解明

(2) 選択的光励起や電子線照射による PDA-NF におけるカスケード現象の確認

3. 研究の方法

既述のように、PDA に対しては非常に高い移動度が予測されている。これは、PDA が DA 単結晶の固相重合によって生成する高分子単結晶であり、剛直な π -共役系主鎖構造を有するためであるが、ドーパントの低い拡散浸透性やドーピングによる分子配列・結晶構造の乱れという相反する課題に直面する。これらの課題を克服するために、結晶構造の剛性制御、すなわち、PDA-NF 形成時の内部に PDA 主鎖間チャンネル構造と自己ドーブ構造を

形成するように、DA モノマーの分子設計を行う。図.1 のように、このチャンネル構造は PDA 主鎖間の中間相であり、ドーパントの貯蔵・拡散層としての機能が期待され、この手法により高ドーブ状態を形成する。不純物準位により明瞭な解析から、応用面からも導電性 (移動度) の飛躍的向上を図る。そのために、DA モノマーを両親媒性構造として設計する。

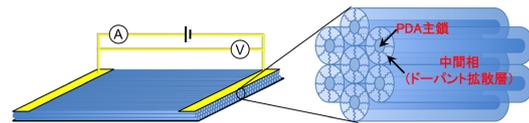


図.1 PDA ナノファイバー薄膜と中間層

以下に、具体的な研究計画を示す。

(1) 両親媒性 DA モノマーの設計合成と結晶格子構造の剛性制御

・さらなる構造評価、ドーピング条件 (ドーパント種及び量)、I-V 特性評価を受けて、親水末端基構造の最適化とチャンネル構造となる疎水性メチレン鎖長を最適化する。

(2) PDA-NF と配向薄膜の作製と構造評価

・「再沈法」条件について、系統的に精査し、SEM 観察及び DLS 測定より得られる PDA-NF の形態 (直径、長さ、持続長) との相関性を明らかにする。特に、PDA-NF の形態変化に及ぼす添加する界面活性剤あるいは高分子電解質の最適化を図る。

・移流集積法による PDA-NF 配向薄膜の作製を行い SEM/TEM 観察と消失スペクトルから、配向度を評価する。さらに、SAXS・WAXS 測定からチャンネル構造の長周期構造の存在を明らかにする。その結果を集積条件にフィードバックさせ、配向度の向上を図る。

(3) ドーピング操作と導電率の評価

・ドーピング条件 (ドーパント種、温度、暴露時間) と導電率の測定結果から、導電機構とドーピング後のチャンネル構造との相関性を詳細に検討する。

(4) 高導電性 PDA-NF 配向薄膜の非線形光学特性評価

・ドーパントを多量に含有した高導電性 PDA-NF 配向薄膜の非線形光学特性を Pump-Probe 法により評価する。

(5) 選択的光励起や電子線照射による PDA-NF におけるカスケード現象の確認

・PDA-NF の配向薄膜に対する紫外線照射による選択的光励起あるいは電子線照射による分極状態を発生させ、導電率の計測を極低温で行う。励起子生成の効果 (励起子 (電子分極)-格子相互作用) によるカスケード現象を確認する。さらに、その結果を高導電性の PDA-NF とも比較検討する。

4. 研究成果

<平成 25 年度>

本年度は、再沈法により、合成した両親媒性ジアセチレン (Am-DA) およびカルバゾイ

ル基 (Cz 基) を有する DA (Cz-DA) のナノファイバー (NF) の作製とその固相重合によるポリジアセチレン (PDA) への変換を行った。さらに、独自の移流集積法を用いた PDA-NF の配向薄膜化を達成するとともに、この配向薄膜に対してのヨウ素ドーピングの予備実験にも着手した。

(1) 合成した Am-DA は DA 部位の片末端がアルキル鎖長 (炭素数: 12)、もう一つの片末端はアルキル鎖 (炭素数: 8) を介してアミド基と 2 級アミノ基が結合した分子構造である (図.2)。Am-DA のアミド基間に分子間水素結合が形成される。一方、Cz-DA は DA 部位の両末端が Cz 基である。Cz-DA の Cz 基間には分子間相互作用が誘起される。

(2) 再沈法で作製した Am-DA および Cz-DA の NF は良好な固相重合性を示し、Poly(Am-DA) NF の励起吸収は青相から赤相へ相転移した。また、この相転移には明確な固相重合温度の依存性が認められた。一方、Poly(Cz-DA) NF の励起吸収は先鋭で、青相のみを与えた。

(3) TEM および SEM 観察から、Poly(Am-DA) NF は中空構造 (内径: 約 20 nm、外形: 約 62 nm、長さ: 約 1 μ m) となり、また、Poly(Cz-DA) は典型的な NF (直径: 約 50 nm、長さ: 約 1 μ m 以上) を与えた (図.3)。

(4) メニスカス後退を利用した改良型 Tapered Cell 法を考案し、Poly(Cz-DA) NF の配向薄膜の作製に成功した (図.4)。基板傾斜角の最適化により、配向秩序度 $S = ca. 0.87$ を達成した (図.5)。この値は液晶分子の S 値に相当する。一方、水溶性高分子の添加による増粘作用は逆効果で、 S 値の減少が見られた。

現在、Poly(Cz-DA) NF 配向薄膜のヨウ素ドーピングを行っている。

<平成 26 年度>

最終年度は、初年度に引き続き、再沈法および固相重合により作製した両親媒性ジアセチレン (Am-DA) とカルバゾイル基 (Cz 基) を有する DA (Cz-DA) のポリジアセチレン (PDA) ナノファイバー (NF) の配向薄膜に対してのドーピング実験を主に行った。配向薄膜は、昨年度同様に、メニスカス後退を利用した独自の移流集積法である改良型 Tapered Cell 法で作製した (図.4)。

(1) Poly(Am-DA) NF 配向薄膜は、中空チャネル構造がドーパントの自己拡散層となるために化学ドーピングは容易に可能と考えられる。一方、Poly(Cz-DA) NF 配向薄膜は、その結晶構造の剛性の高さから、ヨウ素ドーピングを行った結果、結晶格子の崩壊が観察され、導電特性は不安定であった。

(2) そこで、「界面ドーピング」の手法も新たに導入した。Poly(Cz-DA) NF 配向薄膜に適用する前に、ポリアルキルチオフェン (PAT) 薄膜に対して、フッ化アルキルシラン (FTS) 分子による界面ドーピング処理と

導電特性を評価した。PAT 配向薄膜に FTS 分子を暴露すると、正電荷キャリアが生成し、導電性が発現した。これに対して、Poly(Cz-DA) のカルバゾイル基間の相互作用は極めて強いことから、界面ドーピングの効果は見られなかった。

(3) 電子移動を伴う界面ドーピングを有効に機能させるためには、エッジオン構造からフラットオン構造に変換する必要がある。すなわち、Poly(Cz-DA) NF 配向薄膜の長軸方向の配向度だけでなく、NF の短軸まわりの方位角 (あるいは回転角) の制御が必要であることが新たに明らかとなった。

(4) 超伝導体「Little の励起子機構モデル」に基づいた Cz 基の選択光励起や電子線照射によるカスケード現象などについて、NIMS の連携研究者と検討を加えた。

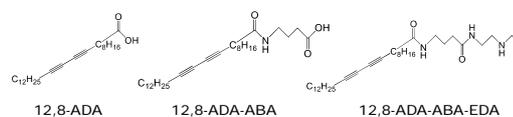


図.2 検討された両親媒性ジアセチレン (Am-DA) モノマー

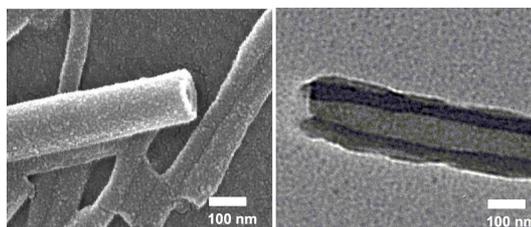


図.3 中空構造を有する Poly(Am-DA) ナノファイバー (NF) の SEM 像。内径は約 20 nm、外径は約 60 nm で、作製温度の上昇とともに、繊維長が 700 nm から 4 μ m まで変化した。

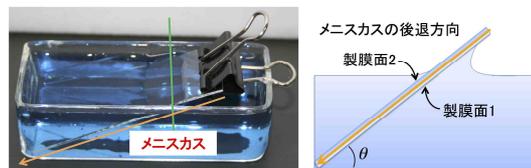


図.4 改良型 Tapered Cell 法の実写 (左) とその模式図 (右)。配向薄膜は「製膜面 1」に形成される。

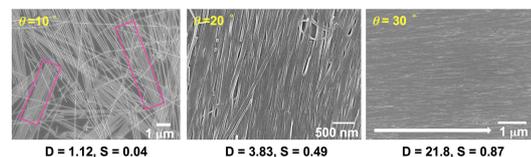


図.5 Poly(Cz-DA) NFs の配向薄膜の SEM 像。チルト角 θ と二色比 D および配向秩序パラメータ S との相関性示す。最適なチルト角は 30° で、さらに高角度になると再び D および S の値は低下する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Ryuju Suzuki, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa: “Fabrication of Fluorescent Copper Complex Nanoparticles Using the Heterogeneous Reaction Process”, Japanese Journal of Applied Physics, **53**, 06JH03-1-4 (2014). [査読有], 10.7567/JJAP.53.06JH03.

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 及川英俊:「有機ナノ結晶の新たな創製と高機能光材料への展開」、平成 26 年度理研シンポジウム「有機エレクトロニクスの実用化に向けた次世代製造技術」、2014 年 12 月 3 日、理化学研究所(和光市)
2. Hidetoshi Oikawa: “Recent Topics in Organic Nanocrystals”, 4th Campus Asia Symposium on Chemistry and Materials, Nov. 26, 2014, Sendai, Japan.
3. Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa: “Optoelectronic Properties of Doped Cu-TCNQ Nanocrystals”, The 14th International Symposium on Advanced Organic Photonics ISAOP-14), Nov. 5, 2014, Osaka University, Suita, Japan.
4. Hidetoshi Oikawa: “Recent Progress in Research on Organic Nanocrystals: Encapsulation and CT-Complexes Cases”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2014), Sep. 23, 2014, Tsukuba, Japan.
5. 小野寺恒信, 笠井均, 及川英俊:「有機・高分子ナノ結晶の光学特性や化学反応性におけるサイズ・形状依存性」、平成 26 年度化学系学協会東北大会、物理化学コロキウム ～極微空間でみた物理化学～、2014 年 9 月 20 日、山形大学米沢キャンパス(米沢市)
6. Hidetoshi Oikawa: “Creation of Organic and Hybridized Nanocrystals toward Optoelectronic Devices Application”, 2014 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (2014KJFP), July 22, 2014, Ewha Womans University, Seoul, Korea.
7. 及川英俊:「光デバイスへ向けた有機・ハイブリッド結晶材料の創製」、GIC 平成 25 年度第 34 回研修セミナー、2013 年 7 月 26 日、産業技術総合研究所 東北センター(仙台市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

及川 英俊(OIKAWA, Hidetoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 60134061

(2)研究分担者

小野寺 恒信(ONODERA, Tsunenobu)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 10533466

(3)連携研究者

三井 正(MITSUI, Tadashi)

独立研究開発法人 物質・材料研究機構・

先端の共通技術部門・主任研究員

研究者番号: 90343863

(4)連携研究者

若山 裕(WAKAYAMA, Yutaka)

独立研究開発法人 物質・材料研究機構・

MANA-ナノマテリアル分野・主席研究員

研究者番号: 00354332

(5)連携研究者

武田 良彦(TAKEDA, Yoshihiko)

独立研究開発法人 物質・材料研究機構・

先端の共通技術部門・グループリーダー

研究者番号: 90354357