

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810111

研究課題名(和文) 高密度・高秩序な二次元 共役系集積体の構築

研究課題名(英文) Low-dimensional Assembly of pi-Conjugated Units

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：共役系機能団を単分子膜に次元規制した上で高密度・高秩序な集積を実現するため、水面を用いたLB法に注目し、側鎖型共役高分子pCzAAを新たに合成して検討を行った。pCzAAを安定化剤pDDAと水面上に共展開し、水面上単分子膜の安定性を議論したところ、90%という高い分率でpCzAAを導入しても膜の安定性は維持されることが分かった。さらにこの単分子膜は疎水基板上に20層の以上の多層累積が可能であり、構造解析の結果、明確な層構造を有していることが確認された。以上のことから、両親媒性を有する側鎖型共役高分子を用いることで共役系ユニットを低次元・高密度・高秩序に集積できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We fabricated ultra-thin films consisting of highly ordered π -conjugated functional groups. Carbazole-containing polymer pCzAA was prepared by free radical polymerization of π -conjugated amphiphilic monomer with amide groups. For the pCzAA, only a small amount (less than 20 mol%) of amphiphilic polymer, poly(N-dodecylacrylamide), (pDDA), which has long alkyl chains as a hydrophobic part, enhances the pCzAA monolayer stability. This high mixing ratio of pCzAA to pDDA (90 mol%) exceeds the percolation threshold in the two-dimensional plane (45 mol%), which assures a charge transport pathway in the in-plane direction. pCzAA:pDDA blend monolayers were transferred onto various substrates over 80 layers in high order. X-ray reflectivity measurements revealed that pCzAA:pDDA films had a highly ordered layered structure. Therefore, we conclude that the dimension control from 2D to 3D of π -conjugated unit nanoassemblies was realized by LB technique with acrylamide-based polymers with π -conjugated units.

研究分野：高分子超薄膜

キーワード：高分子超薄膜 両親媒性高分子 有機エレクトロニクス 表面化学

1. 研究開始当初の背景

π 共役系からなる有機半導体とそのデバイスは、これまでに基礎・応用の両側面において長足の発展を遂げてきた。例えば有機太陽電池の分野では、種々の狭バンドギャップ高分子が開発され、フラレン誘導体とのバルクヘテロ接合型素子に応用された。その結果、これまでにアモルファスシリコン系太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率(>10%)を実現している。また、これらの素子の基礎的動作機構の理解についても研究が進んでいる。このような材料開発、動作機構解明の目覚ましい発展の一方でデバイス構造および作製技術の新規提案については盛んとは言えない。新たな有機電子デバイスを提案するにあたって、同種分子間の相互作用を利用する場合(トランジスタにおける電荷輸送など)には分子の集合構造が、異種分子間の相互作用も利用する場合(太陽電池における電子移動など)には相分離構造の制御も加えて重要になってくる。このように、デバイス性能向上には分子の空間的配置を如何に精密制御するかが鍵であり、 π 共役電子系を高密度かつ高秩序で集積することは非常に重要である。

そこで本研究では古くから知られている Langmuir-Blodgett 法(LB 法)に着目した。LB 法は気-水界面を利用した高密度かつ高秩序集積体の作製手法として知られており、これまでにアクリルアミドなど両親媒性高分子に対しては目覚ましい成果を挙げている。一方で LB 法を π 共役系分子に対して適用するには、単分子膜の安定化剤として多量の液晶分子もしくはアクリルアミド系高分子を必要とするなど未解決の問題点を残している。一方で π 共役系高分子の側鎖に親水性と疎水性基を両方有するポリチオフェン誘導体の単分子膜挙動についても過去に検討されているが、膜の秩序性に乏しく、高秩序集積には向かない。このような背景のため、有機電子デバイス作製する手法としては Langmuir-Blodgett 法は積極的には利用されてこなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では π 共役系分子に対して LB 法を用いることで高密度かつ高秩序な累積体を作製することを目指した。この際、主鎖として安定で高秩序な LB 膜形成に有利なアクリルアミド構造を有し、側鎖として π 共役系機能団を有する高分子を用いる。そして π 共役系機能団上に疎水性基を修飾することで高分子全体に両親媒性を付与し、最少量の安定化剤添加でも安定な水面上単分子膜の形成を目指す。さらに、得られた高密度・高秩序集積体について、その構造解析を詳細に行い、集積体内での π 共役系機能団のパッキングをできるだけ精確に見積もり、高密度高秩序集積体が形成されることに明確な裏付けを与えることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では高密度・高秩序な二次元 π 共役系集積体の実現に向けて以下の三つのフェーズに分けて研究を行った。

(1)側鎖型 π 共役系高分子の合成

本研究で用いる高分子の主鎖骨格としては水面上で安定な単分子膜を形成することが既知のアクリルアミド系高分子を選択した。アクリルアミド系高分子ではこれまでに疎水基として長鎖アルキルを有する場合に高い崩壊圧と安定な単分子膜形成挙動を示している。本研究では疎水基のアルキル鎖を π 共役系ユニットに置き換えた高分子を合成した。今回は特に π 共役系機能団としてカルバゾールに着目した。この理由としては、カルバゾールはこれまでにエキシマー形成およびその発光挙動について詳細に検討されており、蛍光測定の情報から分子のスタッキングについて議論が可能であると言う点、および過去にカルバゾール-ドデシルアクリルアミド共重合体系について LB 法による単分子膜生成とその光物理的挙動が調査済みであり、今回の研究を遂行するに当たって比較対象としながら議論が可能である点が挙げられる。

(2)水面上単分子膜挙動の解析

合成した高分子については水面上単分子膜挙動を表面圧(π)-面積(A)等温曲線測定およびブリュースター角顕微鏡観察を用いて温度依存性や圧縮速度依存性などを詳細に検討した。また、長鎖アルキルを有する両親媒性分子 pDDA を安定剤として共展開することで膜安定性の検討を行い、安定剤の添加量および添加方法による単分子膜の安定性について検討を行った。

(3)固体基板累積膜の構造・物性解析

得られた水面上単分子膜を固体基板上に累積し、最終的な高密度・高秩序二次元 π 共役系集積体の完成を目指した。得られた累積膜について各種分光分析を用いてその構造を決定する。具体的には UV-Vis および IR 吸収異方性測定から分子の配向を、エキシマー蛍光からカルバゾール環間のスタック構造を決定する。さらに電子顕微鏡および X 線散乱を用いて構造決定を行った。特に X 線散乱では SPring-8 を利用した GI-SAXS 測定および実験室装置での X 線反射率測定を行い、精確に集積体構造を見積もった。これらの結果を総合して得られた集積体の構造を決定し、高密度高秩序集積体が形成されることを実証することを最終的な目標とした。

4. 研究成果

(1)側鎖型 π 共役系高分子の合成

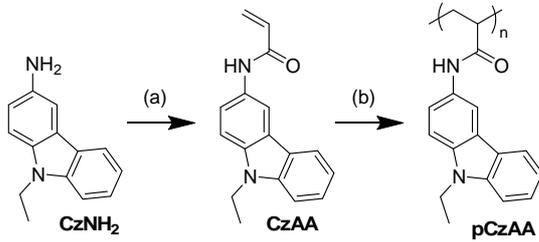


図1. Cz含有両親媒性高分子 pCzAA の合成スキーム。(a) acryloyl chloride, Et_3N , CH_2Cl_2 , (b) AIBN, DMSO.

カルバゾール(Cz)基を有するアクリルアミドモノマー-CzAA を市販の CzNH₂ と acryloyl chloride との求核置換反応によって合成した後、フリーラジカル重合によって高分子 pCzAA を得た。重合は極性溶媒中で進行し、DMSO 中では $M_w = 1.1 \times 10^4$ ($M_w / M_n = 2.2$) の分子量を有する高分子を得た。

(2)水面上単分子膜挙動の解析

pCzAA を気水界面に展開し、 π -A 等温曲線測定からパッキングを議論した。その結果、pCzAA では Cz 基は芳香環が水面に対して垂直になるように配向し、単分子膜を形成していることが分かった。一方、アミド基を持たないポリ(N-ビニルカルバゾール)では気水界面で凝集が起こり、単分子膜形成はできなかった。このことから、pCzAA においてはアミド基が水素結合によってポリマー鎖間にネットワークを形成し、単分子膜構造が安定化していると考えられる。従って、 π 共役系高分子が水面上で単分子膜を形成するためには、アミド基による安定化が重要であることが明らかとなった。

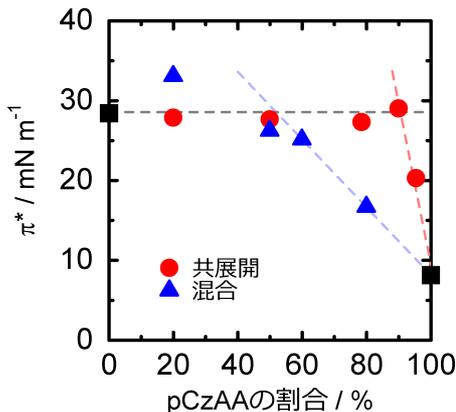


図2. 種々の分率における共展開および混合単分子膜における π^* (水面上単分子膜の安定性の指標)

続いて pCzAA と長鎖アルキル鎖を有する両親媒性高分子 pDDA との共展開による単分子膜挙動を検討した。 π -A 等温線における傾き最大点 π^* (水面上単分子膜の安定性の指標である物理量) を見積ると図2のように、わずか 10mol% の pDDA 添加によって極めて安

定な単分子膜が得られることが分かり、90mol% という高い集積密度で π 共役系ユニットの単分子膜集積に成功した。一方で pDDA、pCzAA を混合して展開する混合溶液展開法では集積密度が 60mol% を越えると単分子膜の安定性が低下することが分かった。

(3)固体基板累積膜の構造・物性解析

上で述べた pDDA、pCzAA を順に水面上に展開した共展開膜においては、疎水性基板上へほぼ 1 の高い累積比で疎水性基板に 20 層以上連続累積が可能であることが分かった。さらに累積膜の紫外可視吸収分光からも、定量的な基板上への転写が確認され、高密度な水面上単分子膜が基板上へ累積されたことが明らかになった。以上のことから、90mol% という高い集積密度で π 共役系ユニットの集積に成功したことが示され、この値は過去に実現された Cz 含有共重合体での集積密度 (30mol%) を大きく上回っており、なおかつこの集積密度は二次元系におけるパーコレーション閾値をも上回っていることから、二次元平面内の励起子や電荷輸送の実現が期待できる。一方、混合溶液展開法において安定性が低下する原因を調査するため、共展開法および混合溶液展開法を用いて作製した試料を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。その結果、共展開法を用いた試料ではマイクロメートルオーダーでの相分離構造が見られ、pDDA ドメインが膜内に島状に点在する構造を取ることが分かった。一方で混合溶液展開法を用いた試料には明確な相分離が観察されず、両者は比較的均一に混合していることが分かった。以上のことから、Cz 含有高分子 pCzAA は少量の pDDA と共展開し、適切な二次元相分離形態を発現させることで LB 法による単分子膜集積が可能であり π 共役系ユニットを高密度に含む高秩序薄膜の作製に成功したことが確認された。

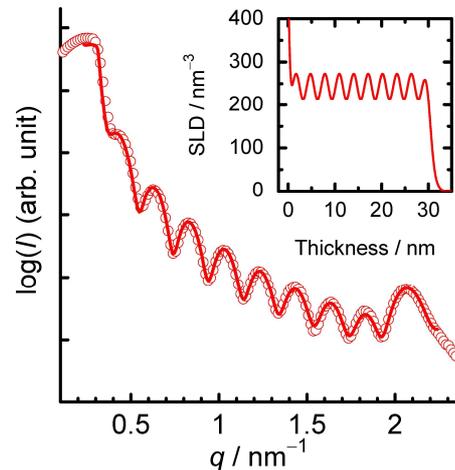


図3. pDDA:pCzAA = 1:4 共展開膜における X線反射率プロファイル (○) とフィッティングによる解析結果 (実線)。挿入図は解析により得られた散乱長密度プロファイルを示す。

さらに、pDDA:pCzAA 共展開膜累積体において、混合比率を制御した一連の試料群について、SPring-8 を利用した GIXD 測定および実験室装置を用いた X 線反射率(XRR)測定とフィッティングによって散乱長密度(SLD)プロファイルを見積もった。GIXD 測定において、面外方向に強いスポットが見られ、単分子層 2 層分の周期に対応すると考えられる。また pDDA 単膜では見られなかったハローパターンが見られ、pCzAA 中のカルバゾール基由来の散乱と考えられ、カルバゾール基は面内では配向しておらずランダムな形態を取っていることが分かった。一方、XRR 測定では測定の結果、pCzAA が 20mol%の系を除き明確なフリンジと Bragg ピークが見られた(図 3)。このデータについて親水部、疎水部を仮定したモデルを仮定して解析した結果、いずれの系においても親水-疎水部の周期構造に由来すると解釈できる SLD 密度の空間的な振動パターンが見られ、カルバゾール環が基板法線方向に立って存在しているというこれまでの解析結果を支持した。また、この結果から 1 層あたりの平均膜厚を求めると、GIXD 測定によって得られた値とよく一致し、pCzAA 比率が上がるにつれて一層あたりの膜厚が小さくなることが分かった。さらに、真空中 150°C の熱アニール後 X 線反射率の経時変化を追跡し、60 分の加熱によってもフリンジパターンは維持され、SLD プロファイルでも親水-疎水部に起因すると考えられる電子密度分布のゆらぎは維持されていた。この結果は pDDA 単膜の場合(15 分の加熱でパターンが消失する)と大きく異なり pCzAA 含有単分子膜の高い熱安定性を示している。

以上のことから、アクリルアミド側鎖に π 共役系ユニットを有する両親媒性高分子は、水面上で安定な単分子膜を形成し、基板上へ累積してもなお、層構造を保持すること、また熱処理によってもその層構造は完全には消失しないことが明らかになった。

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 9 件)

1. Hiroaki Ohara, Shunsuke Yamamoto, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, Nanoscale deposition of metal-organic framework films on polymer nanosheets, RSC Advances, 査読有, 6, 2016 年, 74349-74353.
DOI: 10.1039/C6RA17997E
2. Shunsuke Yamamoto, Shun Uchiyama, Tokuji Miyashita and Masaya Mitsuishi, Multimodal underwater adsorption of oxide nanoparticles on catechol-based polymer nanosheets, *Nanoscale*, 査読有, 2016 年, 8,

5912-5919.

DOI: 10.1039/C5NR08739B

3. 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*, 査読有, 3, 2015 年, 1286-1293.
DOI: 10.1039/C4TC02131B

[学会発表](計 36 件)

1. 光・電子機能性を有する高分子ナノ構造体の作製, 山本 俊介 2016/12/7, 繊維学会東北・北海道支部講演会「光機能材料の最前線」, 秋田大学(秋田県秋田市), [招待講演]
2. A Versatile Approach to the Low-Dimensional Integration of π -Conjugated Units, Shunsuke Yamamoto, Nanae Nishina, Rie Matsui, Tomohiro Ikemoto, Tokuji Miyashita, and Masaya Mitsuishi, 2016/12/2, 2016 MRS Fall Meeting, Boston(米国)
3. π 共役系ユニットの低次元・高密度集積化, 山本俊介, 仁科七重, 松井淳, 宮下徳治, 三ツ石方也, 2016/3/20, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(東京都目黒区)

6. 研究組織

(1)研究代表者

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