

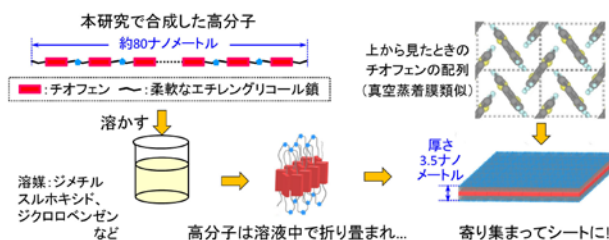
## 2次元有機材料 厚さ3.5ナノメートルのチオフェンナノシートを世界ではじめて合成 ～低コスト・簡便に作製できる有機エレクトロニクス用薄膜材料として期待～

平成25年3月29日

独立行政法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構(理事長:潮田 資勝)高分子材料ユニット(ユニット長:一ノ瀬 泉)電子機能材料グループ(グループリーダー:樋口 昌芳)の池田 太一主任研究員は、ドイツのMax Planck Institute for Polymer ResearchのHans-Jürgen Butt教授のグループと共同で、厚さが3.5ナノメートル<sup>1)</sup>の2次元シート状有機材料、超分子チオフェン<sup>2)</sup>ナノシート<sup>3)</sup>を世界で初めて開発した。
2. 近年、グラフェン<sup>4)</sup>など2次元シート構造をもつ電子材料が注目を集めている。しかし、グラフェンは大きさの制御が難しく、表面の化学修飾による高次機能化ができない。一方、チオフェンは、電界効果トランジスタ<sup>5)</sup>、有機太陽電池、有機発光材料(有機EL)などの電子材料として活発に研究されているが、その薄膜製造法には問題が多い。例えば、真空蒸着法<sup>6)</sup>は多くのエネルギーが必要で生産コストも高い。また、高分子溶液を用いたウェットプロセスでは結晶性の高い薄膜を得るのが困難であった。今回、これらの問題を克服し、2次元結晶性のチオフェンナノシートを溶液中で簡便に調製することに世界で初めて成功した。
3. 今回、チオフェン誘導体と柔軟なエチレングリコール鎖<sup>7)</sup>を交互につなげた高分子が、特定の有機溶媒中でチオフェン同士が重なり合うように折り畳まれ、さらに折り畳まれた高分子同士が自発的に集まって(自己組織化して)2次元シート構造を形成することを発見した。用いた高分子は約80ナノメートルの長さがあるが、きちんと折り畳まれているためにシートの厚さは3.5ナノメートルしかない。シート内でのチオフェンの配列は、低分子チオフェン化合物を真空蒸着法で製膜した場合の構造と同様であり、電子機能材料への応用が期待される。ナノシートの大きさは溶液の濃度を調節することで制御でき、高分子の末端を化学修飾することで、ナノシートの表面の高次機能化も可能であることを確認した。
4. 高分子を溶媒に溶かすだけで真空蒸着膜のような単層膜を作製できるため、簡便で省エネルギー・低コストな電子デバイスの製造につながるものと期待される。また、今回報告した高分子の折り畳みを経由した自己組織化は、生体におけるタンパク質の折り畳みと自己組織化を人工的に再現したものであり、学術的にも興味深い。
5. この成果は、国際学術誌「Angewandte Chemie International Edition」(ドイツ化学会発行)に3月26日(現地時間)オンライン公開され、同誌編集部によりHot Paperに選ばれた。



## 研究の背景

軽量で曲げられる、機能を自由にデザインできるといったメリットのある有機電子材料の研究は世界中で活発に行われている。チオフェン誘導体は合成手法がよく確立されている上に電子・光学特性が良いことから、電界効果トランジスタ、有機太陽電池、有機発光材料(有機EL)などの電子材料として活発に研究されている。低分子のチオフェンを用いてデバイスを作製する際は真空蒸着法によって薄膜にするのが主流である。基礎研究ではデバイス特性を最大限に引き出すために単結晶を用いるが、単結晶はもろく、薄膜化や大きさの制御・加工が困難であることから実用的とは言えない。真空蒸着法よりも省エネルギーで簡便な手法として、高分子チオフェンを溶液に溶かし、スピコート法<sup>8)</sup>などのウェットプロセスで成膜する手法もよく用いられる。しかし一般的に高分子を結晶化させるのは困難であり、低分子単結晶に比べて高い特性を引き出すのは困難であった。

一方で2010年ノーベル物理学賞の対象となったグラフェンや、無機ナノシート<sup>9)</sup>といった、2次元のシート構造をもつ電子材料が近年注目を集めている。特にグラフェンは高い電子・ホール移動度を持つなどの興味深い電子特性から世界中で活発に研究が行われている。しかし、グラフェンは大きさの制御が困難であるし、表面に官能基がないため化学修飾による高次機能化ができず、無理に官能基を導入するとグラフェンの電子特性を損なうという欠点があった。

近年、分子が分子間相互作用により特定の構造に自動的に組み上がる「自己組織化」を用いた材料創製が注目を集めている。これまでに低分子のチオフェンを自己組織化によりファイバー化したり、液晶にして並べたり、基板表面の助けを借りて単層膜を作製したり、ブロックコポリマー<sup>10)</sup>を用いて層構造を作製した例は報告されていたが、高分子を使ってチオフェン部分が低分子結晶のように組織化された、厚さ数ナノメートルの自立膜を作製した例はなかった。

## 研究成果の内容

今回、チオフェン誘導体と柔軟なエチレングリコール鎖を交互につなげた高分子が、特定の有機溶媒中でチオフェン同士が重なり合うように折り畳まれ、さらに折り畳まれた高分子同士が自発的に集まって(自己組織化して)2次元シート構造を形成することを発見した(図1)。スケールの異なる複数の自己組織化により最終構造体ができる現象は「階層的自己組織化」と呼ばれている。これまでに多くの研究グループが階層的自己組織化を報告しているものの、今回我々が発見した「高分子の折り畳み」を経た階層的自己組織化は、生体におけるタンパク質の階層的自己組織化を人工的に再現したものであり、極めて珍しい。興味深いことに、高分子の繰り返し単位であるモノマーを同じ条件で溶媒に溶解させてもシートはできない。このことは高分子の折り畳みがシート構造の形成に必要な不可欠なステップであることを示唆している。用いた高分子は平均分子量が約1万6千(真っ直ぐに伸ばしたときの長さ約80ナノメートル)であるにも関わらず、きちんと折り畳まれているためにナノシートの厚みは3.5ナノメートルしかない。これは生体の脂質2分子膜<sup>11)</sup>と同程度の厚みである。構成成分が高分子であるために熱的にも安定で固体状態だと180℃まで加熱してもシート構造は壊れない。力学的強度も強く、単層の自立膜を作製することができる。

超分子チオフェンナノシートはチオフェンが組織化された層がエチレングリコール鎖の層に挟まれたサンドイッチ型の構造をしている。ナノシート内部でのチオフェンの配列をX線回折<sup>12)</sup>により解析すると、低分子チオフェン化合物の真空蒸着膜における配列と同様であった。真空蒸着法を使わなく

でも高分子を溶媒に溶かすだけで蒸着膜類似の構造を作り出すことのできる低コスト、省エネルギーな薄膜作製法と言える。

膜は折り畳まれた高分子同士が分子間相互作用で集まってできたものなので、その大きさは溶液の濃度を変えることで自由に制御できる(図2)。基板上を継ぎ目のない単層膜で覆うことも可能である。また、高分子の末端に異なる機能性分子を導入することでナノシートの表面の修飾が可能である。実際に蛍光標識剤を末端に導入することで光るナノシートを得ることに成功している(図3)。電子機能を担うチオフェン部位には手を加えることなくシート表面の化学修飾が可能であるという点ではグラフェンよりも優れている。

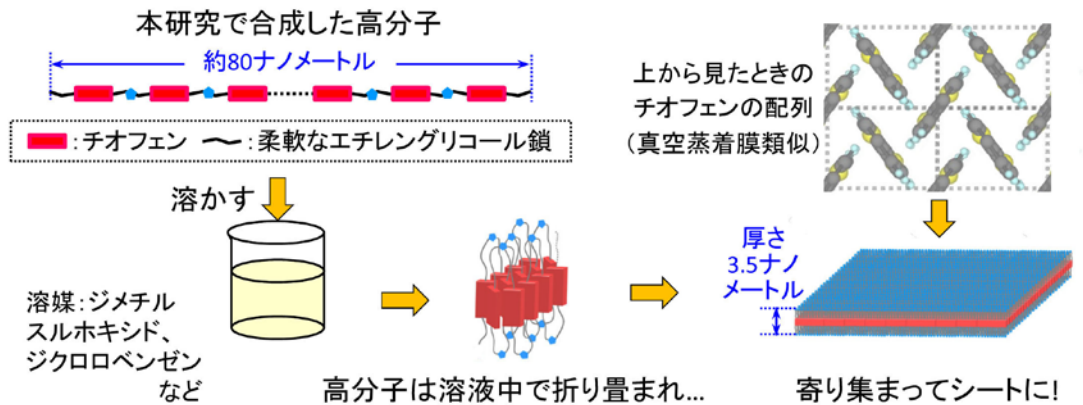


図1 チオフェン超分子ナノシート形成過程の模式図

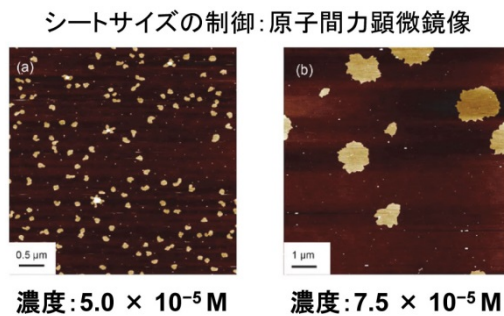


図2 超分子チオフェンナノシートの原子間力顕微鏡像と溶液濃度によりシートサイズを制御した例

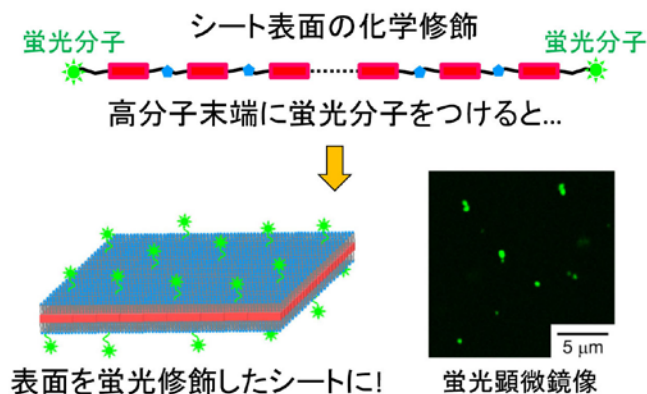


図3 チオフェンナノシート表面の化学修飾の例

## 波及効果と今後の展開

チオフェン誘導体の電子特性を生かした電子材料への応用が期待される。溶媒に溶かすだけで低分子の真空蒸着膜と同様のチオフェン配列をもつ単層膜が得られるため、簡便で低コスト・省エネルギーな電子デバイス作製法として普及していくことが期待される。シートとして得られるので積層化も可能である。エチレングリコール層はリチウムイオンなどを溶かし込むことで電導層として活用することも可能であると考えている。

シート表面を化学修飾できる利点を活用し、シート表面にN型半導体分子を導入し、P型半導体であるチオフェン誘導体とのヘテロ層構造を形成させると、大きなPN接合面を実現することができるため、有機太陽電池の高効率化につながる可能性がある。シートは非常に安定であるため、シート自体をセンサーや触媒を設置するための足場として利用することも可能である。シートの表面は親水性であるためバイオマテリアルへの応用も可能であろう。

問い合わせ先:

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門広報室

TEL:029-859-2026

研究内容に関すること:

独立行政法人物質・材料研究機構

高分子材料ユニット電子機能材料グループ

池田 太一 (いけだ たいち)

TEL:029-860-4721

E-mail: IKEDA.Taichi@nims.go.jp

### 【用語解説】

1) ナノメートル

長さの単位で1メートルの10億分の1。

2) チオフェン

1つの硫黄原子と4つの炭素原子が環状につながった有機分子。チオフェンを複数つなげたものをポリチオフェンと呼ぶ。低分子チオフェン化合物、ポリチオフェンともに導電性材料、有機半導体として活発に研究されている。

3) ナノシート

層状化合物を化学的な処理により、結晶構造の基本最小単位である層1枚にまで剥離することにより得られる、厚さが分子レベルの2次元物質。

#### 4) グラフェン

1原子の厚さの炭素原子のシート。平面内で炭素は六角形格子構造をとっており、高い電導度を示す。2010年ノーベル物理学賞の対象物質。

#### 5) 電界効果トランジスタ

電子回路でスイッチの役割を果たす。ゲート・ソース・ドレインの3端子からなり、ゲート電極にかける電圧によりソース・ドレイン間の電流量を制御する。

#### 6) 真空蒸着法

金属や分子を真空下で加熱することにより蒸発させ、離れた位置に設置した基板の上に付着、固化させて薄膜を作成する方法。分子がきれいに配列した膜を得ることができる。

#### 7) エチレングリコール鎖

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-の繰り返し構造を持つ鎖。酸素原子周りの回転の自由度が高いため柔軟な鎖としての性質をもつ。また、酸素原子がリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンと相互作用できるため、これらのイオンを溶かし込むことができる。

#### 8) スピンコート法

膜にしたい物質を溶かした溶液を基板の上に滴下した後、基板を回転させることで溶液を均一に基板の上に塗布し薄膜を得る手法。

#### 9) 無機ナノシート

粘土などの層状物質を剥離することで得られる厚さ数ナノメートルの膜

#### 10) ブロックコポリマー

2つの性質の異なるポリマーをつなげたもの。同じ性質の部分同士が寄り集まって自己組織化しやすい。

#### 11) 脂質2分子膜

細胞の内外を区切るリン脂質でできた膜。細胞膜。

#### 12) X線回折

X線をサンプルに照射したとき、サンプル内に結晶のような周期構造が存在すると反射されたX線が干渉を起こし、特定の反射角においてX線が強く観測される。反射角からサンプル内の周期構造を求めることで、分子の配列を決めることができる。