

ボトムアップナノテクノロジーを用いた高分子ナノデバイスの創製  
Fabrication of Polymer Nano-Devices Using Bottom-up  
Nanotechnology



宮下 徳治 (Miyashita Tokuji)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究の概要

集積型高分子ナノシート構築技術を基盤として、無機ナノ粒子や液晶、生体たんぱくなど様々なナノ物質によるハイブリッドナノ集積体の構築、および光、電子を中心とした高分子ナノデバイスの創製を目的とする。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：ナノ材料、超薄膜、表面・界面特性、光物性、先端機構デバイス

1. 研究開始当初の背景・動機

次世代の高度情報化時代を支える材料・素子開発においては、従来の物質の持つバルクの性質に基づいた材料開発でなく、多様なナノ物質群を集積・組織化するボトムアップナノテクノロジーを基盤とした材料開発が求められている。

現段階では分子構造に基づいた機能設計が中心となっている。しかし、半導体の微細加工技術（トップダウン）に比べて、多様な物質群を集積・組織化するナノテクノロジーは残念ながら、十分に開発されていない。

2. 研究の目的

集積型高分子ナノシート構築技術を基盤として、無機ナノ粒子や液晶、生体たんぱくなど様々なナノ物質によるハイブリッドナノ集積体の構築、および光、電子を中心とした高分子ナノデバイスの創製を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は東北大学多元物質科学研究所ハイブリッドナノ組織体研究部の宮下徳治を研究代表者として、三ツ石方也、渡辺明、Kim Yeji、松井淳4人の研究分担者、さらには複数の研究協力者からなる研究体制のもと進められている。これまで、レーザーゼータ電位計、AFM、インピーダンス/ゲイン・フェイズアナライザなどを購入し、高分子ナノ集積体の光・電子機能性に関し、測定・評価を行っている。

4. これまでの成果

自己支持型高分子ナノシートの開発

両親媒性高分子材料であるポリ(N-ドデシルアクリルアミド)(pDDA)を用いてLangmuir-Blodgett(LB)法により高分子ナノシートを作製し、2分子膜(3.4nm)から数百層膜(マイクロ)まで同じ一層あたり厚さ(1.7nm)を保持した自己支持性高分子ナノシートの取り出しに世界ではじめて成功した。従来のナノ薄膜は固体基板の支持を必要としたが、開発した高分子ナノシートはそのような支持基板を必要とせず、ナノレベルでの高安定性・秩序性・平滑性を維持した積層構造を有している。得られた成果は掲載雑誌(*J. Mater. Chem.*, **18**, 1302 (2008))のFront Cover Pageとして採択されており、全世界に大きな学術的インパクトを与えている。さらにごく最近、高分子ナノシート中にアミノ基とグリシジル基を導入することで高分子ナノシート中での架橋反応を利用した自己支持性高分子ナノシートの作製を試みたところ、pDDA単体の場合に比べ、同一条件で約100倍の面積化に成功している。このようなナノメートルレベルの超薄膜のみを利用した機能性ソフトナノデバイスの構築は全く未知の領域であり、今後の研究展開が期待される。

多層構造の精密化による光第二高調波(SH光)増強

Langmuir-Blodgett法の利点の一つに分子配向を制御できることがあげられる。非線形光学活性な高分子ナノシートの構築

を目指し、ディスプレイド 1(DR)と N-ドデシルアクリルアミドの共重合体 p(DDA/DR) ナノシートを金ナノ粒子単粒子層と組み合わせることで約 8 倍の SH 光強度の増強が達成された(*Appl. Phys. Lett.*, **89**, 011903 (2006))。紫外可視スペクトル測定および環境制御型走査型電子顕微鏡 (ESEM) により観察したところ、2 個の近接した金ナノ粒子対の存在を確認し、SH 光強度増強は 2 個の近接した金ナノ粒子対の間で生じる局在プラズモンカップリングによる電場増強に起因すると考えられた。このような研究業績に対し、第 23 回応用物理学会講演奨励賞など数多くの講演賞・ポスター賞を受賞している。昨年度においては、金ナノ粒子単粒子層と非線形光学活性層の精密集積によって、SH 光強度が飛躍的に増強されることを欧文誌 (*Chem. Comm.*, (2008)) に発表し、Inside Cover Page に採用された。ボトムアップ型アプローチによる光機能性ソフトナノデバイスの構築法として非常に注目されている。

#### パイ共役高分子ナノシートを用いた電気化学トランジスタの構築

パイ共役高分子であるポリチオフェンとポリ(N-ドデシルアクリルアミド)混合溶液を作製することで、LB 法によりパイ共役高分子ナノシートを得ることに成功している(*Langmuir* **21**, 5343 (2005))。パイ共役高分子ナノシートを用い、電気化学的なドーピング、脱ドーピングを利用した新規な電気化学トランジスタの構築を行った。金をガラス基板上に真空蒸着することにより楕型電極を作製し、ソース、ドレイン電極とした。シリコーンゴムをスペーサーとして電解質溶液を注入し、ITO 電極をゲート電極として密封した(図 1)。作製した電気化学トランジスタはポリチオフェンナノシートを半導体層として用いており、電気化学反応を利用することで、1.2 V という低駆動電圧、さらには on/off 比  $1.1 \times 10^4$  という非常に高いパフォーマンスを示すことが明らかとなった(*Langmuir* **23**, 8602 (2007))。平成 19 年度においては、ゲートに電解質イオンを含む高分子ゲルを用いることで、全固体型有機電気化学トランジスタの作製に取り組んでおり、フレキシブルエレクトロニクス素子への実現に向かって着実に進んでいる。

#### 5. これまでの進捗状況と今後の計画

当初の研究改革通り、概ね順調に進展している。今後はハイブリッドナノ集積体構築の学術的体系化および高分子ナノシート特有の光・電子機能性を組み合わせたソフト系ナノデバイスの提案および実現を目指す。

#### 6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. H. Endo, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1302-1306 (2008).
2. M. Ishifuji, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Chem. Comm.*, 1058-1060 (2008).
3. J. Matsui, Y. Sato, T. Mikayama, and T. Miyashita, *Langmuir*, **23**, 8602-8606 (2007).
4. M. Mitsuishi, Y. Koishikawa, H. Tanaka, E. Sato, T. Mikayama, J. Matsui, and T. Miyashita, *Langmuir*, **23**, 7472-7474 (2007).
5. M. Mitsuishi, M. Ishifuji, H. Endo, H. Tanaka, and T. Miyashita, *Polym. J.*, **39**, 411-422 (2007).
6. M. Mitsuishi, M. Ishifuji, H. Endo, H. Tanaka, and T. Miyashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **471**, 11-19 (2007).
7. J. Matsui, K. Kubota, Y. Kado, and T. Miyashita, *Polym. J.*, **39**, 41-47 (2007).
8. A. Watanabe and T. Miyashita, *Chem. Lett.* **35**, 1130-1131 (2006).
9. M. Ishifuji, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 11903 (2006).
10. J. Matsui, M. Iko, N. Inokuma, H. Orikasa, M. Mitsuishi, T. Kyotani, and T. Miyashita, *Chem. Lett.* **35**, 42-43 (2006).
11. H. Endo, Y. Kado, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *Macromolecules* **39**, 5559-5563 (2006).
12. M. Mitsuishi, J. Matsui, and T. Miyashita, *Polym. J.* **38**, 877-896 (2006).

など他 18 件

受賞等

宮下徳治 東北大学初代 Distinguished Professor 就任, (2008年4月)

三ツ石方也 第1回青葉工学振興会賞 (2008年2月)

三ツ石方也 高分子学会日立化成賞 (2006年9月)

松井 淳 高分子学会研究奨励賞 (2006年5月)

田中 宏幸 東北大学総長賞 (2007年3月)

石藤美紀 第23回応用物理学会講演奨励賞 (2008年3月)

石藤 美紀 Korea Japan Joint Forum 2006 Best Poster Award (2006年10月)

など

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/miyashita/index-j.html>