

ナノサークル・ナノロッド共役分子の設計・創成と
新奇物性・機能創出

(課題番号: 16205017)

平成 16 年度—平成 19 年度
科学研究費補助金 (基盤研究(A))
研究成果報告書

平成 20 年 5 月

研究代表者 藤木 道也

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授

ナノサークル・ナノロッド共役分子の設計・創成と
新奇物性・機能創出

(課題番号: 16205017)

平成 16 年度—平成 19 年度
科学研究費補助金 (基盤研究(A))
研究成果報告書

平成 20 年 5 月

研究代表者 藤木 道也

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授

はしがき

半導体産業の基幹材料であるシリコン結晶が有する光物性・電子物性を凌駕する革新的あるいは特異構造を有する π 共役高分子、 σ 共役高分子の登場が熱望されている。環境負荷が著しく低減され、安全にかつ省エネルギーで集積デバイス化が可能になると期待されるからである。申請者らは直径が100-800nmに達するナノサークル構造をとる σ 共役高分子（ポリシラン）、 π 共役高分子（ポリフルオレン）を見出した。従来はすべて線状構造であった。4年の研究期間において、新奇光・電子・磁気デバイス構造や加工プロセスをも視野に入れて、ナノサークル・ナノロッド分子の(1)重合触媒、重合条件、分離精製条件の確立、(2)環状構造の分子構造決定法の確立、(3)所定の固体基板上や電極上に化学結合によって配列し固定化する手法の確立、(4)構造、光・電子物性、機能の相関解明と分子設計手法の確立を目指した。検討対象とする高分子は、ポリシラン、ポリフルオレン、フタロシアニン、ポリシリレンフェニルエチニレンなどの紫外・可視域で吸収・発光を示す物質群を研究対象とした。本研究から、従来の鎖状共役高分子とは一線を画するナノサークル・ナノロッドを中心とするポストナノポリマーサイエンスの情報発信をねらいとした。

専門が異なる領域内の緊密なコラボレーション体制と役割分担に応じて、本研究のナノサークル・ナノロッド共役高分子半導体の精密分子設計と創成、構造制御を行った。情報交換・試料の提供を通じて、当該領域の材料創製、表面制御、物性制御、機構解明、基盤加工技術プロセスの開拓に大きく貢献できる。また学術的に高度に体系化された新しい潮流を国内外に向けて積極的に情報発信ができると考えた。

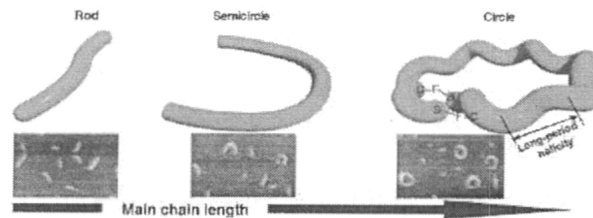
現在量子ドット・量子細線の研究が盛んであるが、共役高分子は潜在的に量子性物質群とみなすことができる。申請者（藤木）が推進してきたポリシランは、フラスコで作製できる線幅0.2nm、長さ数 μm のSi量子細線とみなすことができる。ロッドの堅さの指標である持続長は100nmに達する。ポリシランやポリフルオレンに代表される π 共役高分子、 σ 共役高分子からできたナノサークル状共役高分子は、一つ一つが独立した半導体分子エレメントとして、光物性・電子物性が期待できる。従って次代のエキゾチックな共役高分子として、電子素子、光素子、新奇半導体素子の基幹材料として有望である。ナノサークル状共役高分子は量子リングとして、室温で動作する量子コンピューターの基本エレメントとして、ナノロッド状共役高分子は量子細線として基本エレメントとして期待できる。本研究を通じて鎖状共役高分子の構造・物性・機能相関に関する普遍的な原理に迫ることができる。特に、ナノサークル状共役高分子は世界でオンリーワンのポストナノ半導体ポリマーとして、その特異な光物性・電子物性に明らかになれば、分子設計、合成、単離精製、物性、機能創出で、学術と技術の両面で大きく貢献できると考えた。

これまで種々の線状共役高分子（線状）が合成されてきた。しかし、直径が50-800nmに達する環状構造の共役高分子に関する研究例は殆ど例がなく、申請者らが最近見出してきたものである。また、申請者らが世界を先導して剛直らせんポリシランは、高分子の堅さの指標である持続長が100nmにも達し、環状構造の形成には有利と考えた。予備検討から直径が100-800nmに達するナノサークル構造をとるポリシラン、ポリフルオレンは従来の鎖状共役高分子とは一線を画するナノサークル・ナノロッドを中心とする新規の光・

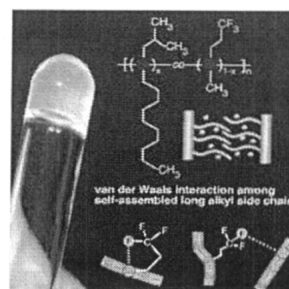
電子・磁気機能が期待できると考え、ナノサークル・ナノロッド分子の(1) 重合触媒、重合条件、(2) 環状構造決定法、(3) 固体基板・電極上への配列固定化、(4) 構造、光・電子物性、機能の相関解明を中心に、ナノサークル・ナノロッド構造体の探索に注力して検討を進めた。その結果を以下に示す。

ポリシラン系

1. フッ化アルキル側鎖基を有するらせんポリシランから、CF/Si 相互作用によって、マイカ基板上に直径 300-500nm 高さ 2nm 程度の巨大な環状かつらせん構造の形成を確認した。環状構造形成性と分子量の関係を明らかにした。すなわちポリシランがマイカ基板表面上、分子量のみでロッド構造とサークル構造の作り分けができた。すなわち、ポリシランの分子長が 400-500nm 以下だとロッド構造を、それ以上だとサークル構造を与えることが判明した。高分子の分子長がロッド構造とサークル構造形成を決定していた。フッ化アルキル側鎖基を持たないらせんポリシランからも、マイカ基板上に直径 300-500nm 高さ 2nm 程度の巨大な環状構造形成を確認した。



2. 一般的な高分子オルガノゲルは、共有結合や水素結合などの強い結合によりネットワーク構造を形成する。フッ化アルキル側鎖基を有するシラン単位とフッ化アルキル側鎖基を持たないシラン単位とから成るらせんポリシランマルチブロックコポリマーとから、CF/Si 相互作用と van der Waals 力によって、主鎖剛直性（ナノロッド-コイル-サークル構造）と凝集力の制御が可能である。一段階 Wurtz 型縮合反応により合成したブロックコポリマーを用い、微弱な Si/FC 相互作用を、分子鎖間で効率的に増幅した PSi オルガノゲルの設計・創成と構造解析に成功した。

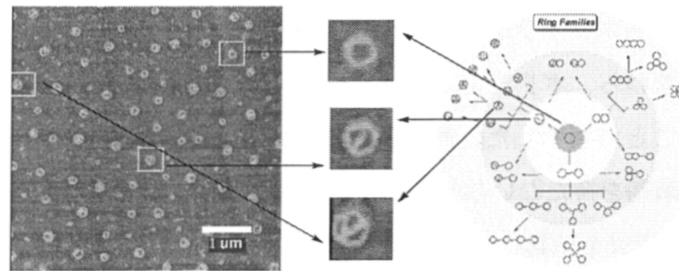


ポリフルオレン系

1. ポリシランでの知見をもとに、環状ポリフルオレンの基板固定化を検討した。長鎖アルキル側鎖基を有するポリフルオレン希薄溶液から、マイカ基板上に直径 300-500nm 高さ 2nm 程度の巨大なサークル構造

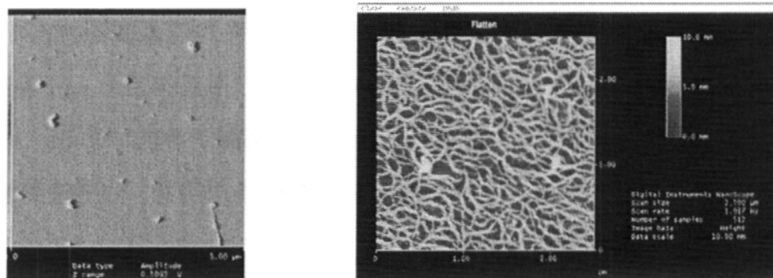
の形成を確認した。展開溶媒中の水分量と分子量・側鎖基長・ポリマー濃度で決定されることを明らかにした。マイカ基板に担持したポリフルオレンサークル構造とスピコート薄膜の光物性(77K)を測定し比較すると、サークル構造は急峻な発光特性を与えることを見出した。環状構造とドット構造の精密な作り分けを溶媒水分量に依存することを明らかにした。

- 上記の研究中に、直径 100nm 程度の GNC 構造以外に高度なトポジカルリングファミリーを偶然に見出した。形成条件など詳細は不明であるが、研究費が獲得できれば今後の検討課題としたい。

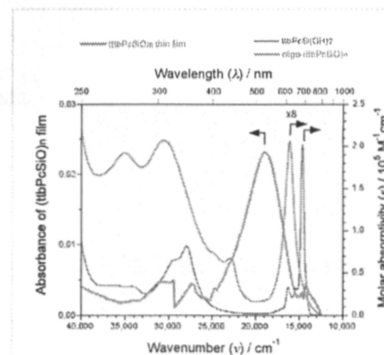
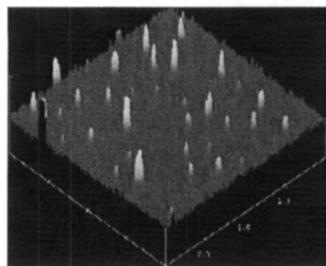


フタロシアニン系

- アルキルアミド基を有するCuフタロシアニン誘導体の希薄溶液をマイカ基板上にキャストすることにより、直径100nm 高さ2nm、幅40nm程度の超分子環構造ならびにエンタングルしたナノファイバーの自発形成を確認した。



- OH基を2個有するケイ素フタロシアニン(PcSi(OH)_2)が金基板上で自発的に縮重合し、基板表面に対して垂直配向したナノロッド状1次元フタロシアニン($(\text{Si-O-Si}$ 主鎖骨格)を与えることをAFM, UV-vis, IR, QCM測定より明らかにした。H-会合体形成による π - π^* 吸収スペクトルの顕著なブルーシフトを観測した。



研究組織

研究代表者	藤木道也	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授
研究分担者	内藤昌信	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教
研究分担者	郭 起燮	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教
研究協力者	郭 起燮	韓国慶北大学・助教授（平成 18 年 3 月より）

交付金額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	研究経費
平成 16 年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
平成 17 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
平成 18 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
平成 19 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
総 計	38,600,000	11,580,000	50,180,000

研究発表

1. 雑誌論文

著 者 名	論 文 標 題			
内藤昌信ら	二次元空間における半屈曲性ケイ素高分子の配向・構造相転移			
雑 誌 名	巻・号	発行年	ページ	
高分子論文集（査読有）	65	2 10 10 18	199-207	

著 者 名	論 文 標 題			
Giseop Kwak et al	Alkyl Side-chain Length Effects on Fluorescence Dynamics, Lamellar Layer Structures, and Optical Anisotropy of Poly(diphenylacetylene) Derivatives			
雑 誌 名	巻・号	発行年	ページ	
Macromolecules（査読有）	41	2 0 0 8	2743-2746	

著 者 名	論 文 標 題			
Takuma Kawabe et al	Polysilane Organogel via Hierarchically Amplified Weak Intra-/Inter-chain Si/FC and van der Waals Interactions			
雑 誌 名	巻・号	発行年	ページ	
Polymer Journal（査読有）	40	2 0 0 8	317-326	

著者名	論文標題		
Giseop Kwak et al	Polar Laser Dyes Dispersed in Polymer Matrices: Reverification of Charge Transfer Character and New Optical Functions		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Japanese Journal Applied Physics</i> (査読有)	47	2 0 0 8	1753-1756

著者名	論文標題		
Michiya Fujiki and Anubhav Saxena	Non-classical Forces: Seemingly Insignificant But a Powerful Tool to Control Macromolecular Structures		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Journal Polymer Science A: Polymer Chemistry</i> (査読有)		2 0 0 8	In press

著者名	論文標題		
Takuma Kawabe et al.	Multiblock Polysilane Copolymers: One-Pot Wurtz Synthesis, Fluoride Anion-Induced Block-Selective Scission Experiments, and Spectroscopic Characterization		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Macromolecules</i> (査読有)		2 0 0 8	1952-1960

著者名	論文標題		
Masanobu Naito and Michiya Fujiki	Polysilanes on surfaces		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Soft Matter</i> (査読有)	4	2 0 0 8	211-223

著者名	論文標題		
Masaaki Ishikawa et al.	Highly Organized Phthalocyanine Assembly onto Gold Surface: through Spontaneous Polymerization		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Chemistry Letters</i> (査読有)	36	2 10 10 17	304-305

著者名	論文標題		
Giseop Kwak et al.	Nanoporous, Honeycomb-Structured Network Fibers Spun from Semiflexible, Ultrahigh Molecular Weight, Disubstituted Aromatic Polyacetylenes: Superhierarchical Structure and Unique Optical Anisotropy		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Chemistry of Materials</i> (査読有)	18	2 0 0 6	5537-5542

著者名	論文標題		
Akihiro Ohira et al.	Switching in Molecular Shapes: Main Chain Length Driven Rod-Circle Transition of Isolated Helical Polysilane		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Chemical Communications</i> (査読有)	2006	2 0 0 6	2705-2707

著者名	論文標題		
Anubhav Saxena et al.	Weak Noncovalent Si...F-C Interactions stabilized Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes As Ultrasensitive Chemosensors		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
<i>Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry</i> (査読有)	44	2 10 10 16 	5060-5075

著者名	論文標題	雑誌名	巻・号	発行年	ページ
Giseop Kwak et al.	Polyacetylene Intermediate Bearing Reactive Benzyldiene Malonate: Helix Induction, Inversion, and Recovery by Tandem Michael and Amidation Reactions with Chiral Nucleophiles and Water	<i>Polymer Journal</i> (査読有)	38	201016	976-982

著者名	論文標題	雑誌名	巻・号	発行年	ページ
Giseop Kwak et al.	Energy Transfer from Locally Excited π^* to Charge Transfer Ground States in a Silylene- π Hetero-junction Polymer	<i>Macromolecular Rapid Communications</i> (査読有)	27	201016	1561-1564

著者名	論文標題	雑誌名	巻・号	発行年	ページ
A. Saxena et al.	Weak Noncovalent Si/F-C Interactions Stabilized Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes As Ultrasensitive Chemosensors	<i>Journal of the Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry</i> , (査読有)	36	2006	304-305

著者名	論文標題	雑誌名	巻・号	発行年	ページ
藤木道也, 内藤昌信	Weak Noncovalent Si...F-C Interactions Stabilized Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes As Ultrasensitive Chemosensors	未来材料 (査読有)	5(1)	2005	8-13

2. 学会発表

発表者名	発表標題	学会等名	発表年月日	発表場所
Satoshi Fukao and Michiya Fujiki	Preparation and Optical Properties of Silicon Network Polymer with Chiral Alkyl Side Group	10th Pacific Polymer Conference	2007 Dec 4-7	Kobe

発表者名	発表標題	学会等名	発表年月日	発表場所
Yasuko Nakamura, Yoko Nakano, and Michiya Fujiki	Chiroptical Generation of Polysilane Induced by Stirred Solutions	ASiS-1 (1st Asian Silicon Symposium)	2007 Nov 1-3	Zao, Miyagi

発表者名	発表標題	学会等名	発表年月日	発表場所
Yusuke Akizuki and Michiya Fujiki	Switching in Photoluminescence Properties of Polysilane, Polygermane and Polystannane	ASiS-1 (1st Asian Silicon Symposium)	2007 Nov 1-3	Zao, Miyagi

発表者名	発表標題	学会等名	発表年月日	発表場所
Michiya Fujiki	Screw-Sense Switchable Quasi-One-Dimensional Silicon Wire with Quantized and Superposed Helicities	The 2nd International Workshop on Super-Hierarchical Structures	2007 Sep 30	Osaka

発表者名	発表標題	
Hisanari Onouchi, Kazuhiro Tanaka, Masanobu Naito, Michiya Fujiki	Chiroptical Inversion of Polythiophene Co-aggregates with Chiral and Achiral Side Chains	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Conference: Chirality at the Nanoscale	2007, Sep 17-21	Calipolis Hotel Sitges, Barcelona

発表者名	発表標題	
Hisanari Onouchi, Kazuhiro Tanaka, Masanobu Naito, Michiya Fujiki	Chiroptical Inversion of Polythiophene Co-aggregates with Chiral and Achiral Side Chains	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Satoshi Fukao, Tomoki Saito, and Michiya Fujiki	Optically Active Silicon Network Polymer with Chiral Alkyl Side Group	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Masanobu Naito, Masaaki Ishikawa, Hisanari Onouchi, and Michiya Fujiki	Face-to-Face/Side-by-Side Self-Organization of Soluble Silicon Phthalocyanine on a Gold Surface	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Yoko Nakano, Yang Liu, and Michiya Fujiki	Circularly Polarized Light from Polyfluorene Stacks Induced by Limonenes	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Takuma Kawabe, Masanobu Naito and Michiya Fujiki	Fluoroalkylated Polysilane with Multi-block Sequences and Organogel Forming Ability	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Takuma Kawabe, Masanobu Naito and Michiya Fujiki	Fluoroalkylated Polysilane with Multi-block Sequences and Organogel Forming Ability	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標題	
Hisanari Onouchi, Kazuhiro Tanaka, Masanobu Naito and Michiya Fujiki	Polythiophene Co-aggregates with Chiral and Achiral Side Groups: Chiroptical Amplification and Inversion Phenomena	
学会等名	発表年月日	発表場所
Pre-ISNA 12 in Nara	8/2/2007	Nara, Ikoma

発表者名	発表標 題	
中野陽子、劉揚、藤木道也	弱い相互作用による光学活性高分子の設計と構築(2):低分子キラリティー転写による光学活性ポリフルオレン超分子の構築と光学活性制御	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第56回高分子討論会	2007/09/20	名工大

発表者名	発表標 題	
劉揚、村尾貴憲、中野陽子、内藤昌信、藤木道也	巨大環状共役高分子(3):直径100nmサークル構造形成と光学特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第56回高分子学会年次大会	2007/05/29	京都

発表者名	発表標 題	
秋月佑介・川部琢磨・藤木道也	超階層量子効果と 14 族半導体高分子(4); Wurtz 法による σ 共役ポリスタナンの合成と光学特性	
学 会 等 名	発表年月	発 表 場 所
第56回高分子討論会	2007/09/21	名工大

発表者名	発表標 題	
川部琢磨・内藤昌信・藤木道也	オルガノゲル形成能を有するフッ化アルキルポリシランマルチブロックコポリマー: 分子内・分子間Si/FC, CH/FC相互作用の重要性とらせん超階層構造	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第56回高分子学会年次大会	2007/05/29	国立京都国際会館

発表者名	発表標 題	
川部琢磨・内藤昌信・藤木道也	一段階Wurtz型反応によるマルチブロック型ポリシラン: TBAFを用いたブロック選択的切断法による平均ブロック長の決定	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第56回高分子学会年次大会	2007/05/29	国立京都国際会館

発表者名	発表標 題	
川部琢磨・内藤昌信・藤木道也	弱いSi/FC相互作用を利用したポリシランオルガノゲルの創成	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第88春季年会	2008年3月29日	立教大学

発表者名	発表標 題	
越智謙次・藤木道也・石川正明・内藤昌信・尾之内久成	可溶性フッ化アルミニウムフタロシアニンによる超分子化・高分子化	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第56回高分子学会年次大会	2007/05/29	国立京都国際会館

3. 図書

著 者 名	出 版 社		
藤木道也	エヌ・ティー・エス (東京)		
書 名	発行年	総ページ数	
分担執筆: 左右非対称なキラリティ階層構造 国武豊喜 監修 自己組織化ハンドブック	2 10 10 18 1 1 1	印刷中 (4頁)	

著者名	出版社		
Michiya Fujiki	Springer		
書名	発行年	総ページ数	
Helix Generation, Amplification, Switching, and Memory of Chromophoric Polymers, Amplification of Chirality (Kenso Soai, Ed) Amplification of Chirality Series: Topics in Current Chemistry , Vol. 284 (ISBN: 978-3-540-77868-4)	2 10 10 18 	210 頁	

著者名	出版社		
Anubhav Saxena, Roopali Rai, Sun-Young Kim, Michiya Fujiki, Masanobu Naito, Kento Okoshi	American Scientific Publishers, 25650 North Lewis Way, Stevenson Ranch, California 91381-1439, USA)		
書名	発行年	総ページ数	
分担執筆 : Fluoroalkylated Rod-like Polysilanes: From Cooperative Weak Noncovalent Si/F-C Interactions to Ultrasensitive Chemosensors, Katsuhiko Ariga and H. S. Nalwa (Eds) Bottom-up Nano-fabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films (ISBN: 1-58883-079-9)	2 10 10 17 	16 頁	

著者名	出版社		
藤木道也、内藤昌信	フロンティア出版 (東京)		
書名	発行年	総ページ数	
分担執筆 : ポリシラン, 下村政嗣・山口智彦 監修 “自己組織化ナノマテリアル	2 10 10 17 	4 頁	

著者名	出版社		
尾之内久成、藤木道也	三共出版 (東京)		
書名	発行年	総ページ数	
分担執筆 4 章 : 高分子化学と分子認識, 早下隆士、築部浩編著, “分子認識と超分子”	2 10 10 17 	Page 53 – page 68	

著者名	出版社		
藤木道也	エヌ・ティー・エス		
書名	発行年	総ページ数	
機能性ポリシランを用いた分子ワイヤ	2 10 10 16 	477-484	

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

工業所有権の名称	発明者	権利者	工業所有権の種類、番号	出願年月日	取得年月日
フタロシアニン薄膜層を有するデバイスおよびその製造方法	石川、藤木、内藤	奈良先端科学技術大学院大学	特願2005-252442 (特許公開 2007-67230)	平17.09.02 (2007.03.15)	