

業績

高分子薄膜の機能発現に及ぼす界面構造・物性の効果

Effects of Interfacial Structure and Physical Properties on Functions in Polymer Thin Films

かわぐちだいすけ
川口大輔

九州大学大学院工学研究院応用化学部門・准教授（博士（工学））

高分子材料をナノサイズにスケールダウンすると、バルクとは異なる熱的・力学的性質を示すことが知られている。これは、表面・界面における分子鎖の凝集状態および熱運動性がバルクとは異なることを反映している。一方、デバイス中において機能性高分子は薄膜状態で使用され、さまざまな異種固体と界面を形成するため、界面効果を正しく理解し、機能設計に活用することが望まれる。そこで受賞者は、高分子構造・物性に関する知見ならびに先端界面キャラクタリゼーションを高分子半導体や高分子電解質に適用することで、研究を展開してきた。以下に業績の概要をまとめる。

1. 界面の構造・物性解析

量子ビームやレーザーを用いた界面選択的な分光測定を用いて構造情報を時間または温度の関数として評価することにより、界面における分子鎖ダイナミクスの評価を可能にしている。その結果、異種固体界面における分子鎖の熱運動特性はバルクと比較して著しく抑制されていること、および、膜厚方向に勾配を有していることを明らかにしている。

2. 高分子半導体薄膜への展開

分子鎖の熱運動特性は結晶化動力学に影響を及ぼす。そのため、薄膜化にともなう試料全体に対する表面・界面の割合の増加は、半結晶性高分子薄膜の凝集状態、ひいてはその機能特性に影響する。代表的な高分子半導体である半結晶性のポリ(3-ヘキシルチオフェン)をモデル高分子として用い、光照射にともなう正孔の移動度が厚さの減少とともに低下することを見いだしている。結晶学的乱れは薄膜化にともない増加したことから、薄膜中における電荷輸送特性は表面・界面における結晶学的乱れなどの凝集状態に依存すると結論している。

高分子半導体デバイスの性能は電荷の移動度のみならず、密度にも依存する。過渡吸収分光測定に基づき高分子半導体膜中の光照射にともなう電荷生成について議論している。静電相互作用により束縛されたポーラロン対が自由電荷であるポーラロンに自発的に変換

されることを明らかにしている。動的粘弾性測定の結果と対比させることにより、この電荷生成過程は、チオフェン環のねじれ運動が解放されることで活発になることを見いだしている。また、側鎖アルキル基の長さの異なるポリ(3-アルキルチオフェン)を用いて、電荷生成と分子運動の相関に普遍性があることを見だし、チオフェン環がねじれやすいほど、電荷が生成しやすいことを明らかにしている。異種固体界面近傍における分子鎖熱運動特性がバルクのそれと異なれば、電荷生成ダイナミクスもその影響を受ける。エバネッセント励起法と過渡吸収分光測定を組み合わせることで、異種固体界面近傍における電荷生成がバルクと比較して抑制されることも明らかにしている。

3. 高分子電解質薄膜への展開

高分子電解質デバイスの性能も電荷であるイオンの密度と移動度に依存する。代表的な高分子電解質であるナフィオンを用い、界面選択的な分光測定に基づき機能発現に及ぼす界面効果について議論している。薄膜を水に浸漬すると、水和構造の転移をともなった三段階の水収着挙動を示すこと、また、水の拡散速度は薄膜化にともない低下し、基板の種類に依存することを見いだしている。この結果は、高分子電解質と基板の相互作用が薄膜中での物質移動、ひいては、機能発現に影響することを示している。平衡膨潤状態において、厚さ5 nm程度の多層水和構造が基板界面近傍に形成されることを明らかにしている。平衡膨潤状態にある薄膜の膜厚方向のプロトン伝導は低下するのに対し、面内方向では向上することも見いだしている。この異方的なプロトン伝導は、薄膜化により試料の全体積に対する界面の割合が増加することで界面近傍に形成された多層水和構造の影響が顕著になることを示している。

以上のように受賞者は、機能性高分子を集積化する際に必要不可欠である薄膜化の効果を界面構造・物性という視点で明確に示している。これらの一連の成果は国内外で高く評価されている。よって、高分子学会昭和電工マテリアルズ賞に値するものと認められた。

業績

孤立LUMOの選択的摂動による狭エネルギーギャップ化を用いた近赤外発光性高分子の開発

Development of Near-infrared Luminescent Polymers by Narrowing an Energy Gap through Selective Perturbation to the Isolated LUMO

たなかかずお
田中一生

京都大学大学院地球環境学堂・教授（博士（工学））

近赤外光は物質透過性に優れることから、情報通信や生体イメージングで使用されるのみならず、悪天候でも観測可能なカメラにも使うことができる。さらには植物の生育抑制効果から無農薬農法への利用も図られている。したがって、近赤外光を生み出す有機EL素子の鍵材料となるフィルムを得ることや、さらなる長波長化、波長の調節が可能な近赤外発光性高分子の開発が近年益々望まれている。ここで近赤外発光を得るには狭エネルギーギャップの電子構造が必要であり、一般的には拡張 π 共役系を基盤として化学修飾や元素導入により行われるが、必然的に分子は大型となる。そのため溶媒への溶解性が乏しく、化学修飾が困難であることや高分子化もきわめて困難である。とくに、拡張 π 共役系間の強い分子間相互作用により濃度消光が引き起こされ、固体発光性の低下が起こる。以上、拡張 π 共役系に基づく既存の分子設計では近赤外発光材料開発は限界を迎えつつある。このような現状において、共役系を伸長せずに最低空軌道（LUMO）のみを引き下げ（摂動）、狭ギャップ構造を実現する画期的な設計指針を確立し、溶解性などの問題を解決した。そしてさまざまな機能性近赤外発光性高分子の開発に成功した。以下に業績の概要をまとめる。

1. 共役を拡張せずにLUMOを選択的に引き下げる戦略

共役系の炭素を窒素に置換（アザ置換）すると、電気陰性度の差のために電子準位エネルギーが引き下げられるが、HOMOもLUMOもどちらも影響を受けることが多い。ここで受賞者は、電子軌道の分布において、HOMOがなくLUMOのみ存在している（孤立LUMO）骨格炭素に着目した。その炭素原子を窒素に変換（アザ置換）すると、HOMOのエネルギー準位は固定したままLUMOのみ引き下げが起こり、効率よく狭ギャップ化が可能であることを見いだした。実際、797 nmに吸収極大をもつ分子の開発に成功し、原理の有効性が実証された。また、アザ置換では分子サイズが変わらないため、固体中での分子間相互作用を抑制することで、濃度消光の回避が期待される。実際にさまざまな固体

発光性高分子を得ることができた。

2. 1,000 nmを超える極大発光波長をもつ高分子の開発

有機化合物で1,000 nm以上の長波長領域で発光を示すものはポルフィリン錯体など一部の分子に限られており、選択肢は少ない。これらの分子は汎用溶媒への溶解性が低く、高分子化することは困難である。そこで本研究戦略の有効性を端的に示すため、長波長吸収・発光材料の開発を行った。量子化学計算より孤立LUMOとなる部位が存在する分子は493 nmに発光を有するが、アザ置換体は690 nmに発光極大を示したことから、アザ置換による大幅な狭エネルギーギャップ化が可能であることが示された。さらにこの分子をモノマーとして高分子を合成した。得られた材料は溶媒へ溶解性し、フィルム化も容易であった。光学測定の結果、870 nm吸収、1,080 nm発光を得た。

3. 可視光-近赤外光変換フィルム開発

可視光を受け取り空気や水、光ファイバーへの透過性の高い近赤外光に変換できることから、高感度光アンテナとして利用可能である。受賞者は、部分的にホウ素化した共役系高分子を開発し、所望の機能を得た。配位子部分で可視光を吸収し、ホウ素錯体にエネルギーを集約させ、近赤外発光を得るという仕組みで、全可視光を近赤外光に変換する黒色材料の開発に成功した。高分子主鎖上での共役に由来する広域の光吸収性を利用することで小分子ではできないユニークな物質を創出した。

以上のように受賞者は、近赤外発光性高分子材料の新しい設計指針を確立した。本研究の成果により、これまでの材料開発における課題を解決することにつながったことや、多様な要求特性に応える発光性高分子を自在に設計・合成するアプローチの選択肢を広げることができ、国内外で高く評価を受けている。また、次世代有機EL素子開発に繋がる点からも、本研究の実用的な展開が期待され、高分子学会昭和電工マテリアルズ賞に値するものと認められた。