

補助事業番号 2023M-427

補助事業名 2023年度 結晶性有機多孔ポリマーの高効率成膜と次世代センシング材料への展開に関する研究 補助事業

補助事業者名 大阪大学 大学院工学研究科 鈴木 充朗

1 研究の概要

本研究は、結晶性有機多孔ポリマーである「COF」の効果的な成膜法の開発に取り組むものである。具体的には、直接成膜に要する時間が1時間以内で、実質的にすべての原料(モノマー)をCOFに変換できる高効率プロセスにより、平滑性および結晶性に優れた薄膜を得ることを目標とする。また、得られた薄膜のセンシング特性に実証にも取り組む。

2 研究の目的と背景

共有結合性有機構造体(Covalent Organic Framework, COF)は、有機モノマーを典型元素間の共有結合で強固に連結した、結晶性多孔ポリマーである。ゲスト分子が外部からアクセスできるナノ空孔を有することに加え、優れた構造秩序や設計自由度などの特長から、高い応答性や選択性を発現する次世代センシング材料として注目度が高い。しかし、一般にCOFは不溶性微粉末として得られるため高品質な薄膜に加工することが難しく、そのことがセンサーを含むデバイスへの展開を図る上で大きな課題となっている。このような背景のもと、本研究では、デバイス応用に適した高品質なCOF薄膜を形成するための、簡便かつ迅速で汎用性の高い手法を確立することを目的に検討を進めた。

3 研究内容 http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/research/Suzuki_JKA.pdf

(1) モデル化合物を用いた成膜プロセスの最適化、および成膜条件と薄膜構造との相関解明

COFを合成したあとで薄膜状に成型するのではなく、基板上で合成反応を進行させ薄膜状のCOFを直接得るアプローチを検討した。最適化の結果、1時間以内の短時間で、ほぼすべての原

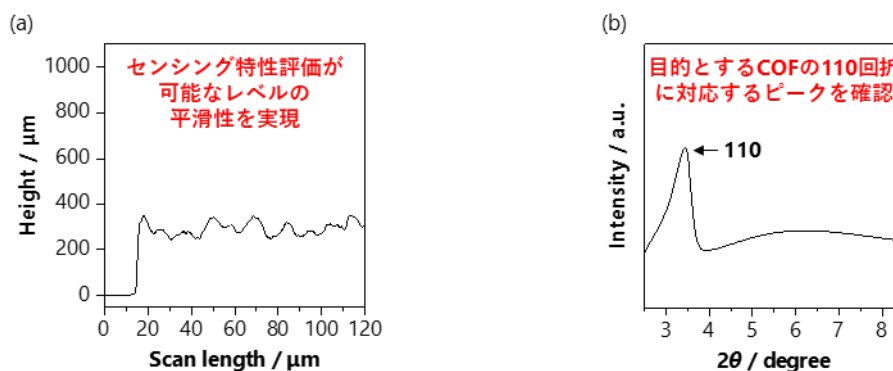


図1. 本研究で得られたCOF薄膜の構造解析例。(a) 触針式段差計による表面粗さの評価結果。平均膜厚が約300 nmであるに対し表面の凹凸は±50 nm程度であり、センシング特性評価が可能なレベルの平滑性をもつことが確認された。(b) X線回折測定による結晶性の評価結果。明確な回折ピークが想定した位置に観測され、成膜対象としたCOFの形成が確認された。

料(モノマー)を無駄なく利用して薄膜を得られるプロセスを確立することができた。(図 1 に、得られた COF 薄膜の構造解析結果の例を示す。)これは、従来報告されている手法に比べて極めて効率が高い。さらに、プロセス最適化の検討を通して、成膜条件に応じて薄膜表面の平滑性や含有される結晶子の配向が異なることを見出した。このことは成膜条件に応じて薄膜構造を制御できることを意味しており、実際に結晶子配向を維持しつつ膜厚を変化させることなどに成功している。

(2) 成膜手法の一般化

モデル化合物を用いた検討で確立したプロセスの適用範囲を広げるため、様々な COF に対して成膜条件のチューニングを行い、高品質な薄膜を得ることを試みた。多くの COF はノードおよびリンカーと呼ばれるモノマーを組み合わせて合成され、その組み合わせ、すなわち形成し得る COF の種類は、事実上無限に存在する。これまでに検討したモノマーのうち、良好な品質の COF 薄膜を得ることに成功したものを図 2 にまとめた。

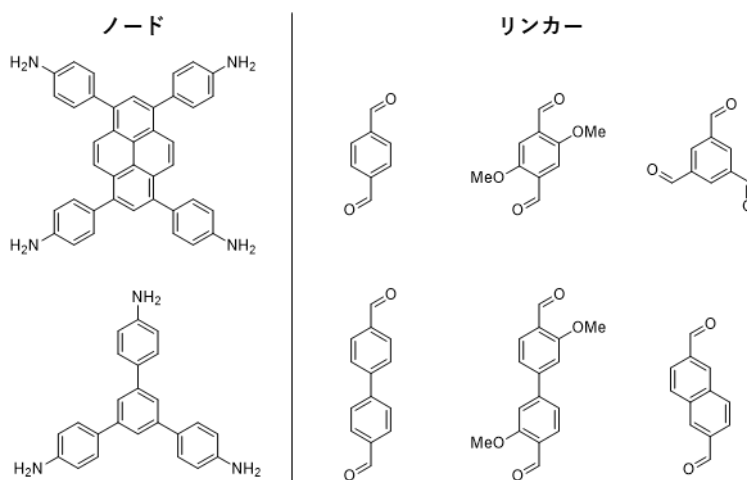


図2. これまでの検討で良好な品質のCOF薄膜が得られたモノマーの構造。

(3) センシング特性評価

得られた COF 薄膜に電極となる金属を蒸着したあと、一定の電圧を印加した状態で乾燥窒素と湿潤窒素を交互に吹き当てた際の電流変化をモニターしたところ、鋭敏な応答が確認された(図 3)。一方、同じモノマーから成る非晶質ポリマーの薄膜に対して同じ実験を行なったところ、応答

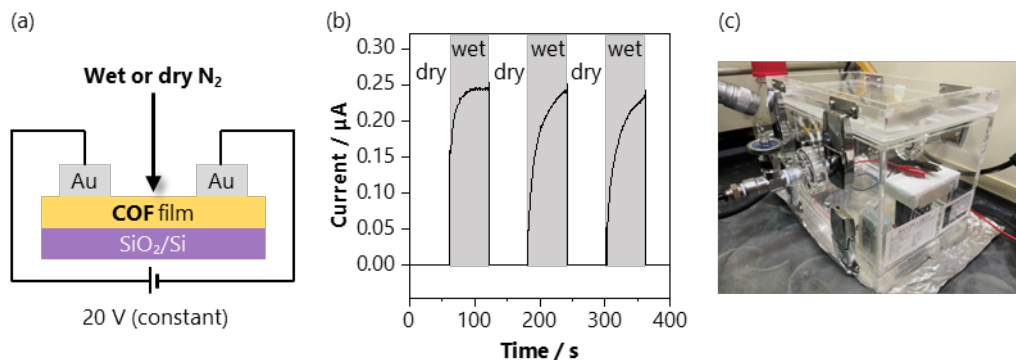


図3. 水蒸気に対するCOF薄膜の応答特性評価。(a) 評価用素子の模式図。(b) 応答特性の評価結果。乾燥窒素と湿潤窒素を交互に吹き当てると、それに対応して電流値が鋭敏に増減する。(c) 応答特性評価用に導入した簡易雰囲気制御ボックスの写真。

はみられなかった。この結果は、本研究で作成した COF 薄膜がセンシングに応用できることを明確に示すとともに、ゲスト応答性の獲得には良質な COF の形成が必要であることを示唆する。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

今後は、特定の化学種やガス分子、バイオマーカーなどに応答する多様なCOF薄膜の開発に加え、それらを組み合わせた多成分同時検出型のセンサーアレイの構築も期待される。こうしたアレイ型センサーにより、複数成分が混在する環境下でも、個々の成分を高感度かつ高選択的に識別することが可能となる。このような技術は医療やヘルスケア分野への応用が特に有望であり、呼気や汗に含まれる微量成分のリアルタイム分析を通じて、生活習慣病や感染症、さらにはがんなどの早期発見や予防医療への応用も見込まれる。また、食品や環境モニタリング分野、および人工嗅覚・味覚といった人間の感覚を模倣・拡張する次世代デバイスの基盤技術としても期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は、高い構造秩序をもつ有機電子材料の開発に継続的に取り組んできた。直近では、特にCOFの構造秩序の高さとその安定性に着目し、その応用展開を目指した研究を展開している。今回の研究はその一環で実施したものであり、COFの薄膜デバイスへの応用に関する現状の技術的ボトルネックを解消する成果が得られた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

現在、論文を執筆中。

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

研究概要 http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/research/Suzuki_JKA.pdf

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし。

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

(オオサカダイガク ダイガクインコウガクケンキュウカ オウヨウカガクセンコウ)

住 所： 〒565-0871

大阪府吹田市山田丘2-1

担 当 者： 准教授 鈴木 充朗(スズキ ミツハル)

担 当 部 署： 物質機能化学講座 有機電子材料科学領域

(ブッシツキノウカガクコウザ ユウキデンシザイリョウカガクリョウイキ)

E-mail: msuzuki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

URL: <http://www-etchem.mls.eng.osaka-u.ac.jp/index.html>