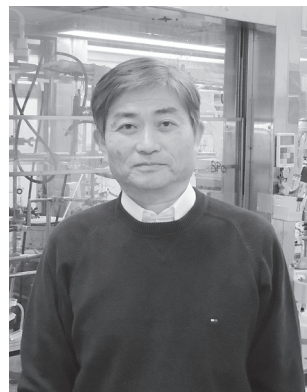


明るい未来へ 分岐する高分子材料

有機・高分子物質専攻 上田 充 研究室

上田 充 教授 1948年福岡県生まれ。1972年千葉大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了。1998年より、東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻教授。



上田研究室では最先端の高分子材料の開発に力を入れている。また、新規材料を開発するために最適な高分子合成法の開発も行なっている。本稿では、上田研究室で行われている研究の中から主に、ブロック共重合体を用いて半導体をナノレベルで制御した有機薄膜太陽電池や、非常に多機能な樹状高分子であるデンドリマーについて紹介していく。

私達の生活を支える高分子材料

もはや私たちの生活に欠かせないものとなっている有機材料、その中でもポリマーは至るところに使われている。私たちが買い物に行く時にもラジカル袋にも、帰り道に自販機で買うジュースのペットボトルにも、レポートを書くときに使うPCの液晶にもポリマーが使われている。このように、ポリマーは私たちの生活に直結しているため、生活を豊かにする高機能なポリマーの研究開発が盛んに行われている。

ポリマーは、モノマーがいくつも繋がった、分子量が約1万以上の巨大分子である。ポリマーの中には、合成元のモノマーや合成経路の違いによって何通りもの合成法をもつものがある。その合成法の中には、簡便なものから複雑なもの、環境にやさしいものから合成過程で有害な物質を排出してしまうものまである。上田研究室は、適切な高分子合成法を模索し、その開発に取り組んでいる。

また、上田研究室では、研究しているポリマーを実用的な材料にすることを目標としている。合成したポリマーがどのような物性をもっているのかを調べ、どのような用途の材料として用いることができるのかを考えるのである。例えば、ケブラー®というポリマーであれば、高強度・高耐熱性という物性をもつので、航空宇宙材料として用いることができる、という具合だ。

このようなアプローチで、既存の材料を高性能化したり、まったく新しい材料を開発したりすることが、さまざまな問題の解決や新しい技術の発明につながっているのである。新規材料によって新しい技術が生まれた例として、導電性高分子が挙げられる。ポリアセチレンという世界初の導電性高分子が発見されたことで、有機化合物は絶縁体であるという従来の考えは覆され、導電性高分子の材料が盛んに研究されるようになった。今や私たちの生活に欠かせないものとなっているタッチパネルにも、導電性高分子は使われている。導

電性高分子はそれだけにとどまらず、電子ペーパーや有機ELなどへのさらなる応用が期待されている。このように新規材料の開発は私たちの暮らしを豊かにすることにつながっているのだ。

新規材料の開発——有機薄膜太陽電池

上田研究室は縮合系高分子の新規材料開発に力を入れている。具体的には、燃料電池膜・浸透圧発電膜・有機薄膜太陽電池などの研究開発をしている。ここではその中から有機薄膜太陽電池の研究を紹介していくことにする。

太陽電池にはさまざまな種類があり、その分類方法也多岐にわたる。素材によって分類すると、シリコン系、シリコン以外の無機金属化合物系（以下化合物系）、有機系の3種類に大きく分類できる。有機薄膜太陽電池は有機系に分類される太陽電池であり、厚さ数100nmの薄い有機化合物の膜からできている。

現在、有機薄膜太陽電池はシリコン系や化合物系と比べてエネルギー変換効率が低い、寿命が短い、といった欠点があるため、ほとんど普及していない。一方で、他の種類の太陽電池に比べて優れている点も多いため、今後の研究や開発が期待されている太陽電池でもある。例えば、柔らかい基板にも作成できるため、折り曲げが可能で、平らなスペースでなくても設置できるという特長がある。また、常温・常圧の下で製造できるため、製造の過程で高温・真空にすることがあるシリコン系や化合物系と比べて、低コストで製造できる。さらに、原料を有機溶媒に溶かし、大量の基板に

一度にまとめて塗布して製造ができるため、大量生産も容易である。他にも、さまざまな色や形の製品を作ることが可能であり、デザイン面でも他の種類の太陽電池より優れている。上田研究室では、多くの特長をもつ有機薄膜太陽電池の欠点を克服して、実用化しようと研究を続けている。

有機薄膜太陽電池の基本的な発電の原理は、光があたるとp型半導体（以下p型）とn型半導体（以下n型）の界面で電荷が発生し、電流を取り出すことができるというものである。

有機薄膜太陽電池は、半導体の構造によって何種類かに分類できる（図1）。従来は、p型とn型を1層ずつ合わせた、2層の半導体からなる太陽電池が用いられていた。しかし、界面が1面しかなく、面積が少ないため、生じる電荷が少なく変換効率が悪かった。この後に登場したのが、p型とn型を電極間に無秩序に分散させることで界面の面積を広くした太陽電池である。ところがこの構造では、無秩序にp型とn型を分散させたために、界面で発生した電荷が電極に伝わる間に打ち消し合い、電極まで伝わりにくいという問題や、同じ物質は集まりやすいために、分散させた半導体がp型同士n型同士で凝集して相分離してしまい、変換効率があまり上がらないという問題があった。

そこで考案されたのが、上田研究室も注目しているナノ相分離型の太陽電池である。これは、ナノサイズのp型とn型が交互に、電極間を結ぶ直線状に並んだ構造をもつため、広い界面をもち、かつ発生した電荷をうまく電極に伝えることができる。しかし、p型とn型を混合して使っている以上、ナノ相分離型においても、p型同士、n型同士

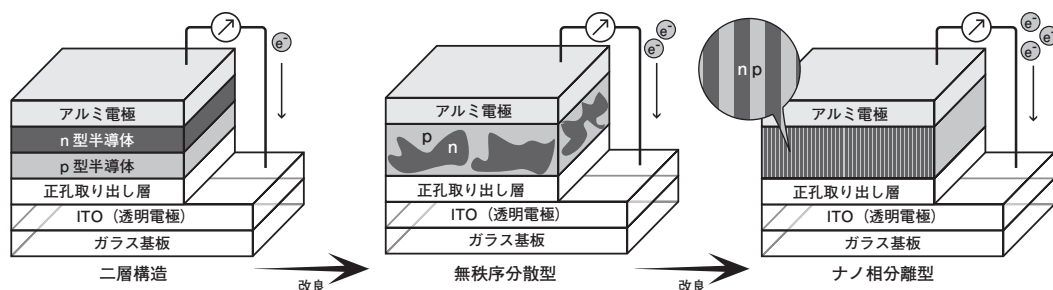


図1 有機薄膜太陽電池

左から順に、p型半導体とn型半導体を1層ずつ合わせた構造、p型半導体とn型半導体を無秩序に分散させた構造、p型半導体とn型半導体をナノレベルで交互に並べた構造をしている。右の構造ほど半導体が効果的に並んでおり、エネルギー変換効率が高い。

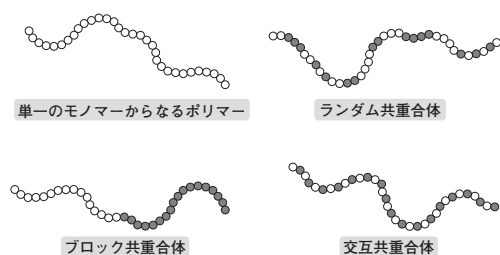


図2 ブロック共重合体

2種類以上のモノマーからなるポリマーを共重合体という。共重合体にもモノマーの並び方によっていくつか種類がある。

で凝集してしまうという根本的な問題は解決されなかった。上田研究室ではこの問題を解決するために、ブロック共重合体を利用することを考えた。

共重合体とは、2種類以上のモノマーから合成されるポリマーである。その中でもブロック共重合体とは、同じ種類のモノマーが長く連続して結合して、ブロック状になっているものを指す（図2）。ブロック共重合体は、外部からはたらしなしに、自然に秩序だった構造パターンをとる、自己組織化という性質を示す。具体的には、同じモノマーで構成された部分同士が集まるような構造パターンを自然にとるのである。これはちょうど、セクション分子が水の中で疎水性の部分同士でそれぞれ集まり、ミセルを形成する挙動と似ている。ブロック共重合体の場合は、構成しているモノマーの量の比率によって、ミセルのような球状構造や、円柱状構造、交互に層が重なった構造などの特定の構造をとることができる（図3）。

上田研究室は研究を重ね、p型のブロックとn型のブロックを結合させたブロック共重合体を用いることで、ナノサイズの層状半導体を電極間に配置させた、理想的な構造を最近ようやく実現できるようになってきた。これによって、広い界面で発生した電荷を、効率よく電極に輸送することができるようになると期待されている。また、p型のブロックとn型のブロックを結合させた場合、同じ半導体同士の凝集が起こりにくくなり、半導体を無秩序に分散させた場合においても、分散を長期的に安定化させることができるようになった。上田研究室はこの手法によって、ブロック共重合体を利用する太陽電池において世界最高の変換効率である4.4%を達成し、有機薄膜太陽電池の

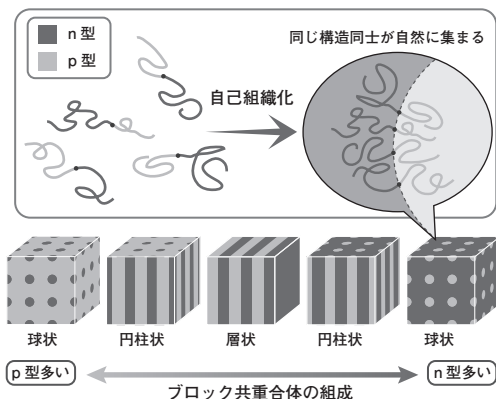


図3 ブロック共重合体の自己組織化

同じ構造同士が自然に集まり秩序だったパターンをとる。構成するモノマーの組成によって球状、円柱状、層状のパターンがある。

実用化へむけて大きな一歩を踏み出したのである。

大量生産が容易で、軽く、折り曲げ可能な有機薄膜太陽電池が実用化されれば、太陽電池が利用される機会は今よりも確実に増えるだろう。ハンカチのように折りたたんで携帯し、電源などが必要なときにだけ広げて使える、そんな夢のような太陽電池が実現する日はもう目の前まできている。有機薄膜太陽電池は、深刻な課題となっているエネルギー問題にも大きく貢献することになるだろう。また、有機薄膜太陽電池のみに限らず、上田研究室で行われている新規材料開発は社会問題を物質という点から解決することにつながっているのだ。

新しい合成法の開発——デンドリマー

高分子分野における新規材料開発を進めるためには、合成技術の研究開発も重要である。新しい合成法を開発することで、従来はまったく合成できなかった新しいポリマーを合成できるようになるからだ。また、これまで合成が困難だったポリマーを大量生産して実用化することもできるようになる。つまり、合成法の開発は新規材料の開発と密接に結びついているのだ。

上田研究室では高分子合成法の中でも、縮合系高分子の精密構造制御について研究している。精密構造制御とは、生成物の分子量、分子配列、分岐構造などを制御して、目的とする生成物のみを

合成することである。分子量制御を例に挙げてみよう。例えば、水の分子量は18、メタンの分子量は16と決まっているが、一般に合成されるポリマーは分子量が一つに定まらずに分布する。これは合成の際に、それぞれの反応箇所でも縮合反応が起こったり起こらなかったりするからである。なるべく副反応を減らしたり、反応位置を正確に制御したりすることで、ポリマーの分子量分布を減らすことが分子量制御の目的である。

上田研究室が研究している、精密構造制御を利用して合成されるポリマーにデンドリマーがある。デンドリマーは、核となる分子を中心に、規則正しく完全に樹状分岐した構造をもつ、直径数nmの球形のポリマーである（図4）。構造制御を行わずに樹状分岐したポリマーを合成した場合、ポリマーが無秩序に分岐してしまうため、デンドリマーのように完全な樹状分岐をもった形状はとても特徴的である。

この特徴的な形状により、デンドリマーは従来のポリマーにはない、新しい特性や機能をもっている。例えば、規則正しく完全に分岐しているため、ポリマーであるにもかかわらず分子量が一つに定まるといった特性がある。また、表面の官能基を変えるだけで、性質を大きく変えることもできる。その他にも、中心付近が疎、表面付近が密であることを利用し、中空部分に他の分子を収容して不活性のまま運び、反応してほしい場所で中の分子を放出する機能をもたせることもできる。

デンドリマーはこのようにさまざまな興味深い特性をもっているが、その合成過程は非常に複雑

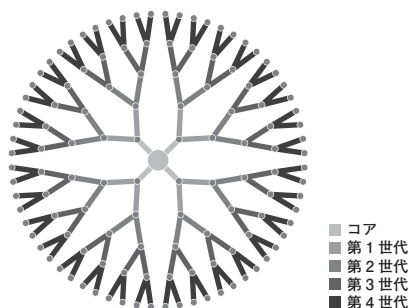


図4 デンドリマー

デンドリマーはコアから規則正しく、完全に樹状分岐をしているポリマーである。中心付近が疎、表面付近が密な球形構造をしている。中心から分岐を繰り返すごとに世代数が増えていく。

だ。図4のように、デンドリマーの中心分子から一段階分岐した部分を第一世代、二段階分岐した部分を第二世代と呼ぶ。デンドリマーの合成の際には、分子量を制御しつつ完全な分岐構造をもたせるために、中心から一代ずつ順番に合成する必要がある。もし、一度に複数の世代を合成しようとする、目的とする世代が重なり合ってしまう前に次の世代の重合が起こり、結果として分岐していない箇所が生じてしまうのだ。

この問題を防ぐために、目的とする世代のモノマーの末端の反応箇所でも重合が起こらないように、別の物質を結合させて、一時的に保護をする必要がある。そして、その世代の重合が終わった後に、本当に合成できているかをチェックし、目的物のみを精製する。次に、反応箇所を保護していた物質を脱離させる。その後、再び目的物が得られているかチェックして精製する。この一連のステップを踏むことでようやく一代の合成が完了する。これを繰り返して世代数を重ねることで樹状構造を広げていく。現在一般的に行われているこの合成法では、実験室において合成を一代進めるのに約一週間もかかってしまう。そのため、目的のデンドリマーを合成するのに約半年もかかってしまうこともあり、まだデンドリマーは実用化には至っていない。

このように、デンドリマーは高性能だが、合成が難しい。上田研究室は、この問題を解決する糸口としてハイパーブランチポリマーに注目した。ハイパーブランチポリマーは、完全な樹状構造をもつデンドリマーとは異なり、不完全な樹状分岐をもつポリマーである（図5）。したがって、合成されたポリマーはさまざまな形や大きさをもつため、デンドリマーが示すような特性が低いという

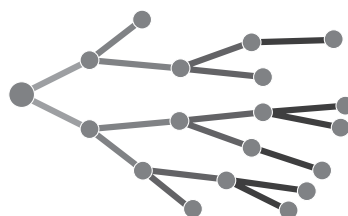


図5 ハイパーブランチポリマー

ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーと同じように樹状分岐をもつが、分岐が不完全なポリマーである。

欠点がある。しかし、ハイパーブランチポリマーは合成の際に、反応箇所の保護が必要ないため、非常に合成が簡単であるという利点がある。原料となるモノマーをまとめて容器に入れて重合を開始する、というワンステップだけで、目的物が合成できる。朝に合成を開始すれば、その日のうちには完了するほど簡単に合成できるため、工業的に量産することもできるのだ。

そこで、上田研究室はデンドリマーのように高い特性を示すポリマーを、ハイパーブランチポリマーのようになるべく簡便に合成しようと考えた。そして、反応に用いる触媒の条件を変えることによって、ポリマーの分岐度をコントロールするという方法を開発した。分岐度とは、ポリマーがどの程度分岐しているかを表す度合いで、ポリマーの末端部分の数をT、分岐している部分の数をD、分岐していない部分の数をLとすると、

$$\text{分岐度} = \frac{D+T}{D+T+L} \times 100 [\%]$$

で表される（図6）。つまり、分岐度はポリマーが分岐をすればするほど100%に近づくということである。逆に、あまり分岐をもたないポリマーの分岐度は0%に近づく。デンドリマーは、分岐していない箇所がまったくなく、すなわち、Lが0であるため、分岐度は100%になる。

上田研究室は、末端部分で起こる重合反応の反応速度と、分岐していない部分で起こる反応速度を、触媒を用いて制御することで分岐度をコントロールしようと考えた（図7）。末端部分で起こる重合反応の反応速度を k_1 、分岐していない部分で起こる反応速度を k_2 とすると、 k_1 と k_2 の反応速度

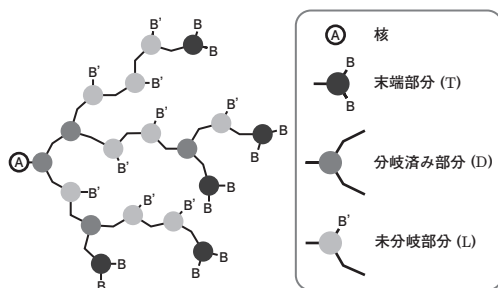


図6 分岐度

分岐度はポリマーがどれほど分岐しているかを表す度合い。分岐するほど100%に近づく。ちなみに、上図の分岐度は50%である。

が等しい場合、末端部分と分岐していない部分で同じ確率で重合反応が起こり、分岐度は50%になる。ここで、触媒を加えることで $k_1 \ll k_2$ となるようにした場合、分岐していない部分では、末端部分に比べて、はるかに優先的に重合が起こるため、分岐度を100%にできたのである。この方法で分岐度を100%にする場合、反応箇所の保護が必要なくなるため、煩雑な合成ステップを減らすことができた。また、当初は分岐度100%のものを合成しようとしていたが、分岐度0~100%の間のを自由に合成することもできるようになった。目的のデンドリマーの合成に必要な触媒の条件は、合成する物質や合成の段階によって異なるので、今後も研究が進められていくだろう。

上田研究室では、デンドリマーの合成法だけでなく、デンドリマーをどのように使うかについても研究を展開し始めている。デンドリマーの、ほぼ単一の分子量をもつという特性を利用した応用例の一つに、DNAセンシングがある（図8）。DNAセンシングは、ある特定のDNA配列を判別する技術である。

まず、未知のDNA試料に対して結合するデンドリマーを合成する。次に、基盤の上に既知のDNA試料を複数用意し、未知DNA試料を作用させる。すると、未知DNA試料は選択的に既知DNA試料のいずれかと相互作用する。この基盤を原子間力顕微鏡で観測すると、デンドリマーが結合したDNA部分が飛び出しており、その位置にある既知DNA試料に対応する未知DNA試料の配列を判別することができる。この際に、未知DNA

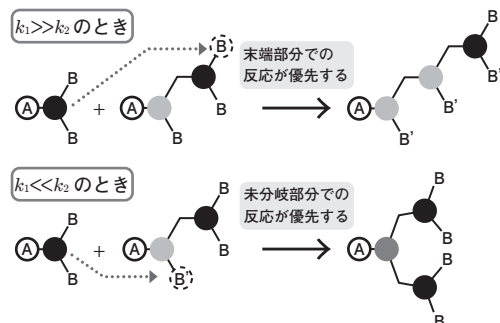


図7 反応速度の差による反応箇所の制御

未分岐部分で起こる重合反応の速度に大きな差をつけることで、重合反応箇所の制御、つまり分岐度の制御ができる。

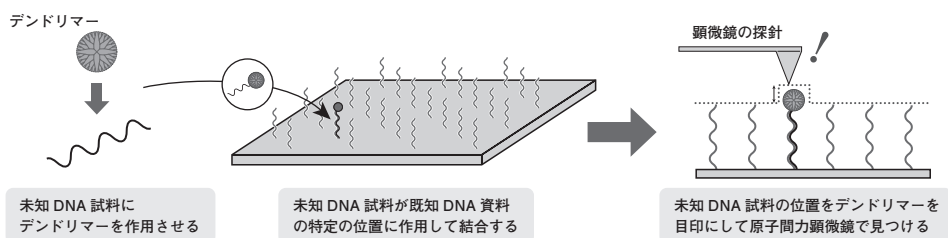


図8 DNAセンシング

デンドリマーを用いたDNA配列のセンシングの模式図。この技術が確立されれば非常に精度の高いDNAセンシングが可能となる。

試料に通常のポリマーを作用させても、分子量が定まっていないために飛び出ている部分の大きさがばらばらになってしまい、検出の精度が低くなってしまふ。それに対してデンドリマーは分子量が一つに定まっており、変形しにくい球状分子であることから、飛び出ている部分の大きさが一定である。そのため、非常に高精度な検出を行うことができるのだ。

遺伝子工学の発展に伴いDNAセンシングは需要が高まってきており、実用化が期待されている分野である。上田研究室では、センシングに用いることができるデンドリマーの合成に成功しており、基板上的DNAセンシングに向けて研究を続けている。

デンドリマーはDNAセンシングの他にも、光デバイスや反応触媒、薬剤輸送ナノカプセルなどへの応用が期待されている有望な物質である。しかし、デンドリマーに関する研究は新しい分野であり、合成法も発達しておらず、未開拓の部分も多い。今後、精密構造制御の研究が進み、合成技術が向上すれば、デンドリマーのように合成が困難な物質が簡便に合成できるようになり、新規材料の開発が促進されることになるだろう。

環境にやさしい高分子合成法

上田研究室では環境調和型高分子合成にも力を入れている。ポリマーの合成においては、その合成法が環境にどのくらいの負荷をかけるのかを考慮することも重要である。縮合系高分子は合成の際に必ず脱離物が発生する。この脱離物が、水など無害なものならば問題ないが、例えば、合成元の物質として塩化物を用いている場合、塩酸が脱

離物として発生して環境に悪影響を及ぼすことがある。この対策として、合成のステップを減らして脱離物の量を減らしたり、合成物質や合成法を変えて脱離物を無害なものに変えたりする方法をとることができる。

昨今、さまざまな事件・事故で科学の責任が問われている。社会に対して、行なっている研究が環境に安全であると保証することは科学者として非常に大切なことである。上田研究室では、できるだけ環境に配慮して、新規材料開発や新しい合成法の開発を進めているのだ。

上田研究室では、本稿で紹介した新規材料開発、精密構造制御、環境調和型高分子合成の3つをライフワークに掲げて20年以上研究を続けてきた。環境調和型高分子合成、精密構造制御のように最適な合成法を開発する基礎研究は、新規材料開発という応用研究を支え、既存の技術の高効率化や新技術の発展につながっているのだ。上田研究室で開発された新規高分子材料が、幾重にも枝分かれしている未来を、明るい方向へと導いてくれることだろう。

執筆者より

大変興味深い最先端の高分子材料や高分子合成法について、わかりやすくお話していただきました。材料工学を専攻したいと考えている私にとってとても勉強になりました。本稿の読者が高分子や、材料について少しでも興味をもっていただければ幸いです。末筆になりますが、快く取材を引き受けて下さった上田先生、度重なる取材に応じて頂いた東原先生に深く御礼申し上げます。

(駒村 貴裕)