

令和元年6月5日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14066

研究課題名(和文) シリコンナノシートへの機能性 電子系の導入と有機半導体としての応用

研究課題名(英文) Introduction of Functional pi-Electron Systems on Silicon Nanosheets and Applications as Organic Semi-Conducting Materials

研究代表者

大下 浄治 (Ohshita, Joji)

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：90201376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：層状シリコンのSi-H結合に、一級アミンを持ちキャリア輸送機能が期待できる有機色素を脱水素反応させることで、色素で有機化したシリコンナノシートを合成した。得られた有機化シリコンナノシートの物性、電子状態を検討するとともに、光電流発生機能やトランジスタ特性を調査し、さらにこれらの結果と量子化学計算によるシミュレーションの結果を合わせて、有機化シリコンナノシートの有機光電子デバイス材料としてのポテンシャルを明らかにした。また、白金触媒存在下でのアセチレンを有する有機色素とシリコンナノシートのヒドロシリル化反応も色素修飾シリコンナノシートの新合成法として検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機-無機ハイブリッド材料は、有機の多様性、無機の安定性などの機能を同時に発現するものとして興味もたれており、様々な分野での機能展開がなされている。一方、最近、層状シリコンのSi-H結合を有機化することで、安定で有機溶媒に可溶性Si二次元構造を持つ有機化シリコンナノシートの合成が報告され、注目を集めている。しかし、有機基としては、単純なアルキル基やフェニル基が採用されており、機能性の有機色素を導入は研究されてこなかった。本研究は、様々な有機電子系をナノシート上に導入する手法を確立するとともに、その有機光電子デバイス材料としての可能性を示したものである。

研究成果の概要(英文)：Reactions of Si-H bonds of layered silicon with functional organic dyes having a primary amine group as the reactive site resulted in the formation of dye-modified silicon nanosheets. Properties and electronic states of the silicon nanosheets were investigated and their photocurrent generation and transistor activity were examined. These data were analyzed with the help of theoretical calculations, indicating potential applications of the nanosheets as optoelectronic device materials. Reactions of acetylene-containing dyes with layered silicon in the presence of a platinum catalyst were also investigated as a new synthetic route to dye-modified silicon nanosheets.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機無機ハイブリッド材料 ナノ材料

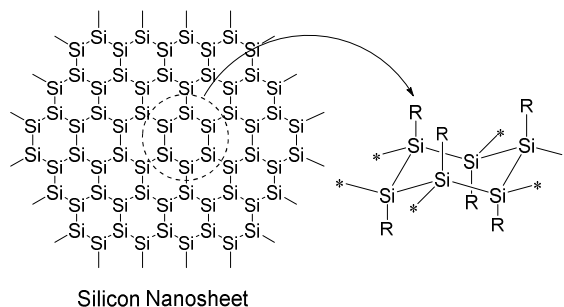
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜トランジスタ・有機薄膜太陽電池に代表される有機電子デバイスは、従来の無機材料をベースとするデバイスに比べて、軽量・フレキシブル・高意匠性などの点で優れているため、激しい開発競争が行われている。これまでのほとんどの研究では、有機電子デバイスの活性層の材料として、拡張した電子系をコアとしたものが対象とされてきた。しかし、効率・安定性などの性能面で十分とは言えず、分子構造の多様性という面からも新しい骨格が求められている。一方、最近、有機-無機ハイブリッド材料は、有機材料の多様性、無機材料の安定性などの双方の機能を相乗的に利用できるものとして興味もたれており、様々な分野で機能展開がなされている。

代表的な無機元素の Si の電子系は、同族の炭素とは異なり、隣接する Si-Si 結合同士で、 σ -共役と呼ばれる特異な相互作用を持つ。このため、Si-Si 結合からなる直鎖高分子のポリシランは、ホール輸送材料やクロミック材料への応用が期待されている。また、ケイ素電子系は、隣接する炭素ベースの電子系と軌道間相互作用 (π -共役) を持つことも知られており、申請者らのグループも含めて、多くの研究グループで σ -共役を利用した機能展開が検討されている。

一方、層状シリコン(SiH)_nは、Siの6員環が連続した二次元無機ポリマーであるが、研究協力者の中野らは、Si-H結合を有機化することで、安定で、有機溶媒に可溶のSi二次元構造を持つ有機化シリコンナノシートの合成に世界で初めて成功し、注目を集めている。しかし、有機基としては、単純なアルキル基やフェニル基が採用されており、機能性の有機色素の導入は研究されてこなかった。



2. 研究の目的

本研究は、上述の σ -共役を利用した分子設計による有機電子デバイス材料開発と、中野らのシリコンナノシートの合成法に我々の有機ケイ素化学的手法による修飾法を組み合わせ、多様な有機色素で修飾したシリコンナノシートを合成する手法を確立し、新規なナノスケールの有機電子材料の可能性を明らかにする。シリコンナノシートは、その特異な構造のために注目されているが、機能としては、イオン伝導などしか報告されていない。今回の研究で、新しい機能材料に導くことができれば、無機プラットフォームと有機色素という特徴的な構造をベースにする新しい材料設計として、当然注目されると予想される。

3. 研究の方法

Si-H に反応性のある 1 級アミンなどの官能基を持ちキャリア輸送機能が期待できる有機色素を層状シリコンと反応させ、ナノシートの有機化を行う。得られた有機化シリコンナノシートの物性、電子状態を検討するとともに、有機薄膜トランジスタ・有機薄膜太陽電池を作成して機能を調査する。これらの結果と量子化学計算によるシミュレーションの結果を合わせて、フィードバックする。この研究サイクルによって、高性能のキャリア輸送材料を創出する。

さらに、光機能色素の導入などによって、有機 EL 素子、有機薄膜太陽電池などの材料としての応用の可能性を検討する。このようにして、有機化シリコンナノシートの材料としてのポテンシャルを明らかにする。

4. 研究成果

Si-H に反応性のあるアミンあるいは不飽和結合末端を持ちキャリア輸送機能が期待できる有機色素を層状シリコンと反応させ、ナノシートの有機化を行った。得られた有機化シリコンナノシートの物性、電子状態を検討するとともに、光電流の発現やトランジスタ特性を調査し、さらにこれらの結果と量子化学計算によるシミュレーションの結果を合わせて、有機光電子デバイス材料としての有機化シリコンナノシートの材料としてのポテンシャルを明らかにした。また、シリコンナノシートの新しい生成法も見出し、これらを確立した。

具体的な成果を以下に述べる。

(1) 脱水素カップリングによるシリコンナノシートへの σ -共役系の導入

層状シリコンと芳香族置換基を有する 1 級アミンとの脱水素反応を検討し、オリゴチオフェン、カルバゾール、トリアリールアミンなどの電子供与性基、ピリジン、キノリンなどの電子吸引性基が置換したナノシートを合成し、これらの置換ナノシートの合成条件を詳し

く検討・最適化して、合成法を確立することができた(図1)。これらのナノシートは、空气中で安定であり、有機溶媒に容易に分散した。光学特性を詳細に検討したほか、DFT計算を用いて、モデルのシミュレーションを行い、その電子状態を解析したところ、シートと芳香族置換基との間にドナー-アクセプター型の相互作用が存在することを見出し、キノリン置換の場合には、芳香族置換基からナノシートへの光エネルギー移動を見ることができた。一方、4-ピコリルアミン(4PA)で修飾したナノシートでは、シート間の凝集に基づくと考えられる長波長吸収が見られた。また、トリアリールアミン置換体では、TICTに基づくと考えられる長波長シフトした発光が見られた。このように、芳香族置換ナノシートは、芳香族置換基の種類によって特異的な光学特性を示した。さらに、合成したナノシートに、ナノシートあるいはパイ共役系の吸収に基づく光電変換特性があることを明らかにした(図2)。さらに、これらナノシートのトランジスタ特性についても検討した。

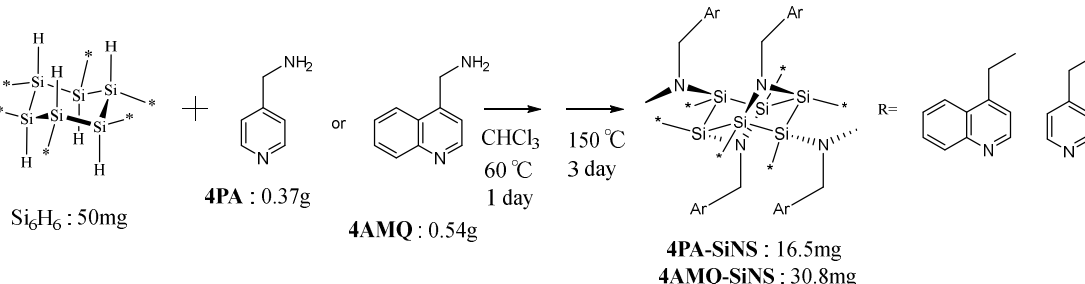


図1. シリコンナノシートの合成例(電子受容性置換基の導入)。

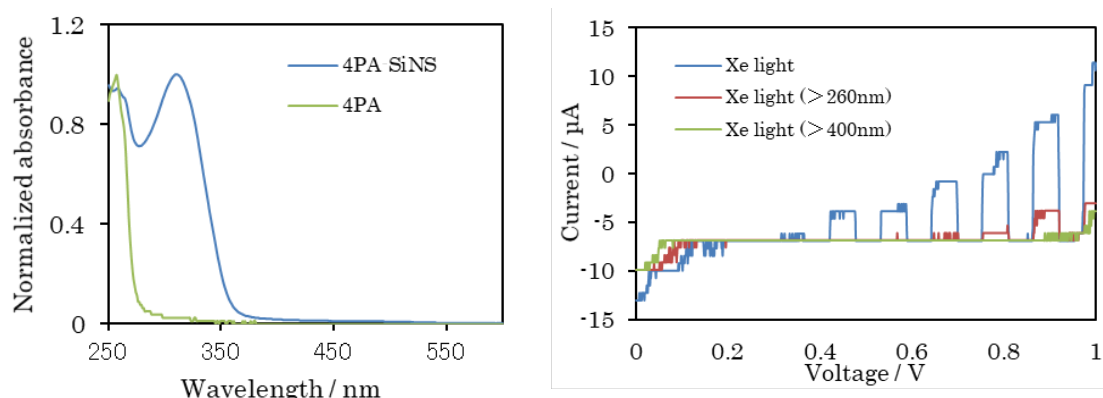


図2. 4PA-SiNSと4PAの吸収スペクトルの比較(左). 4PAにはない長波長側の吸収が見られる. 4PA-SiNSの光電流測定(右). ナノシートあるいは共役系の吸収のない長波長側の光照射では、光電流が見られない。

(2) 新しいナノシートの修飾法として、芳香族アセチレン類の白金触媒下でのヒドロシリル化反応が利用できることを見出した。この手法で新たに合成したナノシートについて、光学特性を検討するとともに、モデル化合物の合成を行い、その光学特性の評価とモデル化合物のシミュレーションからナノシートの電子状態を検討した(図3)。その結果、ナノシートと電子系との間に σ - π 型の共役があることが示唆された。

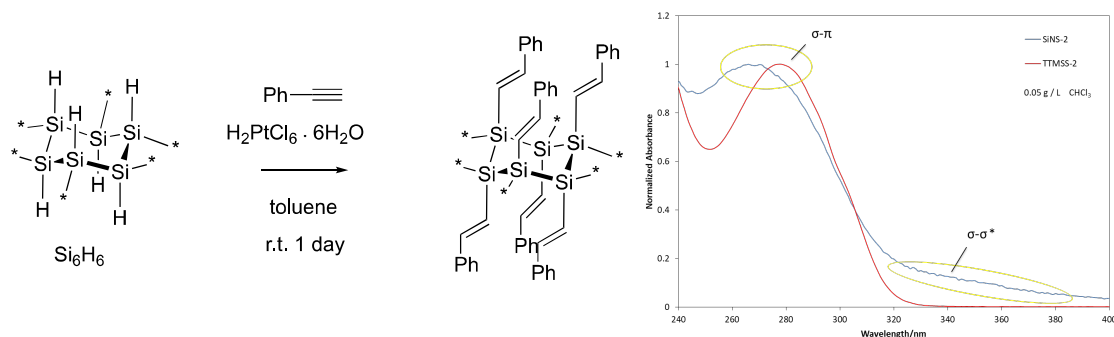


図3. ヒドロシリル化によるフェニルエチニル基の導入(左). モデル化合物(フェニルエチニルトリス(トリメチルシリル)シラン)(赤)とナノシート(青)のUV吸収スペクトルの比較(右). ナノシートでもモデル化合物と同じように σ - π 共役に基づく吸収が見られる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件) 全て査読あり

1. H. Nakano, Y. Tanaka, K. Yamamoto, H. Kadowaki, M. Nakashima, T. Matsui, S. Shirai, M. Ohashi, J. Ohshita; Silicanes Modified by Conjugated Substituents for Optoelectronic Devices; *Adv. Opt. Mater.*, in press.
2. J. Ohshita, K. Yamamoto, D. Tanaka, M. Nakashima, Y. Kunugi, M. Ohashi, H. Nakano; Preparation and Photocurrent Generation of Silicon Nanosheets with Aromatic Substituents on the Surface; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10991-10996. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b03014

〔学会発表〕(計 6 件)

1. Y. Matsuzawa, Y. Tanaka, Y. Adachi, J. Ohshita, M. Ohashi, H. Nakano; Synthesis and optical properties of new silicon nanosheets with alkenyl and alkynyl substituents; The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018); Dec. 4-7, 2018; Hiroshima.
2. 大下浄治、Si・Geの電子的な特徴を生かした機能材料へのアプローチ、第10回無機高分子研究会、2018年10月12-13日、静岡(招待講演)。
3. 大下浄治、高周期14族元素による電子状態・物性制御を利用した新規ポリマー材料の創出、第67回高分子学会年次大会、2018年5月23日-25日、愛知。
4. 松澤佑樹、田中友揮、安達洋平、大下浄治、大橋雅卓、中野秀之、アルケニル基およびアルキニル基で置換した新規シリコンナノシートの合成と特性評価、第67回高分子学会年次大会、2018年5月23日-25日、愛知。
5. 田中友揮、大下 浄治、大橋 雅卓、中野 秀之、電子受容性基を導入した新規シリコンナノシートの合成と特性評価、第66回高分子討論会、2017年9月20日-22日、愛媛。
6. 田中友揮、山本一陽、中島真実、大下浄治、大橋雅卓、中野秀之、種々の有機基を修飾した新規シリコンナノシートの合成と特性評価、第35回無機高分子研究討論会、2016年11月17日-18日、東京。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

http://home.hiroshima-u.ac.jp/orgmtrls/Ohshita_Group/Ohshita_Group-Home.html

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：中野秀之

ローマ字氏名：Nakano, Hideyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。