

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17067016  
 研究課題名（和文） 超階層化を実現する無機半導体ハイブリッド共役ポリマーの創成

研究課題名（英文） **Creation of Organic-Inorganic Semiconductor Hybrid by Using Super-Hierarchical Structure**

研究代表者  
 陸川政弘（RIKUKAWA MASAHIRO）  
 上智大学・理工学部・教授  
 研究者番号：10245798

研究成果の概要：無機半導体と有機共役系分子が有する優れた特性をあわせ持つ次世代材料を創成するために、フラーレン、ポリチオフェンをもとに自己組織性を有する共役系分子を合成した。これと、金属ハライドとのハイブリッド化を試み、目的とする分子レベルでハイブリッド化された複合材料の合成に成功した。さらに、それらの特性と超階層性について調査した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	6,700,000	0	6,700,000
2006年度	6,700,000	0	6,700,000
2007年度	6,700,000	0	6,700,000
2008年度	6,700,000	0	6,700,000
年度			
総計	26,800,000	0	26,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：高分子構造、高分子合成、半導体物性、複合材料、量子閉じ込め

## 1. 研究開始当初の背景

近年、電子・光機能性材料として様々な $\pi$ 共役系ポリマー材料が研究され、多くの新規な機能材料が開発されてきた。その成果として、現在ではポリマーコンデンサー、高分子EL素子、高分子トランジスタなどが実用化もしくは実用化に近づきつつある。しかしながら、材料の性能が十分に発揮されている事例は少なく、無機半導体では得られない革新的な電子素子を開発するには、さらなる材料設計、合成技術、高次構造制御の研究が不可欠である。

我々はすでに共役ポリマーの分子設計ならびに合成技術の研究を行い、立体規則性ポリチオフェンや無機半導体とポリジアセチレンをナノハイブリッドした自然量子閉じ込め材

料を開発した。これらの自己組織化技術は、有機・高分子半導体の高次構造を自在に操ることのできるツールとして認知されつつある。

## 2. 研究の目的

本研究では、無機半導体が有する優れた機能と実用性を継承し、これに共役ポリマーが有する多様性と柔軟性を付加することで、本領域が意図する革新機能を有する次世代材料を生み出すことを目的とする。分子構造の設計だけに止まらずに、共役ポリマーの設計の際に組織性、融合性を加味する。具体的には、共役ポリマーに単分散化、両親媒性を施すことで、高組織性と超階層性を付与する。これと無機半導体をハイブリッド化することで、有機-無機材料の電子構造がオーバーラップ

するナノレベルの超階層構造を実現し、双方の機能を共有し、かつ次元性材料としての革新機能を創出する。また、得られた超階層構造を用いることにより、今まで成しえなかった無機半導体と高分子半導体の電子的、光学的相互関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 超階層構造を実現する共役ポリマーと共役リガンドの合成

超階層構造を実現する共役ポリマーをオリゴチオフェン、ポリジアセチレン、あるいはフラーレン誘導体から合成する。さらにこの共役ポリマー末端に金属配位基、水素結合性部位、あるいは核酸塩基などを結合させた共役リガンドを合成する。これにより無機材料、金属材料、生体材料に特異的に配位可能な共役リガンドが得られ、かつそのリガンド分子内には電氣的、光学的に活性な $\pi$ 共役系が存在することになる。

#### (2) 次元制御材料の開発

共役リガンドと無機半導体を分子レベルで複合化した有機無機ハイブリッド次元制御材料を合成する。これらの材料は、無機材料の結晶性と共役ポリマーの疎水性相互作用等の自己組織性、さらには両材料間で生成する水素結合性相互作用を制御することで、2次元量子井戸構造、1次元量子細線構造、0次元量子ドット構造を形成することができる。最初は、主に半導体金属ハライドとフラーレンやジアセチレン誘導体から超階層的な2次元量子井戸構造を有する有機無機ハイブリッド材料を合成する。さらに、この複合体にUV、電子線、 $\gamma$ 線等を照射することで、ポリフラーレンやポリジアセチレンを複合体内に形成し、高分子半導体と無機半導体からなる3次元網目構造を形成する。これらによって、有機無機両半導体を量子レベルからマクロ結晶まで連続的に制御することが可能になる。

#### (3) ナノストラクチャーの構築

Langmuir-Blodgett 法や Self-assembly 法を用いることで、開発した有機無機ハイブリッド次元制御材料を薄膜化、および組織体形成の検討を試みる。特性の優れた材料が得られてもデバイス化に必要な精密加工技術が確立できなければ、応用研究に発展させることができない。そのために、特にプラスチックエレクトロニクスに期待されるナノデバイスを構築するには、薄膜形成技術の構築は必要不可欠な研究課題である。本研究では、LB法やSA法を用いて分子レベルの複合化や分子配向制御を試み、組織構造がキャリア移動度、導電率、非線形効果、エキシトン形成等の物性に与える影響について明らかにする。

#### (4) 応用検討

得られた材料とナノストラクチャーの構築法を用いてEL素子、光スイッチング素子、

シンチレーター等への応用を試みる。自己組織性とナノ構造体が電子デバイスの基礎物性に与える効果や影響について研究する。さらには、従来の電子デバイスにとらわれずに、高分子材料または有機無機ハイブリッド材料に相応しいソフトデバイスの構築を目指す。

### 4. 研究成果

#### (1) 超階層構造を実現する共役ポリマーと共役リガンドの合成

アルキルアンモニウムと金属ハライドの自己組織性を利用することで、層状ペロブスカイト型物質 $(RNH_3)_2MX_4$  (R: アルキル基, M: 二価金属イオン, X: ハロゲンイオン) が得られる。これらの物質群では、有機層のバンドギャップが大きいと、無機層が井戸層となった自然量子井戸を形成する。これまでの研究によって、その励起子は極めて大きな束縛エネルギー (~350 meV) と振動子強度を持ち室温でも安定であること、そのBohr半径は隣接Pb原子間距離程度で局在性が強いことなどが明らかになっている。

本研究では、上述のような従来の無機半導体-有機絶縁体型の有機-無機ハイブリッド材料から脱却して、アルキルアンモニウムの代わりに有機層に共役系を導入することで、有機層にも半導体特性等の機能を付与することを試みた。そのために図1に示した共役系

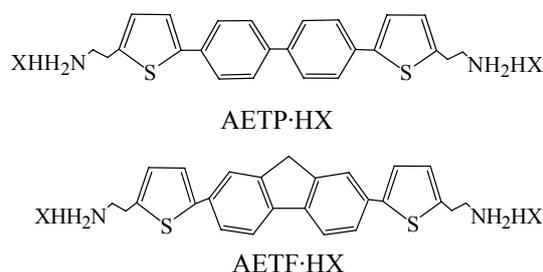


図1 合成した共役系配位子

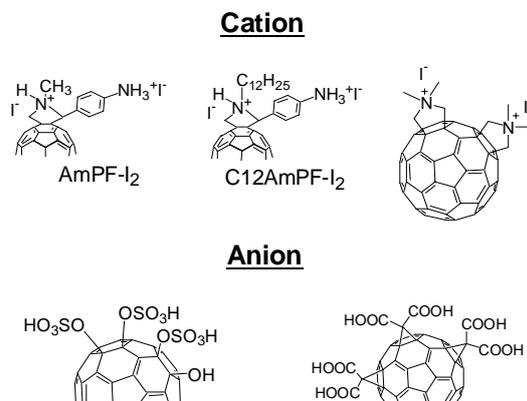


図2 合成したカチオン性およびアニオン性フラーレン誘導体

有機分子を合成した。フェニレンとチオフェ

ン環を有する AETP·HX、フルオレン骨格を有する AETP·HX を、Grignard カップリング、もしくは Pd(0) 触媒を用いたカップリング法により合成した。また、図 2 に示すようにフラーレン骨格を有機層に導入するために、アゾメチンイリドの環化付加反応により、アミノ基とピロリジン等を有するカチオン性のフラーレン誘導体やアニオン性のフラーレン誘導体を合成した。

## (2) 次元制御材料の開発

合成した AETP のアンモニウム塩とハロゲン化鉛をモル比 1:1 でジメチルホルムアミド (DMF) に溶解した。調製した溶液をキャスト法またはスピコート法を用いて製膜した。図 3 に AETP·HI と (AETP)PbI<sub>4</sub> キャスト膜の X 線回折の結果を示す。AETP·HI では 17.0 Å (5.2°) の面間隔に基づくピークが観察されたのに対し、(AETP)PbI<sub>4</sub> では 15.0 Å (5.9°) の面間隔に基づくピークが観察された。これより、オリゴマー配位子のみをキャストした場合と、PbI<sub>2</sub> とオリゴマー配位子をハイブリッド化した場合とでは、層間距離の異なる構造が形成されたことが分かった。基本的には、オリゴマー配位子では骨格が基板に対して垂直に配向しており、ハイブリッド薄膜では PbI<sub>6</sub><sup>4-</sup> の 2D 平面が基板に対して平行に形成されていると考えられる。CPK model により算出した AETP の分子長が約 22.1 Å であることも考慮すると、いずれの場合もオリゴマー配位子は角度を持って配向していると考えられる。2D シートの垂線とオリゴマー骨格の成す 2 面角を  $\theta$  とすると、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜の場合は約 70.5° と算出された。

(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜と AETP·HI 薄膜の AFM 観察

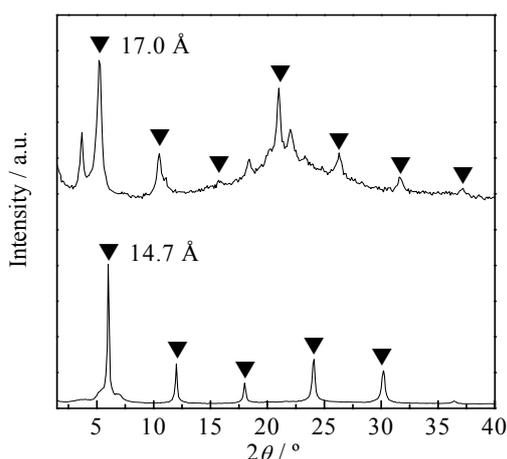


図 3 AETP·HI 膜 (上) と (AETP)PbI<sub>4</sub> 膜 (下) の Out-of-plane XRD ( $2\theta/\theta$  スキャン)

の結果を図 4 に示す。AETP·HI 薄膜、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜とも、Height モードでは粒子状の表面が観察され、先の XRD の結果から推察された多結晶薄膜であることを証明した。

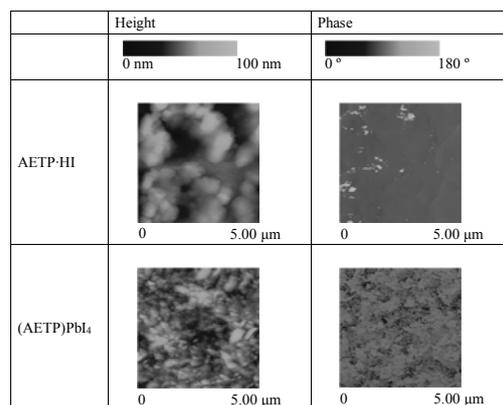


図 4 AETP·HI 膜 と (AETP)PbI<sub>4</sub> 膜表面の AFM 観察

一方、Phase モードでは、Height モードで見られた粒子単体には位相の変化がなく、いずれの粒子も単一の結晶であることを示した。一方、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜では粒子界面で大きな位相の変化が観察された。これは結晶性の高い粒子がランダムに多結晶化しているために、向き合う粒子面で異なる結晶面を有することが原因で観察されたものと推察する。

(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜、PbI<sub>2</sub> 薄膜、及び AETP·HI 薄膜の室温における UV-Vis 吸収スペクトル測定の結果を図 5 に、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜の 4 K から 300 K までの温度範囲における吸収スペクトル測定の結果を図 6 に示す。室温における吸収スペクトル測定の結果より、AETP·HI 薄膜では 309 nm に、PbI<sub>2</sub> 薄膜では 418 nm にそれぞれ吸収極大が観察されたのに対し、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜においては新たに 516 nm に吸収極大が観察された。Mitzi らの報告では、有機層に phenylethylammonium を用いると 518 nm、quarterthiophene を用いると 523 nm に、無機層領域に閉じ込められた励起子に起因する吸収が観察される。このことから、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜において観察された吸収極大も、500 nm 付近に現れるヨウ化鉛系層状ペロブスカイト化合物の励起子吸収と考えられる。これより、AETP を有機層に導入したヨウ化鉛系層状ペロブスカイト化合物においても、2 次元の量子閉じ込め構造が構築されていることが示唆された。4 ~ 300 K の各温度における吸収スペクトル測定の結果より、(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜の励起子吸収極大波長は、4 K、及び 300 K においても 516 nm に観察されている。層状ペロブスカイト化合物は、室温から低温に温度を変化させると相転移を起こし、さらには励起子の閉じ込め効果にも変化を及ぼすことが報告されている。しかし、(AETP)PbI<sub>4</sub> 化合物の場合には、各温度において励起子吸収の波長のシフトが観察されなかったことから、室温以下でも相転移のない安定な励起子準位を有することが分かった。

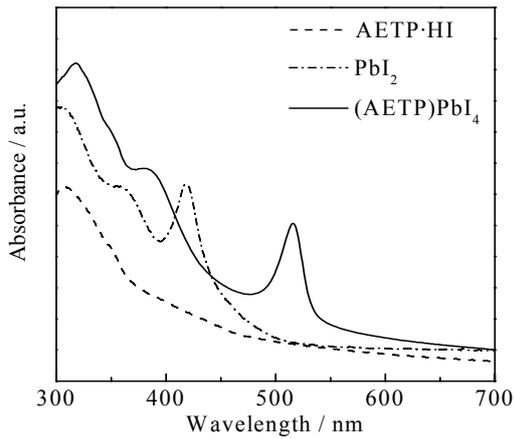


図5 AETP·HI、PbI<sub>2</sub>、(AETP)PbI<sub>4</sub> スピンコート膜の UV-Vis 吸収スペクトル (室温)

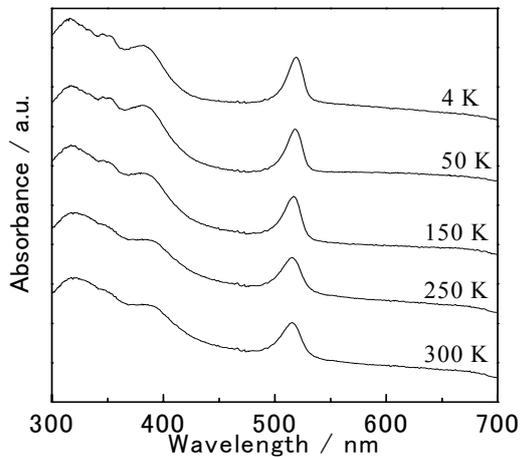


図6 (AETP)PbI<sub>4</sub> スピンコート膜の UV-Vis 吸収スペクトルの温度依存性

(AETP)PbI<sub>4</sub> 薄膜の室温における蛍光スペクトル測定において、522 nm に蛍光が観察された。しかしこれは微弱であり、(AETP)PbI<sub>4</sub> は、アルキルアンモニウムを有機層に用いた従来の層状ペロブスカイト化合物で観察されるような蛍光性は示さないことが分かった。これは励起されたエネルギーが、有機層に導入した AETP 分子に移動しエネルギーが熱に変換され、放出されているためと考えられる。

(3) フラーレン系配位子分子によるハイブリッド

アニオン性のフルーレン系配位子分子を用いた有機-無機低次元ハイブリッド材料の合成はできなかった。これに対して、カチオン性のフルーレン誘導体を用いることによって、金属ハライドによる有機-無機低次元ハイブリッド材料の合成に成功した。最初に、C<sub>60</sub> 誘導体 *N*-methyl-2-(4-aminophenyl)-fulleropyrrolidine hydroiodide (AmPF-I) を合成し、TOF-MS、<sup>1</sup>H NMR 測定により同定した。得られた AmPF-I と PbI<sub>2</sub> をモル比 2 : 1

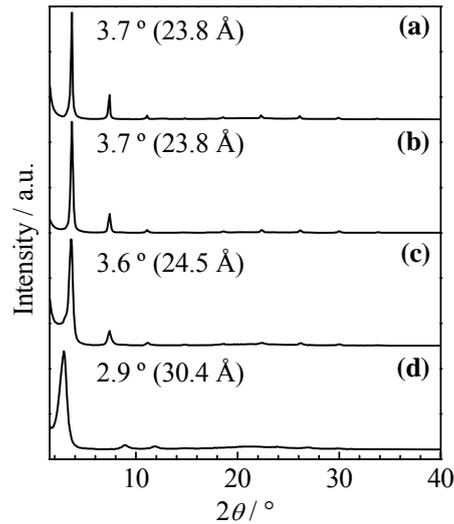


図7 (C12)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (a)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>100</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (b)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>10</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (c)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>1</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (d) スピンコート膜の X 線回折パターン

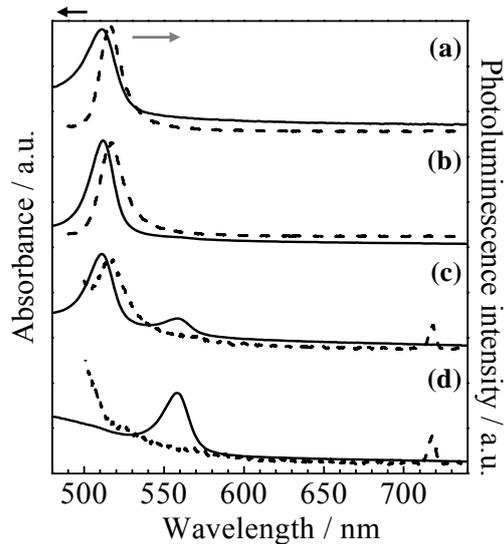


図8 (C12)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (a)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>100</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (b)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>10</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (c)、(AmPF<sub>1</sub>+C12<sub>1</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (d) スピンコート膜の UV-Vis 吸収 (実線) と蛍光スペクトル (励起光 480 nm、破線)

で DMF に溶解し、親水性石英基板上にスピコートすることで (AmPF)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 多結晶薄膜を得た。得られた (AmPF)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> 薄膜の構造解析を X 線回折測定によって行ったところ、無機層の面間隔 27.6 Å に起因するブラッグ反射が等間隔に観察されたことから、層状構造の形成を確認した。次に UV-Vis 吸収スペクトル測定により、(AmPF)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> の光学特性を評価した。従来の層状ペロブスカイト化合物である (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> ((C12)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>) では、無機層に閉じ込められた励起子に起因する鋭い吸収が 511 nm に観察されたが、(AmPF)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> ではこのような吸収帯が観察されなかった。AFM

による  $(\text{AmPF})_2\text{PbI}_4$  薄膜の表面観察の結果、基板上において  $\text{AmPF-I}$  の凝集が確認されたことから、有機層が  $\text{AmPF}$  のみからなる均一な層状ペロブスカイト構造の作製は困難であることが示唆された。

そこで、 $\text{AmPF-I}$  の凝集を制御するために、従来の層状ペロブスカイト化合物の有機層に用いられる  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3\text{I}$  ( $\text{C12-I}$ ) を混合し、有機層に一部  $\text{C}_{60}$  が導入された均一な層状ペロブスカイト化合物の作製を試みた。 $\text{AmPF-I}$ 、 $\text{C12-I}$ 、及び  $\text{PbI}_2$  を種々のモル比で  $\text{DMF}$  に溶解し、スピコート法により、 $(\text{AmPF}_x\text{C12}_y)_2\text{PbI}_4$  薄膜 ( $x = 1, y = 1, 10$ 、及び  $100$ ) を得た。図 7 に得られた  $(\text{AmPF}_x\text{C12}_y)_2\text{PbI}_4$  薄膜の XRD 測定の結果を示した。得られた薄膜はいずれも層状構造を有しており、無機層間距離は  $\text{AmPF}$  の割合 ( $x/y$  値) が増加するにつれて、大きくなった。さら

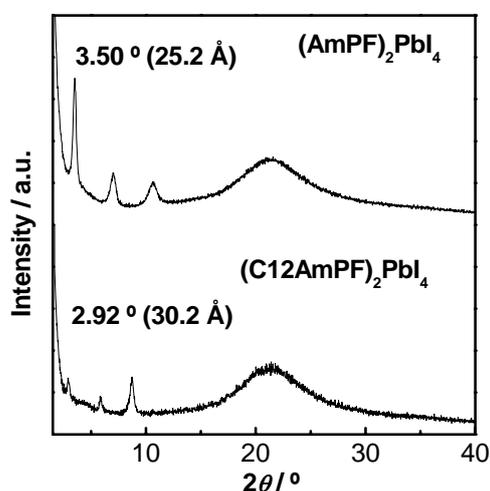


図 9  $(\text{AmPF})\text{PbI}_4$  と  $\text{C12AmPF-I}_2$  スピコート膜の X 線回折パターン

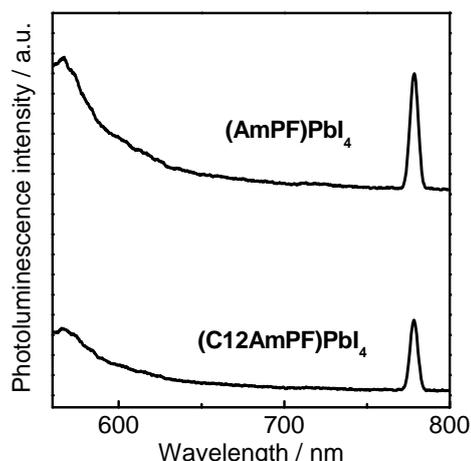


図 10  $(\text{AmPF})\text{PbI}_4$  と  $\text{C12AmPF-I}_2$  スピコート膜の蛍光スペクトル ( $\text{Ex} = 520 \text{ nm}$ )

に、各薄膜の AFM 観察を行ったところ、 $(\text{AmPF})_2\text{PbI}_4$  薄膜のような凝集は観察されず、有機層中に  $\text{C}_{60}$  骨格が導入されたと推察した。

図 8 に  $(\text{C12})_2\text{PbI}_4$ 、及び  $(\text{AmPF}_x\text{C12}_y)_2\text{PbI}_4$  薄膜の吸収、及び蛍光スペクトルを示した。従来の層状ペロブスカイト化合物である  $(\text{C12})_2\text{PbI}_4$  では無機層内に閉じ込められた励起子に起因する吸収が  $511 \text{ nm}$  に、発光が  $517 \text{ nm}$  に観察され、励起子閉じ込め構造の形成を確認した。 $(\text{C12})_2\text{PbI}_4$  と比較した場合、 $(\text{AmPF}_1\text{C12}_{10})_2\text{PbI}_4$  の光学特性に大きな差は観られず、 $(\text{AmPF}_1\text{C12}_{10})_2\text{PbI}_4$  では  $511 \text{ nm}$  の吸収に加えて、 $560 \text{ nm}$  に新たな吸収帯が、また発光では  $718 \text{ nm}$  に新たな発光を観察した。さらに、 $(\text{AmPF}_1\text{C12}_1)_2\text{PbI}_4$  では、従来の励起子に起因する  $511 \text{ nm}$  の吸収、及び  $517 \text{ nm}$  の発光が消失し、 $560 \text{ nm}$  の吸収と  $718 \text{ nm}$  の発光のみが観察された。この  $718 \text{ nm}$  の発光は、 $\text{C}_{60}$  の励起三重項状態の発光波長とほぼ一致していることから、 $\text{C}_{60}$  由来の発光であると推察される。

さらに、安定な層状ペロブスカイト化合物の超薄膜を形成するため、 $\text{AmPF-I}$  に加えて、新たに長鎖アルキル基を有する  $\text{N-dodecyl-2-(4-ammonium-phenyl)-fulleropyrrolidine}$  ( $\text{C12AmPF-I}_2$ ) を合成し、ヨウ化鉛とのハイブリッド化の検討を行った。ハイブリッド化は、今までと同様に無機および有機成分の  $\text{DMF}$  溶液を調整し、これを所定のモル比で混合し、スピコート法で薄膜化することによって行った。図 9 に得られたスピコート膜の X 線回折結果を示す。いずれも数次のブラッグ回折が得られ、それから見積もられる層間距離は  $(\text{AmPF})\text{PbI}_4$  が  $25.2 \text{ \AA}$ 、 $(\text{C12AmPF})\text{PbI}_4$  が  $30.2 \text{ \AA}$  であった。また、AFM による薄膜表面の観察から、 $(\text{C12AmPF})\text{PbI}_4$  は  $(\text{AmPF})\text{PbI}_4$  と比較するとより平滑で均一であることがわかった。図 10 に両ハイブリッド薄膜の蛍光スペクトルを示した。ヨウ化鉛系ペロブスカイトの励起子に起因する  $517 \text{ nm}$  付近の発光は観察されず、 $780 \text{ nm}$  に新たな発光が一つ観察された。フラーレンの励起三重項状態からの発光が  $790 \text{ nm}$  付近に現れることから、無機半導体層から有機半導体層へのエネルギーの移動が考えられる。以上のことより、長鎖アルキル基をフラーレン誘導体に導入することで、量子閉じ込め構造を壊さずにハイブリッド膜の均一性を向上することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

① N. Takimoto, L. Wu, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Hydration Behavior of Perfluorinated and Hydrocarbon-Type Proton Exchange Membranes: Relationship between Morphology and Proton Conduction, *Polymer*, **50**, 534-540 (2008). (査読有り)

② N. Takimoto, A. Ohira, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Surface Morphology and Proton Conduction Imaging of Nafion Membrane, *Chem. Lett.*, **37**, 164-165 (2008) (査読有り).

③ N. Sugiyama, R. Kunibu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Aizawa, M. Rikukawa, Ring-opening Bulk Polymerization of L-Lactide in Porous Hydroxyapatite, *Chem. Lett.*, **36**, 1476-1477 (2007). (査読有り)

④ Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, Systematic Studies on Chain Lengths, Halide Species, and Well Thicknesses for Lead Halide Layered Perovskite Thin Films, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1607-1613 (2006). (査読有り)

⑤ Y. Takeoka, M. Fukasawa, T. Matsui, K. Kikuchi, M. Rikukawa, K. Sanui, Intercalated Formation of Two-Dimensional and Multi-layered Perovskites in Organic Thin Films, *Chem. Commun.*, 378-379 (2005). (査読有り)

〔学会発表〕 (計5件)

① 陸川政弘、高分子電解質の高次構造制御とPEFC特性の関係、高分子学会燃料電池材料研究会講座 (招待講演)、2008年10月2日、化学会館

② 陸川政弘、炭化水素系高分子電解質膜の構造と機能の関係、日本化学会第88春季年会 (招待講演)、2008年3月27日、立教大学

③ M. Rikukawa, Super-hierarchical Structures and Their Properties Fabricated by Fullerene Derivatives, The 2nd International Workshop on Super-Hierarchical Structures, 2007.9.30, Osaka University

④ 陸川政弘、燃料電池用高分子電解質膜：デザインと機能、第56回高分子学会年次大会 (招待)、2007年5月31日、国立京都国際会館

⑤ 陸川政弘、炭化水素系高分子電解質のデザイン、第15回ポリマー材料フォーラム (招待講演)、2006年11月16日、千里ライフサイエンスセンター

〔図書〕 (計2件)

① 竹岡裕子、陸川政弘、CMC出版、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、2009年、39-44

② 陸川政弘、CMC出版、機能物質の集積膜と応用展開、2006年、257-268

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ch.sophia.ac.jp/polymer/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

陸川 政弘 (RIKUKAWA MASAHIRO)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：10245798

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし