

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750094

研究課題名：固液界面重縮合による有機半導体—有機半導体ヘテロ接合高分子薄膜の構築

研究課題名 Fabrication of hetero-structured semiconducting polymer thin films via condensation polymerization at solid-liquid surface

研究代表者

内藤 昌信 (NAITO MASANOBU)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：30346316

研究成果の概要（和文）：簡便な浸漬・乾燥プロセスにより、フタロシアニン超薄膜の作製に成功した。金基板表面への固定化量は水晶発振子マイクロバランス(QCM)法を用いて行った。その結果、浸漬・乾燥サイクル1回につき、精密に Pc 1 層が精密に固定化されることを見出した。また、本手法を応用し、環構造の異なるフタロシアニンを用いても、ヘテロ接合フタロシアニン薄膜が作製できることも明らかになった。さらに、p-n 接合フタロシアニン薄膜を作製するため、n 型フタロシアニン誘導体を新規に設計し、合成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Phthalocyanine ultrathin films were prepared by a successive dip/dry process of hydroxy-group bearing substrates into a dilute solution of phthalocyanine with silanol group at its coordination center (Pc). Amounts of adsorbed Pc on the substrate were monitored using a quartz crystal microbalance. At each dip/dry cycle, the adsorbed Pc corresponded to the mass of a single Pc layer flat on the surface. On the other hand, similar results could not be achieved with pre-polymerized Pc, which showed Langmuir-type adsorption onto the substrate, probably due to forming a horizontally aligned monolayer. The Pc ultrathin film was specifically formed on an *n*-hexanol-presented substrate, although Pc ultrathin films could not be formed with shorter ethanol- or longer undecanol-presented substrates. Furthermore, a hetero-structured Pc ultrathin film was prepared using an alternative second component Pc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：フタロシアニン, ヘテロ接合, 界面・表面, 重縮合, 半導体超分子

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) ヘテロ構造を有するナノワイヤ超格子

1988年、江崎は半導体ヘテロ構造の低次元化(3次元→0次元)についての考察において、1次元ヘテロ半導体超格子の特異な光物性の発現を予言した。しかし、当時は半導体微細加工技術が未成熟であったため、その実験的な検証は示されなかった。

一方、最近の半導体微細加工技術・結晶成長技術・超高真空技術の目覚ましい発展により、ヘテロ構造を有するナノワイヤの作製が実現可能となってきた。例えば、VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長法や化学気相成長(CVD)法を用いてヘテロ構造を有するIII-V族、IV族化合物半導体ナノワイヤが作製され、その光・電子物性が解明されつつある。また、Daiらはカーボンナチューブ(CNT)の部分的n型-ドーピング法を開発し、1分子ワイヤ内にp-nジャンクションを有するCNTの作製に成功している。しかし、いずれの方法も高度な超高真空技術、結晶成長技術、マスク技術、ドーピング技術を必要とすることから、ヘテロ構造を有する半導体ナノワイヤの簡便かつ安価な作製技術の確立が望まれている。

### (2) 有機半導体ナノワイヤとしての高分子化Pc

有機半導体高分子は分子設計・有機合成技術により電子構造・サイズ制御が自在にできることや、ウェットプロセスにより成形加工できるという無機半導体にはない特長があることから、近年、半導体ナノデバイスの基幹材料として盛んに研究されている。中でも、平面環状分子であるフタロシアニン(Pc)は、Pc環がface-to-faceで1次元に集積化すると、 $\pi$ 軌道の重なりが起きることで半導体バンド構造を形成する。また、非常に高い剛直性を有していることから理想的な有機半導体ナノワイヤとして期待されている。特に、アキシャル位に反応性官能基 $\text{Si}(\text{OH})_2$ とペリフェラル位に可溶性を付与する $\text{tert-Bu}$ 基を持つ $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ は、有機溶媒中での $\text{Si}(\text{OH})_2$ の脱水重縮合が進行し、主鎖がシロキサン結合で繋がった高分子化 $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ (poly-Pc(SiO))を得ることができる。しかし、従来の重合法では高活性な重合触媒や高真空・高温( $10^{-3}$  Torr,  $\sim 400$ 度)条件を必要とすることや、低分子量体(数10量体, 約10 nm)しか得られないという問題があった。

申請者らは水酸基を表面にもつ自己組織化単分子膜(アンカー層)上に自己組織化し

た $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ が、無触媒かつ常温・常圧条件下にも関わらず自発的に脱水重縮合し、その結果、基板面に対して垂直配向したpoly-Pc(SiO)薄膜(膜厚50-60 nm)が得られることを明らかにした。

本知見を元に、アキシャル位に様々な重合性官能基を持つ2種類のPcを基板表面から逐次的にブロック共重合できれば、Pc環同士の面間隔を調節することで半導体特性を制御することができ、高分子一本鎖内に異なるヘテロバンド構造を持つ有機半導体-有機半導体ナノワイヤを創成できると考えた。

## 2. 研究の目的

本提案は、ヘテロ構造を有する有機半導体高分子薄膜の創成とその光・電子物性の解明を目的とした。具体的には以下の3点を当初の研究目標とした。

### (1) 固液界面重縮合による高分子化Pc薄膜作製技術の確立(Pc単独成分系)

これまでに、ヒドロキシヘキサベンチオール(Anker)層上で、 $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ が自発的に固相重合することを明らかにしてきた。そこで本研究では、これまでに得られている知見を様々な重合性配位中心を持つPcに拡張し、Pcの基板表面での固液界面重縮合法を確立する。特に、アンカー層の表面官能基の種類、密度、配向性、表面粗さ(ラフネス)、Pc溶液の濃度・温度・浸漬時間・アニーリング効果などが、高分子化Pcの重合性・成膜性・配向性に及ぼす影響を明らかにする。

### (2) ヘテロ構造を有する高分子化Pc薄膜の作製(Pc2成分系)

Pc単独成分系で得られた高分子化Pc薄膜の作製条件を元に、2種類のPcを交互に浸漬し、基板上から逐次的に固液界面重縮合を行い、ヘテロ構造を有する高分子化Pc薄膜の作製技術を確立する。

### (3) ヘテロ構造を有する有機半導体高分子薄膜の光・電子物性測定

ヘテロ構造を有する高分子化Pc薄膜の化学構造(分子長、ブロック長など)と電子・光物性との相関を解明する。特に、表面構造解析と電子吸収スペクトルやサイクリックボルタモメトリーなどの電気化学測定を相補的に行うことで、有機半導体ヘテロ構造の電子構造と(立体)化学構造の相関を解明する。

### 3. 研究の方法

異なる2つの半導体バンドのセグメントがヘテロ接合した有機半導体-有機半導体高分子化Pc薄膜の作製技術の確立とその光・電子物性の解明に焦点を絞ることで、研究目標の早期達成を目指す。以下に具体的な計画・方法を述べる。

(1) 逐次的固相重合によるヘテロ構造を有する高分子化Pc薄膜作製技術の確立

モノマー合成：重合性Pcの固液界面重縮合法の確立を最優先課題とするため、合成は既知の反応経路を中心にし、2-4ステップ程度の短工程反応で行う。

アンカー層基板調製：アンカー層最表面の官能基の反応性および、基板のラフネスの効果が $ttbPc(SiOH)_2$ の固液界面重縮合に大きく影響するという予備検討の結果を踏まえ、原子レベルで平滑な基板（マイカ、金(111)、サファイヤR面など）上に、重合性アキシアル位と相互作用する種々の反応性官能基を有するアンカー分子の自己組織化膜を調製し、固液界面重縮合法に最適なアンカー層基板を探索する。調製した基板の表面形状はAFM、エリプソメータで随時確認する。

(2) Pcの固液界面重縮合：アンカー層基板表面へのPcの自己組織化は、水晶発振子マイクロバランス(9MHz-QCM)によりリアルタイムに計測する。得られた高分子化Pc薄膜は、分光測定（正反射型UV-vis, FT-IRなど）、トポロジー観察（AFM, HR-cryo-TEMなど）、微細構造解析（WAXDなど）を併用して、多面的な角度から解析する。目的の高分子化Pcの立体構造は、分子動力学計算を併用することで、分子設計の効率化を計る。

(3) ヘテロ構造を有する有機半導体高分子薄膜の光・電子物性測定

構造解析：HR-cryo-TEMおよびEELS測定からヘテロ構造のセグメント長を同定する。また、アンカー層から高分子化Pc薄膜を剥離し、GPC-RALLS測定を行い、高分子化Pcの絶対分子量を決定する。

光・電子物性測定：基板表面に作製したPc薄膜の光学特性は正反射型UV-visスペクトロメータで測定する。Pcは600-700nm付近にQバンドに由来する急峻な吸収（モル吸光係数 $e^{-10^5} M^{-1} cm^{-1}$ ）を持つことから数nm程度の薄膜でも高感度に測定することができる。また、サイクリックボルタモメトリーなどの電気化学的測定や、分子力場計算を併用することで、有機半導体ナノワイヤのヘテロ構造が高

分子化Pcの電子・光物性に及ぼす効果を解明する。

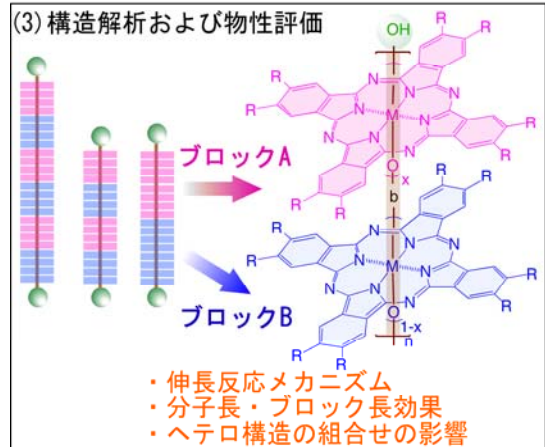
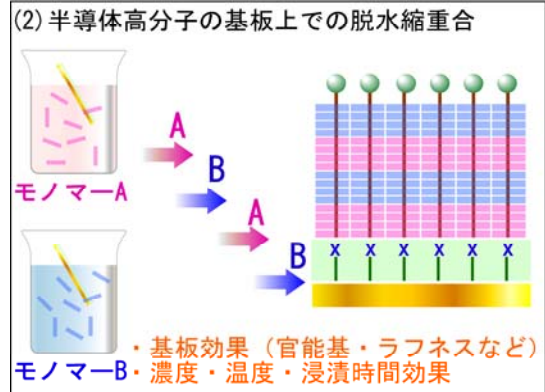
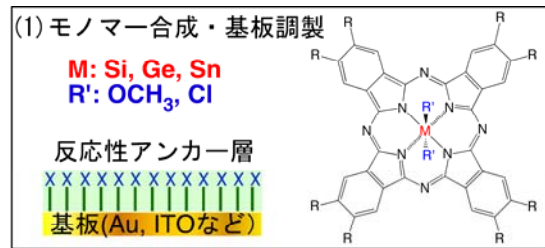


図1 本研究の概念図

### 4. 研究成果

(1)ヘテロ接合フタロシアニン薄膜の作製  
OH基表面を持つ基板は、水晶発振子マイクロバランス（QCM）の金基板表面を6-hydroxy-1-hexane-thiolで被覆して作製した。得られた基板を、配位中心にSiOH基を持つPcのCHCl<sub>3</sub>溶液（15μM）中に所定時間浸漬した後、CHCl<sub>3</sub>で洗浄した。基板表面に積層したPcの乾燥重量はQCMの振動数変化より算出した。

H20年度の成果として次の結果が得られた。

① 浸漬時間効果：Pc溶液中への浸漬時間が吸着量に及ぼす効果を検討した。その結果、浸漬-乾燥サイクル1回に対し、Pc1単分子層に対応する吸着量の増加が確認できた。一方、浸漬時間と積層量には明確な相関は見られなかった。

② Pcヘテロ積層膜の創成：あらかじめ調整

した7層のPc1積層膜上にペリフェラル側基が異なるPc2を引き続き累積した。その結果、Pc1とPc2の接合面ではPc2単層分の積層量より下回ったが、Pc2の浸漬-乾燥サイクル2回目からはPc1同様に単層吸着を示した。これにより、有機半導体-有機半導体へテロ接合超薄膜が浸漬-乾燥操作のみで作製できることが明らかになった。

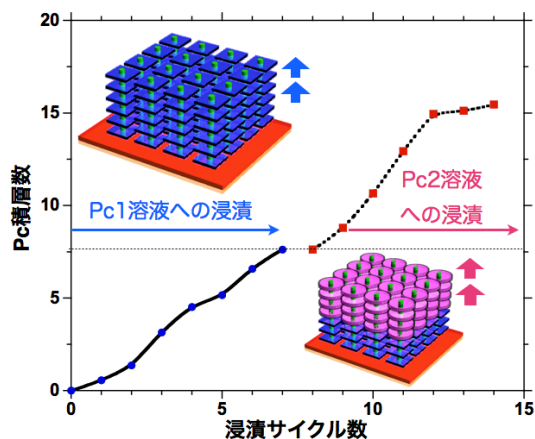


図2 ヘテロ接合Pc薄膜の創成 Pc1:  $\mu$ -dihydroxy silicon tetra-*t*-butyl phthalocyanine, Pc2: silicon 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis(octyloxy)-29H, 31H-phthalocyanine dihydroxide

### (2) n型フタロシアニンの新規合成

H21年度はH20年度の知見を元に、H21年度はn型半導体特性が期待できるテトラキス(ピラジイミダゾ)ポルフィラジン(PyPz1)を設計、合成した。得られたPyPz1は $\pi$ - $\pi$ スタッキングを駆動力として1次元集積化した超分子ワイヤを形成した。

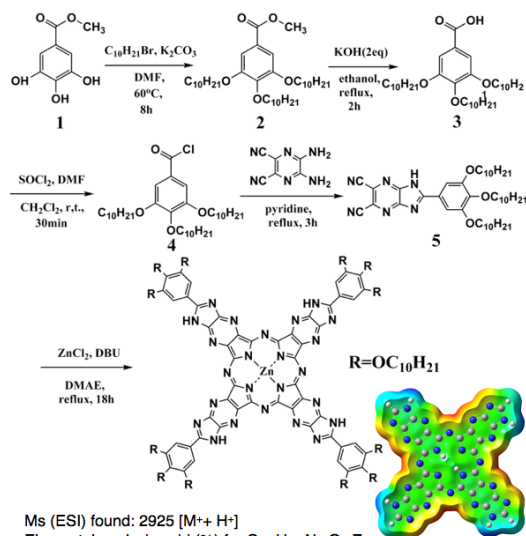


図3 テトラキス(ピラジイミダゾ)ポルフィラジン(PyPz1)の合成と電荷分布の量子計算結果

PyPz1は、5段階の反応で合成した。同定はMALDI-TOF-MSおよび元素分析で行った。PyPz1の種々の有機溶媒中におけるUV-visスペクトル測定を行った。その結果、配位性溶媒であるピリジン中では690 nm付近に単量体由来する急峻な吸収を示した。一方、クロロホルム、THF、トルエン中ではQ帯由来する吸収が約30 nmブルーシフトすることが明らかになった。これはPyPz1が $\pi$ - $\pi$ スタッキングによるH会合体を形成した1次元超分子構造を形成したことを示唆している。さらに、会合挙動や光学特性の詳細についても検討を行った。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Chung Woojung, Masanobu Naito, Ryo Fujii, Mitsuhiro Morisue, Michiya Fujiki, (Preparation of phthalocyanine ultrathin film via layer-by-layer assembly), Thin Solid Films, 518巻, 625-628, 2009, 査読有 [学会発表] (計7件)

- ① 白岩瑠祐, 中林徹介, 鄭祐政, 桑原真吾, 内藤昌信, 野村季広, 藤木道也, (イミダゾリウム基を拡張したPorphyrazineの合成とその光物性), 日本化学会第90春季年会, 2010.3.29, 大阪

- ② Masanobu Naito, Masaaki Ishikawa, Woojung Chung, Michiya Fujiki, (Self-assembly-assisted spontaneous polymerization of soluble silicon phthalocyanine on gold surface), International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC 2010), 2009.12.13, Seoul, Korea

- ③ Woojung Chung, Masanobu Naito, Michiya Fujiki, Mitsuhiro Morisue, (Fabrication of hetero-structured semiconducting polymer thin films with successive dip/dry cycles), The 1st FAPS Polymer Congress, 2009.10.22, Nagoya

- ④ 白岩瑠祐, 中林徹介, 鄭祐政, 桑原真吾, 内藤昌信, 野村季広, 藤木道也, (イミダゾリウム基を拡張したポルフィラジンの合成とその光物性), 第56回高分子研究発表会 [神戸], 2009.7.17, 兵庫

- ⑤ 鄭祐政, 内藤昌信, 藤木道也, 森末光彦, (固液界面重縮合による有機半導体-有機半導体へテロ接合高分子薄膜の構築), 第58回高分子学会年次大会, 2009.5.27, 兵庫

- ⑥ Woojung Chung, Masanobu Naito, Ryo Fujii, Mitsuhiro Morisue, Michiya Fujiki, (Preparation of semiconducting polysiloxane-phthalocyanine

ultrathin film via layer-by-layer deposition), ICNME2008, 2008. 12. 17, Hyogo

- ⑦ Masanobu Naito, Masaaki Ishikawa, Hisanari Oouchi, Woojung Chung, Michiya Fujiki, Self-asswembly-assisted spontaneous polymerization of soluble silicon phthalocyanine on gold surface), 18th Iketani conference, 2008. 10. 20, Hyogo

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.aist-nara.ac.jp/LABs/env-photo/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内藤 昌信 (NAITO MASANOBU)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：30346316