

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22655030

研究課題名（和文） 溶媒可溶性フラーレン高分子微粒子の合成とn型半導体特性

研究課題名（英文） Synthesis and n-type semiconducting properties of soluble fullerene polymer particles

研究代表者

道信 剛志 (MICHINOBU TSUYOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80421410

研究成果の概要（和文）：フラーレン誘導体にアルキル長鎖を導入して溶解性を向上させる分子設計を用いて有機溶媒に可溶性フラーレン高分子を合成した。3本のアルキル長鎖を有する共モノマーとフラーレンをPrato反応により重合し、40重量%以上の高密度でフラーレン部位を含む多分岐型高分子を得た。電気化学測定したところ多段階の還元波が現れ、フラーレンの特性を保持していることを明らかにした。さらに、湿式法で薄膜を作製し、メモリー特性を評価した。

研究成果の概要（英文）：Novel soluble fullerene polymers were synthesized by using the molecular design of introducing long alkyl chains into fullerene derivatives. Fullerenes were copolymerized with the comonomers bearing three alkyl chains under the Prato conditions, yielding the hyperbranched polymers with the fullerene content of >40wt%. Electrochemical measurements revealed multistep reduction waves, suggesting the retention of the pristine fullerene properties. The memory characteristics of the polymer thin films, prepared by spin coating the fullerene polymer solutions, were evaluated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2011年度	1,300,000	0	1,300,000
2012年度	700,000	0	700,000
年度			0
年度			0
総計	3,000,000	0	3,000,000

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：高分子合成、フラーレン、重縮合、有機導体

1. 研究開始当初の背景

(1) フラーレンの構造と物性は学術的にきわめて興味深い。材料科学分野におけるフラーレン研究は、膜やオイル中に混合して機械強度や潤滑性を向上させる試みが先行しており、特異な π 電子系を利用した研究は発展途上である。最近、フラーレン誘導体を薄膜

太陽電池のn型半導体として利用する研究が注目されているが、数十nmサイズのドメイン構造を自己組織化によって形成する必要があり、最適化学構造の探索が続けられている。そこでフラーレンを高分子化して数十nmサイズまでボトムアップ的に巨大化することができれば、自己組織化のための分子設計

を考慮することなく簡便に材料応用へ展開できると考えた。

(2) 3本のアルキル長鎖がまとまらないよう配置した置換基をPrato反応で導入したフラーレン誘導体は、融点が下がり室温で液状となることが知られている(JACS 128, 10384 (2006))。さまざまな有機溶媒と相溶するため、溶解度は無限大である。すなわち、この化学構造を保持したまま高分子化すれば、数十 nm サイズの溶媒可溶性高密度フラーレン含有高分子を製造できると予想した。

(3) 溶媒可溶性高密度フラーレン含有高分子の設計は3つの方法が考えられる。

- ①高分子主鎖中にフラーレンを配置する。
- ②高分子の側鎖にフラーレンを配置する。
- ③ネットワーク構造の架橋部位としてフラーレンを用いる。

通常、ネットワーク型高分子は架橋構造が溶解性を大きく減少させるため、ゲルになりやすい。そのため、主鎖型や側鎖型の直線状構造と比べて報告例は少ない。しかし、van der Waals 半径を含むフラーレンの大きさが直径約 1.0nm の球であることを考慮すると、高密度で三次元的に高分子化できれば数十 nm ~ サブミクロンまでスケールアップする有用な手法となる。

(4) フラーレン高分子の研究は活発に行われているが、良好な溶解性とフラーレン高密度を両立するための道筋は確立していない。溶媒可溶性高分子のフラーレン密度は通常 10 重量%以下である。

(5) 新規炭素材料と位置づけられるため、耐熱性や機械強度などの諸物性を正確に評価することで最適な応用例が見えてくる。Prato 反応による化学修飾はフラーレンの π 共役系を部分的に断裂することになるが、高分子中に残存する π 電子のネットワーク構造があるため高い移動度が期待できる。湿式法で薄膜作製できるため、有機デバイスへの応用が容易である。

2. 研究の目的

(1) フラーレンを多官能性モノマーとして扱い、Prato 法による二官能性モノマーとの重縮合を実施して、フラーレンを高密度で含有する高分子微粒子の製造法を確立する。

(2) 多官能性モノマー間の重縮合はFlory 式で明確に説明できるため、実験と理論の整合性を証明する。また、その結果として有機溶媒に可溶性高分子を得る条件を決定する。

(3) 溶媒可溶性フラーレン高分子を合成す

るための従来設計はやみくもに可溶性基をたくさん導入する手法が主流であった。本研究では、可溶性基の数よりも、それらの配置に焦点を絞っている。すなわち、繰り返し単位あたり3本のアルキル鎖であってもフラーレン間の π - π 相互作用を効果的に抑制できる位置に設計することで、巨大分子を可溶化できることを証明する。この成果は、分子間相互作用の重要性を再認識することに繋がる。また、難溶解性の芳香族系高分子の設計に新たな指針を与えると期待される。

(4) 得られた高分子の構造決定を確実に実施するとともに、有機デバイスでの電流-電圧特性を評価して n 型半導体としての能力を見積もる。

(5) 最も一般的なフラーレン C_{60} を高分子化できれば、高次フラーレンである C_{70} や金属内包フラーレンなどにも応用できる可能性が高い。異なるフラーレン高分子を作製し、その特性を比較する。

3. 研究の方法

(1) フラーレン C_{60} はPrato法によって6置換体まで導入できることが知られている。しかし、嵩高い置換基の場合は立体障害の影響があるためその限りではない。まず、共モノマー構造がフラーレンに置換できる最大数を見積もるために、大過剰の 2,4,6-トリアルコキシンベンズアルデヒド誘導体存在下でPrato 反応を試した。

(2) 上記知見を基にフラーレンとジホルミルベンゼン誘導体の仕込み比 (x:y) を決定し、Prato 法による重縮合 (in situ で発生したビスアゾメチンイリドとの反応と考えると重付加) を実施した。仕込み官能基比の影響を実験的に証明した。

(3) 得られたフラーレン (C_{60}) 高分子の構造を分子量測定、核磁気共鳴法 (NMR)、赤外分光法 (IR) から明らかにすると共に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて分子サイズを決定した。さらに、紫外可視吸収および電気化学測定からフラーレン由来構造の存在を確認した。溶液キャストから自立膜を作製し、その機械的強度も評価した。

(4) 上記実験を C_{70} に対しても実施し、対応する溶媒可溶性フラーレン (C_{70}) 高分子を得た。

(5) スピンコートで作製した薄膜に対して有機デバイス応用を試験した。アルミニウム電極で挟んだ単層デバイスを作製し、有機メモリー効果を評価した。

4. 研究成果

(1) C_{60} と大過剰の2,4,6-トリアルコキシベンズアルデヒド誘導体をPrato法で反応させた。低分子フラレン誘導体の従来研究において最も低い融点を示したオクタデシル基 ($R=C_{18}H_{37}$)を共モノマーのアルキル鎖長として採用した。主生成物の置換数 n をHPLCおよびMALDI-TOF MSより決定したところ $n=4$ であり、重合反応において C_{60} が4官能性モノマーとして働く可能性を示唆した。

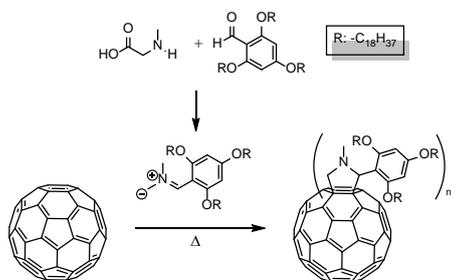


図1 Prato法による C_{60} への置換基導入

(2) C_{60} と1,3-ジホルミル-2,4,6-トリス(オクタデシルオキシ)ベンゼンの重合を異なる仕込み比で実施した。多官能性モノマー間の重合で可溶性ポリマーを得るためには、溶液濃度、反応時間、仕込み官能基比等の最適化が必須である。特に、官能基比を詳細に調べたところ、 $[C_{60}]/[CHO]=1/4$ の時、分子量が最大となることが分かった。 $[C_{60}]/[CHO]>1/4$ または $<1/4$ の時は徐々に分子量が減少した。また、 $[C_{60}]/[CHO]<1/4$ の時はアルキル鎖長導入量が増えるため溶媒溶解性が向上した。

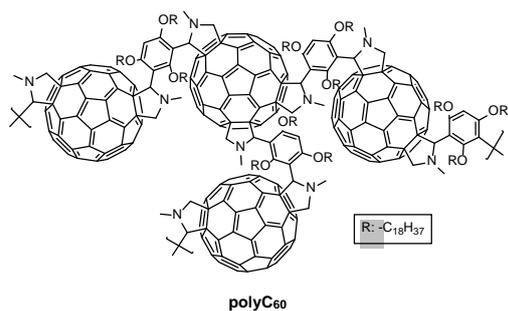
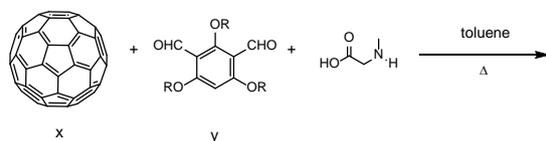


図2 Prato法による C_{60} の重合とネットワーク型多分岐高分子の構造

(3) 得られたフラレン(C_{60})高分子は 1H NMR、IR、元素分析より化学構造を同定した。GPC-MALLSより分子量を算出したところ、 10^6 以上の高分子量体であることが分かった。シリコン基板に分散塗布した単一高分子をAFM測定したところ直径約20nmの球形像が得

られ、分子量と良い一致を示した。通常、球形構造の高分子は絡み合いが少ないため自立膜を作製することが困難であるが、フラレン高分子は共役系の π - π 相互作用のため柔軟性を有する自立膜を作製できた。粘弾性測定では貯蔵弾性率が $10^7 \sim 10^8$ Pa程度であり、プラスチックに比べて軟らかいものの脆い性質を併せ持つことが分かった。紫外可視吸収スペクトルは C_{60} と類似しており、特異的な共役構造が保持されていることを示唆した。また、電気化学測定では $-1.2 \sim -1.3$ V (vs. Fc/Fc^+)に明確な第一還元波を示し、アクセプター性を有していることも確認した。

(4) 同様の方法論を C_{70} に適用し、対応するフラレン(C_{70})高分子を合成した。モデル化合物の実験から C_{70} は6官能性モノマーとして機能する可能性が示唆された。重合実験を試したところ、確かに C_{70} を6官能性モノマーと仮定して仕込み比を調節した際が最も大きな分子量となった。吸収スペクトルおよび電気化学測定でもフラレンの特性を保持していることが示された。

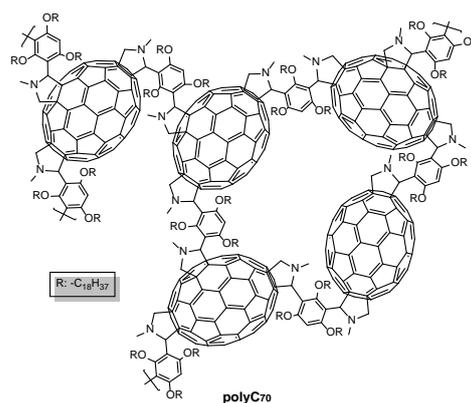


図3 C_{70} のネットワーク型多分岐高分子構造

(5) 最後に、フラレン高分子のメモリー特性を調査した。フラレン高分子のクロロホルム溶液をアルミニウム電極上にスピコートして数十 \sim 100nm桁で膜厚を制御した活性層を作製した。その後、アルミニウムを蒸着して単層デバイスとした。 C_{60} および C_{70} いずれのフラレン高分子薄膜においても一定電圧を印加すると大きな電流変化が誘起され、フィラメント形成による導電パスが構築された。また、電源供給を止めると電流値は元の値に戻ったため、典型的な揮発性メモリー特性(DRAM型メモリー)を示すことが分かった。繰り返し実験においてデバイス特性の劣化は起こらず、高い安定性を有していることが示された。

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 T. Michinobu, K. Okoshi, Y. Murakami, K. Shigehara, K. Ariga, T. Nakanishi, Structural Requirements for Producing Solvent-Free Room Temperature Liquid Fullerenes, *Langmuir*, 査読有, Vol. 29, No. 17, 2013, pp. 5337-5344
DOI:10.1021/la400969f

[学会発表] (計 3 件)

- ① M. Ree, D. M. Kim, S. G. Hahm, K. Kim, Y.-G. Ko, W. Kwon, B. Ahn, Y. Rho, T.-H. Yoon, Y.-S. Gal, H. Suh, T. Michinobu, G.-S. Liou, Programmable Digital Memory Characteristics of Advanced Functional Polymers: Electrically Nonvolatile and Volatile Memories, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2011 (招待講演), 2011 年 9 月 16 日, Gyeongju, Korea
- ② 鷲野佑輔、道信剛志、重原淳孝、主鎖に高密度でフラーレンを有する可溶性ポリマーの合成、平成 22 年度繊維学会年次大会、2010. 6. 18、東京
- ③ 鷲野佑輔、道信剛志、重原淳孝、高密度に[60]フラーレン部位を含有する溶媒可溶性高分子の合成、第 59 回高分子学会年次大会、2010. 5. 26、横浜

[その他]

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/michinobu/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

道信 剛志 (MICHINOBU TSUYOSHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：80421410

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし