

「秩序と物性」研究領域 領域活動・評価報告書  
—平成17年度終了研究課題—

研究総括 曾我 直弘

### 1. 研究領域の概要

物質の低次元化、非晶質化、ハイブリッド化などにより生じる構造や組織上の秩序性の変化と物性との関連を原理的に明らかにして、高性能・新機能の金属・無機・有機・複合材料の創出に結びつけようとするものである。例えば、秩序・無秩序の制御と物性評価、種々の物性と秩序性との相関の定量的評価、構造・組織秩序性と外場応答性、電子・原子・分子の相互作用と機能発現などに関する研究、およびこれらの応用研究を含む。

### 2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表 参照

### 3. 選考方針

- 1) 選考は「秩序と物性」研究領域で設けた選考委員会(総括およびアドバイザー)で行う。
- 2) 選考方法は書類選考、面接選考および総合選考とする。  
書類選考で約16名選出し、面接選考を実施する。
- 3) 研究総括の基本的な考え方  
人物、研究課題、研究計画の3側面から判断し、独創性、発展性、研究規模を勘案する。
  - ① 独創性(新規性、独自性)および発展性(将来、分野)に富むこと。
  - ② 理論と実験にバランスがとれていること。  
(例えば、シミュレーションのみというのは、余程の場合を除いて歓迎しない。)
  - ③ 3年間で実施可能であること。

### 4. 選考の経緯

書類選考は、研究総括が応募内容を研究分野別に仕分け、その分野を専門とするアドバイザーに査読を依頼した。一課題につき3人のアドバイザーが評価を行い、研究総括は全員の書類を評価する。

面接選考は、1人当たり30分(発表15分、質疑15分)で行い、評価を実施した。

選考	書類選考	面接選考	採用者数
対象者数	83	16	8

### 5. 研究実施期間

平成14年11月～平成18年3月

## 6. 領域の活動状況

### (1) 領域会議 7回開催 ( H14.11, H15.5, H15.10, H16.6, H17.1,H17.5,H18.3 予定)

異分野の研究者間交流を実現できる絶好の機会ととらえ会議を運営した。

内容は、研究計画・進捗の紹介、アドバイザーコメント、研究者の紹介コーナー(課題にかける夢、研究への取り組み方、・・・)、アドバイザーの特別講演等である。

隔回ごとに英語による発表、質疑を実施した。

### (2) 研究総括の研究実施場所訪問:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究進捗状況の確認、研究環境の整備や安全対策のチェック、組織の責任者への協力依頼を行った。

### (3) ナノテク分野合同研究報告会(予定)

平成 18年3月22日学術総合センタービル2Fにおいて、さきがけナノテク分野(「秩序と物性」「ナノと物性」「光と制御」の3領域)の研究発表およびポスター展示を合同で開催する。

(参加見込 300人)

## 7. 評価の手続き

研究総括が個人研究者からの報告・自己評価をもとに、領域アドバイザーの協力を得て行った。また、領域会議での研究進捗発表、外部発表の内容、特許出願実績等を考慮した。最終年度は途中で研究期間の延長が認められ、8名が平成17年度末を希望し了承された。

### (評価の流れ)

平成 17年 12月	研究報告書提出および自己評価提出
平成 18年 1月	研究総括による評価
平成 18年 1月	本部提出
平成 18年 3月	研究終了報告会、研究報告書提出

## 8. 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通しての新たな知見の取得などの研究成果状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

## 9. 研究結果

既存の材料設計指針、特に無機材料では物質の組成依存性を中心に組み立てられており、原子、イオンあるいは分子の配列状態の違いで生じる構造がもたらす物性を考慮した設計指針は構造が多様多様に亘ることからまだ構築されたとは云いがたい。そこで、物性の組成依存性よりも構造依存性に軸足を移して、いろいろな次元で秩序構造を制御した物質や材料の物性を評価し、組成・構造・物性の関連性を把握することで、新しい材料設計指針の基盤づくりをしたいという思い入れから、領域名を「秩序と物性」とした。さらに研究者には、従来の研究会や学会では会えない異なる材料分野の研究者が集まることを活かして、別の分野における研究方法、着眼点、考え方などを学び、自らの研究の世界を広げていくことをお願いした。個々の研究者の進捗結果については、研究課題別評価に記載されているので、ここでは3期生全体について述べる。

3期生には、新たな発想によって「秩序と物性」領域が目標として掲げている秩序(構造)と物性の関係を解明して、新材料への足掛かりを見出すことを主体にした研究を期待した。彼らにはこれまで培ってきた分野外の仲間と出会うことで、研究のオリジナリティを確かめ、より広い視野で研究を遂行すること、研究が世界的レベルのものであることを確かめ、成果が正当に受け入れられるために語学力を向上させることを特にお願いした。研究者が一堂に会する領域会議は、その絶好の機会であるため、研究進捗結果だけでなく、動機付けや結果を得るための努力を垣間見られるような形で運営した。また、3期生は1, 2期生と比較してやや若い人が多いことに鑑み、先輩諸氏の良いところ、参考にすべきところを見出し、学ぶことができるようなプログラムを作成した。さきがけ研究は個人研究であるため、実験、理論、測定など幅広い分野を身につけるには相当な努力と周りの援助が必要となる。実験は得意であるが、理論解析を苦手とする場合は、理論解析に堪能な先輩が助けたり、専門家を紹介したりすることを通じて、研究者として成長していくきっかけを掴むことができたのではないかと思う。

研究者が取り組んだ課題は材料研究としてチャレンジングなものであったために、目指した目標に3年間の研究で到達できなかったものもあるが、それぞれの努力で面白い成果が出てきている。例えば、大越慎一は、複合分極金属錯体を用いて、磁気特性の湿度応答性を世界で初めて見出し、また磁性体へのキラリティーの導入を目指した錯体を合成して、室温での磁気誘導第二高調波の発生を観測している。梶弘典は固体NMR法により有機EL材料の精密解析に挑戦し、非晶状態の有機分子の配向状態の解明に明るい展望を得ており、この知見をもとにデバイス創製に挑戦する予定である。小平哲也は多孔質結晶であるゼオライトを利用して、その空洞内に原子や分子クラスターをドーピングすることにより、ナノ物質としての新機能を発現させようという基本的な問題に挑戦した。瀬川浩代は光感応性ゾルゲル膜からマイクロな円柱が周期構造的に配列する機構を調べ、複数本の円柱が錐型状に集り、周期的に配列するメカニズムを明らかにして、微細光学素子作成への道を拓いた。竹岡裕子は有機-無機ペロブスカイト型化合物および金ナノ粒子と有機配位子とを複合化させて、ハイブリッド励起子を実証することを試み、現象的には相互作用の可能性を確認したが、確証には至らず今後の展開に期待したい。張浩徹は新しいレドックス活性金属錯体液晶の合成に成功し、その構造および動的特性を明らかにして、既知の液晶群には見られない電子構造柔軟性について興味ある結果を得ている。野口祐二は層状構造をもつ遷移金属酸化物を対象として、格子欠陥を積極的に利用して強誘電機能を発現させる研究を進めて、極めて高い残留分極値を持つビスマス層状構造強誘電体を見出し、欠陥の活用を追求している。村田英幸は、 $\pi$ 共役系高分子の配向制御という難しい課題について研究を展開し、水素終端化したシリコン基板表面を化学修飾法によりアミノ化することで共役連鎖長の拡大を達成し、新規な有機EL素子の創製への糸口を掴んでいる。

このように、3年間の研究によってある程度表に出せる成果が得られているが、さきがけ研究は将来の日本を背負う若手研究者が自信を持って自分の発想を確かめ、他の研究者から色々学びながら成長していく機会を与えるものと考え、1, 2期生と同様に3期生全員がこの期待に答えてくれたものと感じている。

なお、アウトプットとしての論文発表数については、1・2期生と大差はなかったが、特許については、1・2期生と比較して7件と少なかった。その原因として、1・2期生に比べて企業や特許を重視する研究機関に勤めた経験を持つ研究者が少なく、やや基礎科学的な研究課題が多かったこと、あるいは自分の課題を実用的あるいは産業的な観点から眺める機会をこれまであまり持たなかったことに加えて、大学およびJSTにおける特許の取り扱いが変更されたことなどによるのではないかとと思われる。これからの研究の発展で、特許となりうる成果もできると思われるので、今後の取り扱いに期待したい。

## 10. 評価者

研究総括 曾我 直弘 滋賀県立大学 学長

### 領域アドバイザー氏名

相澤 龍彦	トロント大学	教授
安藤 健*	GE 東芝シリコン株式会社技術研究所	技術研究所長
伊藤 節郎	旭硝子(株) 中央研究所	特別研究員
遠藤 忠	昭栄マテリアル(株)	常務取締役
奥居 徳昌	東京工業大学大学院理工学研究科	教授
河本 邦仁	名古屋大学大学院工学研究科	教授
春田 正毅	首都大学東京都市環境学部	教授
板東 義雄***	(独)物質・材料研究機構	フェロー
松重 和美	京都大学	副学長
三友 護**	(独) 物質・材料研究機構物質研究所	名誉研究員

- \* 安藤健氏は平成14年3月31日まで参画。  
 \*\* 三友護氏は平成12年度の領域アドバイザーとして参画。  
 \*\*\* 板東義雄氏は平成13年度より三友護氏の後任として参画。

### <参考>

#### (1)外部発表件数 H18.1 末現在

	国内	国際	計
論文	1	60	59
口頭	162	82	229
その他	1	0	1
合計	160	129	289

#### (2)特許出願件数

国内	国際	計
7	0	7

#### (3)受賞等

大越 慎一	05. 04. 20	文部科学大臣表彰若手科学者賞
竹岡 裕子	05. 05. 28	女性科学者に明るい未来をの会 奨励賞
野口祐二	03. 03.	日本セラミックス協会第 28 回学術写真賞、優秀賞
	03. 05.	日本セラミックス協会 進歩賞

#### (4)招待講演

国際 27 件  
 国内 38 件

## 「秩序と物性」研究領域 研究課題名および研究者名

研究者名 (参加形態)	課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
大越 慎一 (兼任)	磁気・電気分極が共存する複合分極 金属錯体の創製と新機能 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助教授 (東京大学先端科学技術研究 センター 講師)	40
梶 弘典 (兼任)	高分子発光材料の高次構造と光特性 (京都大学化学研究所)	京都大学科学研究所 助教授  (同上 助手)	42
小平 哲也 (兼任)	ゼオライトを用いた高集積秩序構造体 の創製と電子物性制御 (産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス研究センター)	産業技術総合研究所界面ナノアーキ テクニクス研究センター 主任研究員  (同上 主任研究員)	41
瀬川 浩代 (兼任)	有機—無機複合ピラー構造の周期 配列制御と機能発現 (東京工業大学大学院理工学研究 科)	東京工業大学大学院理工学研究科 助手 (大分大学工学部 助手)	41
竹岡 裕子 (兼任)	半導体超格子構造の創出と光機能発 現 (上智大学理工学部)	上智大学理工学部 助手  (同上 助手)	42
張 徹浩 (兼任)	酸化還元活性金属錯体液晶における 動的構造と物性制御 (京都大学大学院工学研究科)	京都大学大学院工学研究科 助手  (同上 助手)	41
野口 祐二 (兼任)	欠陥エンジニアリングによる新規強誘 電機能の発現 (東京大学大学院先端科学技術研究セ ンター)	東京大学大学院先端科学技術 研究センター 講師  (東京大学生産技術研究所 助手)	40
村田 英幸 (兼任)	$\pi$ 共役系高分子の完全配向制御と 光・電子デバイスへの展開 (北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科)	北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 助教授  (同上 助教授)	56

計 343

## 研究課題別評価

1 研究課題: 磁気・電気分極が共存する複合分極金属錯体の創製と新機能

2 研究者氏名: 大越 慎一

3 研究のねらい:

本研究は、結晶構造や次元性を自由に設計できる優れた特性を有する金属錯体をベースに、磁気モーメントと電気モーメントの相互作用から発現する新たな物性を探索することを目的としている。磁気分極には常磁性金属イオンを用い、電気分極は結晶構造の非反転対称性を制御することにより導入をはかる。このような複合分極金属錯体では、新規な強磁性や強誘電特性に加えて、磁場、電場および電磁波などに対して特異な非線形応答を示す可能性があるため、物理的・化学的外場効果の測定を行なうとともに理論的解析を行い、相互作用の本質に迫る。また、得られた知見をベースに金属酸化物などにも展開し、新規機能性物質の創製について検討する。

4 研究成果:

(1)  $AM_B[M_C(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体における誘電特性と非線形磁気光学特性

集積型金属錯体の誘電率制御という観点から、相転移に伴う誘電率変化を分光エリプソトリーを用いて観測した。 $Rb_{0.97}Mn[Fe(CN)_6]_{0.99} \cdot 0.6H_2O$  の低温相の誘電率波長分散では、 $Mn^{III}$  d-d 遷移および  $Mn^{III} \leftarrow Fe^{II}$  の電荷移動に伴う誘電応答が現れた。一方、高温相の場合には、これら可視光領域の応答が消失し、熱的相転移に伴う大きな誘電率変化が観測された(520 nm において  $\epsilon''$  が 2900% 変化) (図 1(b))。一方、 $10^3$ - $10^5$  Hz 領域の誘電率を LCR メーターを用いて測定したところ、高温相と低温相の誘電率変化は約 30% であった。誘電変化率の大きな差は分光エリプソトリーでは電荷移動などの電子遷移を観測し、LCR メーターでは電気双極子の共鳴を観測していることに起因する。

分光学という観点から見た場合、強磁性体はファラデー効果を示し、圧電体は第二高調波発生(SHG)を発現するので、圧電性強磁性体の場合は、磁化誘起第二高調波発生(MSHG)が期待される。 $AM_A[M_B(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体は、反転対称性が破れた空間群  $F\bar{4}3m$  に属し圧電性を示すため SHG 活性である。従って、強磁性状態で MSHG の発現が期待される。その実証例として  $CsCo[Cr(CN)_6]$  を例に示す。SH 強度の温度依存性を測定した結果、SH 光強度は、室温から 50 K 付近までは SH 光強度に変化は見られなかったが、50 K 以下では SH 光強度が急激に増大し、3 K では室温の 1.9 倍となった(図 2(a))。一方、アルカリ金属イオンを含まない  $Co[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$  ( $Fm\bar{3}m$ ) では、SHG は観測されない。図 2(b)に、 $CsCo[Cr(CN)_6]$  の磁化-温度曲線(外部磁場 10 G)を示す。 $CsCo[Cr(CN)_6]$  ( $Co: S = 3/2, Cr: S = 3/2$ )は  $T_C = 46$  K の強磁性体であり、SH 光強度の増加に一致している。二次的非線形分極は  $P = \chi^{(SHG)} EE$  のように表され、強度は非線形感

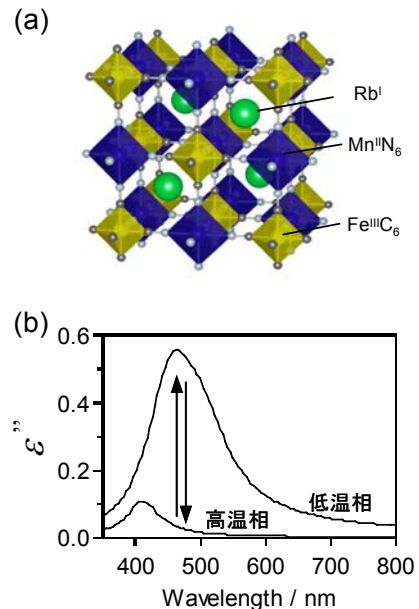


図1. (a)  $RbMn[Fe(CN)_6]$ の結晶構造 (b) 誘電率虚部( $\epsilon''$ )のスペクトル変化

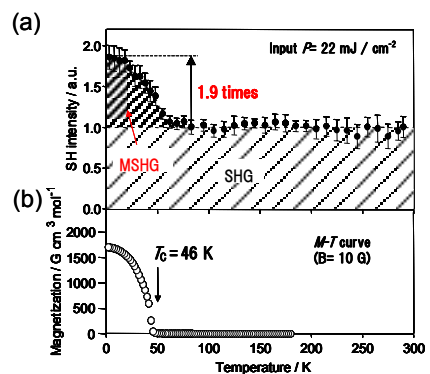


図2. (a)  $CsCo[Cr(CN)_6]$ における SH 光強度の温度依存性 (b) 磁化の温度依存性

受率テンソル $\chi^{(\text{SHG})}$ によって決定される。 $\text{CsCo}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ では、アルカリ金属イオン導入によって、反転対称性が破れるため、非線形感受率テンソル $\chi^{(\text{SHG})}$ は $\chi_{xyz}^c$ 、 $\chi_{yzx}^c$ 、 $\chi_{zxy}^c$ が値を持ち SHG 出射する。さらに、強磁性領域ではスピンの揃うことによって対称性が変化し、スピンを考慮した磁気点群は $\bar{4}2m$ となる。 $\bar{4}2m$ のノンゼロ成分は、 $\chi_{xyz}^m$ 、 $\chi_{yzx}^m$ 、 $\chi_{zxy}^m$ である。従って、SHG の感受率テンソルは、結晶項 $\chi^c$ と磁性項 $\chi^m$ の和となり SHG 強度が増加したと考えられる。

### (2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ における第二高調波発生

極性を有する結晶構造をしたシアノ架橋型 Cu(II)-Mo(IV)錯体の合成を行い、第二高調波発生について検討を行った。X 線単結晶構造解析の結果、得られた錯体は Cu と Mo がシアノ基により架橋された 3 次元構造体であることが分かった(斜方晶系、Fdd2、 $a = 16.388(8)$ 、 $b = 23.059(9)$ 、 $c = 9.008(6)$  Å)。Cu は 5 配位四角錐構造をしている。Mo の配位構造はスクエアアンチプリズムであり、8 つのシアノ基のうち 6 つは Cu と配位しており、残りの 2 つは末端基となっている。この 2 つの末端基が  $c$  軸の正方向を向くことにより、 $c$  軸方向に極性をもつ結晶となっている(図 3(a))。熱重量測定を行ったところ、150 °C まで重量変化は観測されず、この錯体は熱的に安定であることが分かった。本錯体は反転対称性が破れているため、第二高調波発生(SHG)が期待される。296 K でサンプルに 1064 nm パルスレーザー光を照射したところ、532 nm 光の出射が観測された。532 nm 光の強度は入射光強度の 2 乗に比例していることより(図 3(b))、測定された 532 nm 光は SH 光であることがわかった。また、非線形感受率は  $1.8 \times 10^{-10}$  esu であり、これはリン酸二水素カリウム(KDP)の 12% という大きな値であった。

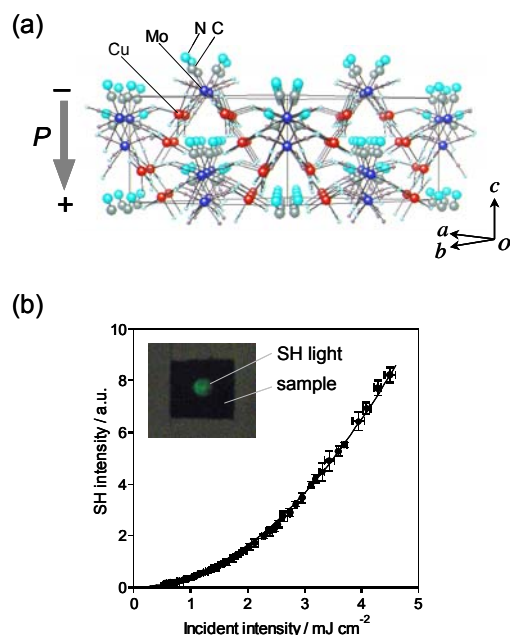


図 3. (a)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  の結晶構造 (b) SH 高強度の入射光強度依存性 (295 K)。実線は 2 次関数。

### (3) 湿度応答型磁性体の合成と機能性

アルカリ金属イオンを含まない  $\text{M}_B[\text{M}_C(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  型結晶の構造においては、電荷の中和を保つため  $[\text{M}_C(\text{CN})_6]^{3-}$  サイトの 1/3 が空孔となっている。空孔まわりの  $\text{M}_B$  イオンには水分子が配位しており、 $\text{M}_A$  イオンには平均でシアノ基の窒素原子が 4 つと配位水の酸素原子が 2 つ配位している。また、格子中には非配位の水分子 (ゼオライト水) も存在する。すなわち、この物質は含水材料である。磁性材料の湿度応答性を実現するためには、このような含水磁性材料が有効であると考えられる。そこで、コバルト(II)イオンに水分子が配位した構造を持つプルシアンブルー類似体に注目し、コバルト(II)□マンガン(II)□クロム(III)シアノ架橋型金属錯体  $(\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x})[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.41, 1$ ) を合成し、その湿度応答性に関して検討を行った。 $x = 1$  の試料は湿度 80% でピンク色を呈するが、湿度を下げると色彩が変化し湿度 3% では青色を呈した(図 4)。また、湿度を上げることで再びピンク色へと回復した。試料  $x = 0.41$  についても同様の色彩変化が観測された。湿度に応じて磁気特性も変化した。図 5(a) に  $x = 1$  の試料の磁場中冷却曲線を示す。湿度 80% で調整された試料を SQUID 中で瞬間的に凍結した場合は、キュリー温度 ( $T_C$ ) が 28 K の強磁性体であった。それに対し湿度 3% で試料を調整した場合は、 $T_C$  は 22 K と減少していた。湿度 80% に戻すと磁気特性も元の状態に戻り、磁気特性の変化は可逆的に観測された。一方、

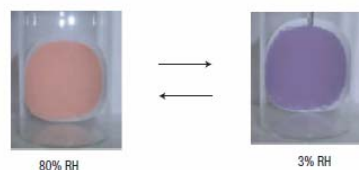


図 4. 湿度による色彩変化 ( $x =$

$x = 0.41$  の試料では異なった磁気挙動が観測された。湿度 80% で調整された試料は、 $T_C = 52$  K で自発磁化を示し、42 K 以下では磁化の値は負であった(図 5(b))。このような磁化がゼロになる温度は補償点( $T_{comp}$ )と呼ばれている。湿度 80% から湿度を下げて調整した試料の磁化は、2 K において  $-400$  G cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (湿度 80%) から  $+1200$  G cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (湿度 3%) へと増加した。この測定的外部磁場はモニター用の 10 Oe と微弱なため、外部磁場による影響はない。従って、この磁化の符号変化は湿度誘起磁極反転を示唆している。これらの湿度応答性はコバルト(II)イオンまわりの配位水が吸脱着することによって、配位形態が変化し(6-Co<sup>II</sup> ⇌ 4-Co<sup>II</sup>)、それに伴い磁気相互作用が強磁性相互作用(6-Co<sup>II</sup> - NC - Cr<sup>III</sup>)と反強磁性相互作用(4-Co<sup>II</sup> - NC - Cr<sup>III</sup>)との間でスイッチングすることによるものであることがファラデー回転スペクトルのシミュレーションおよび分子磁場理論を用いた磁化-温度曲線の解析より明らかになった。

#### (4) 巨大保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の化学的合成と機能性

酸化鉄/シリカ複合体を逆ミセル法とゾルゲル法の組み合わせによって作製した。TEM 観察により、縦  $30 \pm 10$  nm、横  $120 \pm 40$  nm のロッド型ナノ微粒子が観測された(図 6(a), (b))。得られた試料の結晶構造を粉末 X 線回折によって決定したところ、1000 °C で焼成したサンプルは  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同定された。この相は酸化鉄(□)の中でも極めて稀な相であり、単離されたのはこれが初めてである。また、リートベルト解析により、初めて原子配置を決定することができた(図 6(c))。磁気測定の結果、ネール温度 480 K のフェリ磁性であった。室温における磁気ヒステリシスループは、20 kOe ( $1.6 \times 10^6$  A m<sup>-1</sup>) という極めて大きい保磁力を示すことがわかった(図 6(d))。この高保磁力発現のメカニズムを検討するため、磁化過程より磁気異方性定数( $K$ )を見積もったところ、 $K$  は  $2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> であった。この  $K$  値は、酸化物では最大の値であり、高保磁力が発現した理由は、 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の大きな磁気異方性に起因していることが判明した。

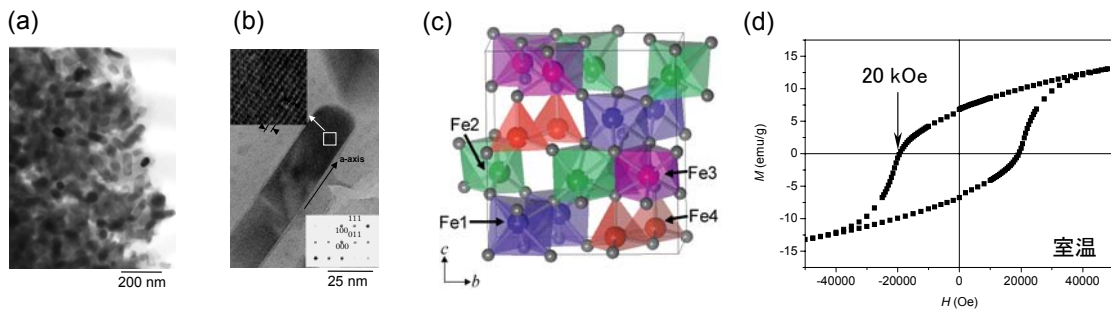


図 6. (a) TEM 像 (b) TEM 像の拡大図 (c)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造 (d) 磁気ヒステリシスループ

#### (5) 磁化誘起第三高調波発生(MTHG)

新しい非線形磁気光学効果の一つとして磁化誘起第三高調波発生(MTHG)に注目し、これを実験的に検出することを試みた。透過配置にて第三高調波発生の磁場依存性を観察する場合、媒質は透明な強磁性体であることが要求されるので、材料としてイットリウム鉄ガーネット薄膜を用いた。作製したイットリウム鉄ガーネット薄膜の測定を行った結果、出射 THG 信号の偏

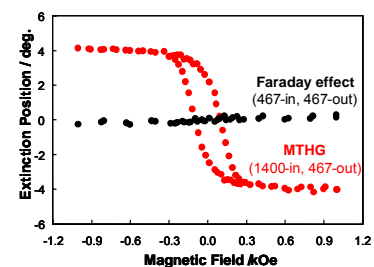


図 7. 回転角の磁場依存性

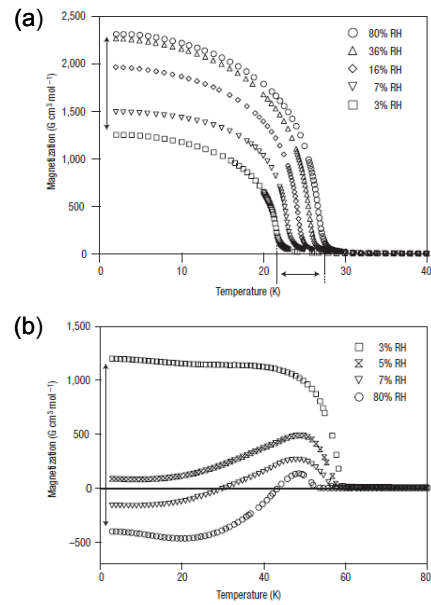


図 5. (a) 磁化温度曲線の湿度依存性( $x = 1$ ) (b) 磁化温度曲線の湿度依存性( $x = 0.41$ )



光面が、外部磁場に依存して回転することを確認し、MTHG を初めて観測することに成功した(図 7)。磁化によって $\chi^{(3)}_{xyyy}$ が大きく変化し、飽和磁化状態では $6 \times 10^{-13}$  esu の非線形感受率が発生することを見出した( $Y_{1.5}Bi_{1.5}Fe_{4.4}Al_{0.6}O_{12}$  の 2.9 eV における値)。

## 5 自己評価:

### (1) $AM_B[M_C(CN)_6]$ 型プルシアンブルー類似体における誘電特性と非線形磁気光学特性

集積型金属錯体において、分光エリプソメトリーを用いて誘電率変化を観測した例は本研究が初めてである。プルシアンブルーは、青色鉛筆の芯にも用いられている最も典型的な配位化合物である。その類縁体がアルカリ金属イオンを導入することで、SHG および MSHG を発現するという結果は、分子磁性のみならず非線形光学の分野においても、貴重な知見である。

### (2) $[Cu(NH_3)_2]_2[Mo(CN)_8]$ における第二高調波発生

自発分極をもつ結晶の合成に成功し、SHG の観測に成功した。この錯体は常磁性体であるが、この結果をベースに自発分極をもつ強磁性体の合成が可能であると考えている。また、金属錯体は熱により容易に分解することが知られているが、この結晶は安定であり、今後、自発分極と磁気分極を兼ね備えた安定物質を合成する指針となる。

### (3) 湿度応答型磁性体の合成と機能性

$(Co_xMn_{1-x})[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$  を合成し、湿度により磁気相転移温度、磁化、磁極が変化する磁性体の作製に成功した。これは 6-配位の  $Co^{II}$  が 4-配位の  $Co^{II}$  に変換することにより、強磁性的な 6- $Co^{II}-NC-Cr^{III}$  が反強磁性的な 4- $Co^{II}-NC-Cr^{III}$  にスイッチングしたことに起因する。このような湿度応答型磁性体は初めてである。この成果は Nature Materials をはじめ、日経新聞など多数の国内新聞・雑誌などに掲載された。

### (4) 巨大保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の化学的合成と機能性

金属酸化物磁性体は、その化学的安定性・絶縁性などの観点から実用材料と普及している。本研究では、逆ミセル法とゾル-ゲル法との組み合わせにより、室温で 20 kOe いう、金属酸化物で最大の保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の合成に成功した。因みに、それまでの最高値は 6 kOe であった。この微粒子は、酸化鉄の多形の中でも極めて稀な  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  相のナノ微粒子であり、単相が得られたのはこれが初めてである。この成果は応用磁気学会の技術情報として配信されるとともに、各国で研究が始まっている。

### (5) 磁化誘起第三高調波発生(MTHG)

ゾル-ゲル法により作製したピスマス-イットリウム鉄ガーネット(Bi-YIG)膜を用いて、磁化誘起第三高調波発生(MTHG)を観測するのに初めて成功した。MTHG は、全ての磁性体で観測可能であるため、磁気物性研究および非線形光学の両領域において大きな意味をもつと期待される。

## 6 研究総括の見解:

金属錯体に常磁性金属イオンを組み込み、結晶構造の非反転対称性を制御することで、新規な強磁性・強誘電特性をもつと共に、磁場・電場・電磁波などの外場に対して特異な非線形応答を示す物質を得ようという意欲的な研究である。集積型金属錯体の誘電率変化を分光エリプソメトリーによって初めて観測し、磁化誘起現象ではプルシアンブルー類縁体にアルカリ金属イオンを導入して第二高調波を、またイットリウム鉄ガーネット薄膜で第三高調波を発生させることに成功した。また、世界初の湿度応答型磁性体や金属酸化物として最大の保磁力を示す酸化鉄ナノ微粒子の作成、自発分極を持つ結晶の合成など、世界をリードする数々の成果を挙げたことは高く評価され、平成17年度文部科学大臣表彰・若手科学者賞を受賞するなど国内外で注目を集めている。今後、これまで得た知見をベースにして金属酸化物系新機能性物質に新しい分野を切り開いていくものと大きく期待している。

## 7 主な論文等:

原著論文: 42 件

- (1) "Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly"

- S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto  
*Nature Materials*, **3**, 857 (2004).
- (2) “The observation of dielectric constant in a thermal phase transition compound by spectroscopic ellipsometry”  
S. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, and K. Hashimoto  
*J. Mater. Chem.*, **15**, 3291 (2005).
- (3) “Observation of spin crossover transition in a cesium iron hexacyanochromate”  
W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi.  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8590 (2005).
- (4) “Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F43m-type Prussian Blue Analogues”  
T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11604 (2005).
- (5) “Photo-induced magnetization in copper octacyanomolybdate”  
S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. D. Moulin, and F. Villain  
*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 270 (2006).

総説・解説: 11 件

- (1) “Magnetization-induced second harmonic generation in Prussian blue analog films”  
S. Ohkoshi, K. Ikeda, J. Shimura, and K. Hashimoto  
*Trans. Mag. Soc. Jpn.*, **4**, 266-271 (2004).
- (2) “Temperature- and photo-induced phase transition in rubidium manganese-hexacyanoferrates”  
S. Ohkoshi, H. Tokoro, and K. Hashimoto  
*Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1830-1840 (2005).
- (3) “Chiral molecule-based magnets”  
K. Inoue, S. Ohkoshi, and H. Imai  
*Magnetism: Molecule to Materials V*, 41-70 (2005).
- (4) “The Humidity-Responsive Magnet”  
S. Ohkoshi  
*The Japan Journal*, **1**, No.12. 31 (2005).
- (5) “湿度センシティブな磁性材料”  
大越慎一  
*機能材料*, **25**, No.7, 5 (2005).

受賞: 1 件

- (1) 平成17年度文部科学大臣表彰・若手科学者賞  
「固体化学分野における新規磁気機能性金属錯体の研究」

招待講演: 22 件

- (1) “ Magneto-Optical (MO) effect and Magnetization-induced Second harmonic generation (MSHG) of cyano-bridged metal assembly ”  
Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto  
E-MRS, Spring Meeting,  
2003/6/10-6/13, Strasbourg, France
- (2) “ Humidity-sensitive magnetic material composed of cyanide-bridged cobalt-chromium bimetal assembly ”  
Shin-ichi Ohkoshi, Ken-ichi Arai, and Kazuhito Hashimoto  
36th International Conference on Coordination Chemistry  
2004/7/18-7/23, Merida, Mexico
- (3) “ Humidity-sensitive magnetic material composed of cobalt-manganese

hexacyanochromate ”

Shin-ichi Ohkoshi, Ken-ichi Arai, and Kazuhito Hashimoto

The 229th ACS National Meeting

2005/3/13-3/17, San Diego, U.S.A.

- (4) “ Magneto-optical effects in cyanide-bridged metal assemblies: Magnetization-induced second harmonic generation and Photo-induced ferromagnetism ”

Shin-ichi Ohkoshi

International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2005)

2005/5/11-5/15, St. Petersburg, Russia

- (5) “ MSHG, Photomagnetism, and Spin crossover in 1:1:1 type Prussian blue analogs ”

Shin-ichi Ohkoshi and Kazuhito Hashimoto

Pacificchem2005

2005/12/15-12/21, Hawaii, USA

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名: 高分子発光材料の高次構造と光特性

### 2 研究者氏名: 梶 弘典

### 3 研究のねらい:

有機 EL 素子は、自発光型ディスプレイおよび照明への利用が期待されているが、その実用化のためには、素子のさらなる長寿命化、高輝度化が必須である。そのような素子の高性能化を達成するためには、素子中の有機材料の局所構造を詳細に解析すること、また、構造と発光特性・電荷輸送特性との相関を明らかにすることが必要である。また、得られた相関に基づき、有機 EL 材料および素子の設計指針を得ることが重要である。しかし、有機 EL 素子では有機材料が非晶状態で用いられるため、X 線回折法をはじめとした従来の解析法では詳細な解析が行えず、構造-物性相関も、材料設計指針も得られてこなかった。

そのような背景のもと、本さきがけ研究では、我々がこれまで構築してきた種々の固体 NMR 法を十分に活用し、有機 EL 材料の精密解析を行うことを一つの目的とした。これらの固体 NMR 法では、結晶状態のみならず、非晶状態でもその構造解析を詳細に行うことができる。また、ダイナミクスに関する詳細な知見を得ることも可能である。そこで、最も広く研究されてきた発光・電子輸送材料である tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) と正孔輸送材料である  $N,N'$ -diphenyl- $N,N'$ -di(*m*-tolyl)benzidine (TPD) に焦点をあて、その構造・ダイナミクスを詳細に検討することにより、有機 EL 材料の基礎的知見を得ること、また、分子レベルの微視的詳細と巨視的特性の明確な相関を得ることを目指した。

また、デバイスの特性をさらに明確に知るためには、最終的には直接デバイス駆動時の状態を観測する必要がある。本研究では、有機 EL 素子状態で、すなわち薄膜での固体 NMR 測定にもチャレンジしている。さらに、新たな設計指針に基づいた高分子有機 EL 素子の創製にも注力した。最後に、素子劣化の解析は極めて重要であり、その解析も手がけた。

### 4 研究成果:

#### 4.1. $\text{Alq}_3$ の構造-発光特性相関の解明

$\text{Alq}_3$  は、黄緑色の発光をする材料として有機 EL デバイスに広く用いられてきたが、最近、青色発光をする  $\text{Alq}_3$  が見出されてきた。我々は、黄緑色の発光をする  $\alpha$  型および非晶  $\text{Alq}_3$  に加え、青色発光をする二種類の  $\text{Alq}_3$  ( $\gamma$  型と  $\delta$  型) の作製に成功した(図 1)。本研究では、さらに固体 NMR 測定によりこの発光色変化の起源を明らかにした。DD/MAS  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定の結果、 $\alpha$ 、非晶  $\text{Alq}_3$  が幅広いスペクトルであるのに対し、 $\gamma$ 、 $\delta$ - $\text{Alq}_3$  はシャープなスペクトルを示した(図 1)。詳細な解析の結果、これらのスペクトル形状の違いは異性体状態の違いにより生じており、 $\alpha$  および非晶  $\text{Alq}_3$  は meridional 体、 $\gamma$ 、

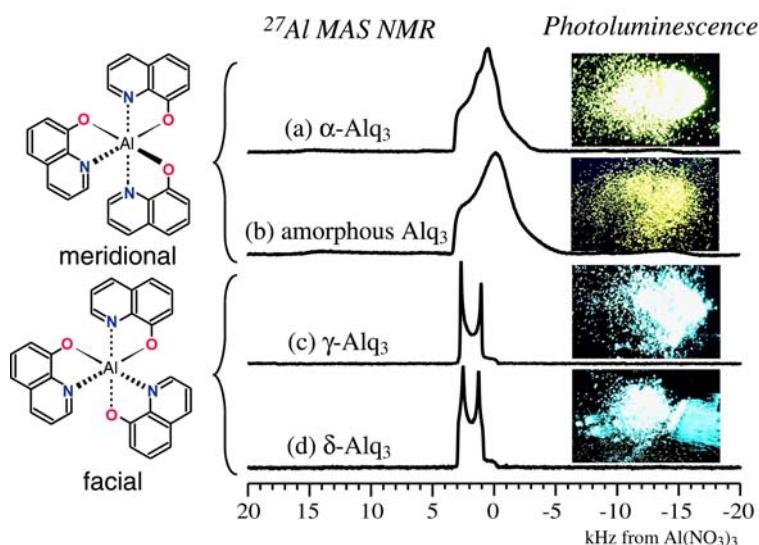


Fig. 1. DD/MAS  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of  $\alpha$ -, amorphous,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - $\text{Alq}_3$ .  $\text{Alq}_3$ s in the meridional and facial isomeric states are shown at the left. The corresponding photographs under UV-irradiation (ex. 365 nm) are shown at the right.

$\delta$ -Alq<sub>3</sub>はより構造対称性の高いfacial体であることが明らかとなった。この結果は、さらにCP/MAS <sup>13</sup>C NMR測定、二次元二量子固体(2D DOQSY) <sup>15</sup>N NMR測定によっても確認された。

以上の各種固体NMR測定の結果から、**発光波長はAlq<sub>3</sub>の異性体状態によって決まる** (meridional Alq<sub>3</sub>は黄緑色の発光、facial Alq<sub>3</sub>は青色発光)という、Alq<sub>3</sub>分子の構造と発光特性の明確な相関を得ることができた。

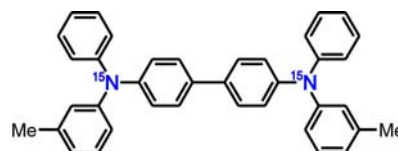


Fig. 2. <sup>15</sup>N-TPD.

#### 4.2. Alq<sub>3</sub>の電子輸送特性

Alq<sub>3</sub>はまた電子輸送材料としても用いられており、その構造-電子輸送特性の相関を明らかにすることも重要である。これまで、facial体が電子輸送のトラップとして働く可能性が指摘されてきたが、今回得られた固体NMR測定の結果は、非晶Alq<sub>3</sub>にはfacial体が存在しないことを示している。したがって、**トラップはfacial体によるものではない**ことがわかる。不純物によるものか、あるいは、meridional Alq<sub>3</sub>のintrinsicな問題(例えば、局所的な分極安定化の分布によるもの)であることが示唆される。

#### 4.3. TPDの非晶構造

TPDは、有機EL素子において優れた正孔輸送特性を有する材料として広く用いられているが、この材料も有機EL素子中では非晶状態で用いられるため、その詳細が明確ではない。本研究では、<sup>15</sup>N核を同位体ラベルした非晶TPD(図2, <sup>15</sup>N-TPD)に対して固体<sup>15</sup>N化学シフト異方性(CSA)測定を行い、量子化学計算を併用することにより、そのコンホメーションを調べた。CSAはTPDのコンホメーションに大きく依存し、非晶TPDのトリフェニルアミン部分は、N核とそれに直接結合している3つの炭素核が平面をなし、その平面に対して3つの環が同方向に約40°傾いている**プロペラ型構造**をとっていることが明らかとなった。

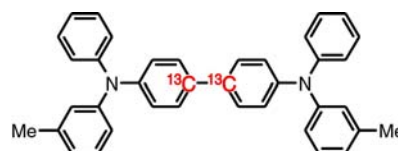


Fig. 3. <sup>13</sup>C2BIQ-TPD.

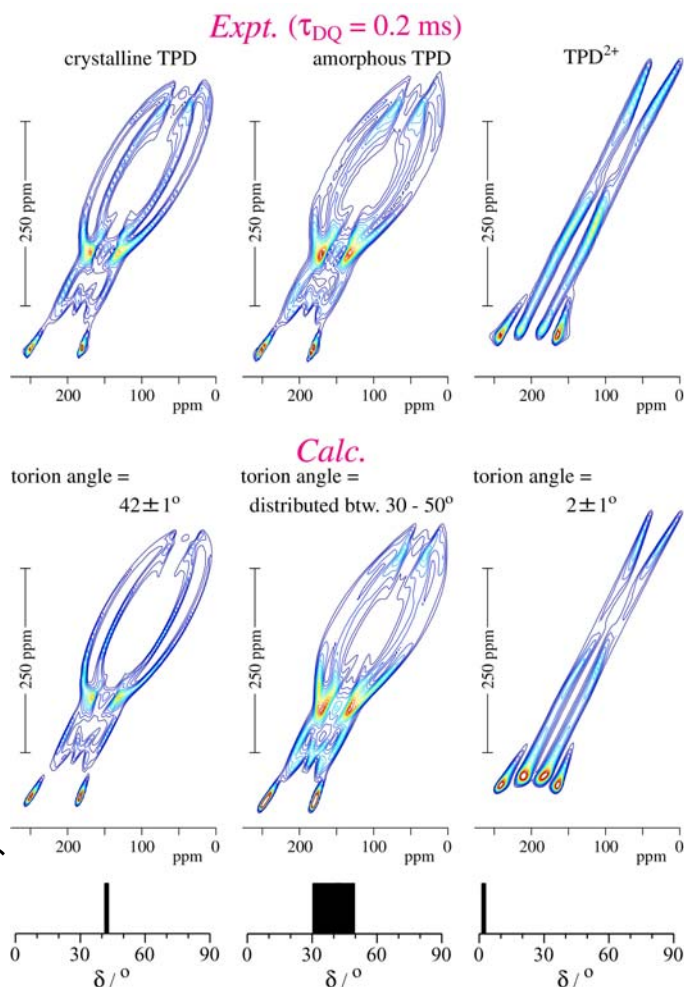


Fig. 4. 2D DOQSY spectra of crystalline, amorphous, and dicationic <sup>13</sup>C2BIQ-TPD.

#### 4.4. TPDの電荷輸送状態における構造

また、正孔の分子間ホッピング伝導過程について検討するために、TPDのニュートラル(TPD)、カチオン(TPD<sup>+</sup>)、ジカチオン(TPD<sup>2+</sup>)状態について調べた。<sup>15</sup>N CP/MAS測定および<sup>15</sup>N CSA測定より、TPDのそれぞれの状態での電荷状態を、その異方性を含めて知ることができた。また、カチオン状態では不対電子が一分子にある2つのN核上に等価に存在していること、ジカチオン試料ではバイラジカル状態ではないこと、すなわち、不対電子が存在していないことが明

らかとなった。

種々のパルステクニクを駆使した固体 NMR 法を用いると、さらに詳細な情報を得ることができる。ここでは、ビフェニレン中央部の四級炭素を  $^{13}\text{C}$  ダブルラベルした TPD (図 3,  $^{13}\text{C}2\text{BIQ-TPD}$ ) を合成し、その結晶化試料、非晶試料、およびジカチオン試料に対して、二次元固体 NMR 測定により、ラベル  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  間の結合距離およびねじれ角の定量化を試みた。二次元  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  双極子相互作用/化学シフト異方性相関 (2D CC/CSA) 固体 NMR 測定の結果、結晶化試料、非晶試料、ジカチオン試料のラベル  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  間の結合距離は各々  $1.48 \pm 0.01$ 、 $1.48 \pm 0.01$ 、 $1.42 \pm 0.01$  Å

であることが明らかとなった。また、2D DOQSY 固体  $^{13}\text{C}$  NMR 測定によりラベル  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  間のねじれ角を精密に解析した結果、結晶化試料、非晶試料、ジカチオン試料のねじれ角はそれぞれ  $42 \pm 1$ 、 $30$ - $50$ 、 $2 \pm 1^\circ$  と決定された(図 4)。この結果は、TPD がニュートラルからジカチオン状態に変化した時、結合距離が短く、ねじれ角が小さくなるという、**構造がキノイド型へ変化する明確な実験的証拠を定量的に得たことを示している**。今回得られた結果から、正孔輸送における構造再配列エネルギーの評価が「**非晶状態でも**」可能となった。今後、本測定法に基づき、現在は現象論的モデルである Gaussian Disorder Model の分子論的記述へと展開していく。

#### 4.5. 非晶 TPD 凝集状態の分子間距離測定

これまで、TPD 一分子の構造について検討してきたが、有機 EL 素子の中で、有機分子は凝集状態にある。したがって、分子間パッキングの解明は、ホッピング伝導による正孔輸送過程の解明に重要である。そこで、これまで困難であった有機非晶材料の分子間距離の測定を固体 NMR 法により行った。試料には、ビフェニレン中央部の四級炭素を  $^{13}\text{C}$  ラベルした非晶 TPD (図 5a,  $^{13}\text{CBIQ-TPD}$ ) およびフェニル基の四級炭素を  $^{13}\text{C}$  ラベルした非晶 TPD (図 5b,  $^{13}\text{CPQ-TPD}$ ) を合成し、用いた。固体 NMR による距離測定の結果から、**非晶 TPD の分子間距離(ホッピング距離)を初めて実験的に測定**することができ、非晶  $^{13}\text{CBIQ-TPD}$  試料の分子間  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  距離は  $5.3 \pm 0.2$  Å、非晶  $^{13}\text{CPQ-TPD}$  試料では  $5.0 \pm 0.2$  Å であることがわかった(図 5)。すなわち、同じ分子間距離でも、中心部より末端部で分子間距離がより短くなっている。TPD の HOMO は、TPD の中心部に局在している。本研究の結果は、HOMO が分子の末端部に局在化する分子設計をすることにより、よりよい正孔輸送特性を有する材料の設計が可能であることを示している。また、固体 NMR における  $^{13}\text{C}$  spin counting 測定により、非晶  $^{13}\text{CBIQ-TPD}$  よりも非晶  $^{13}\text{CPQ-TPD}$  の方が、よりスピンネットワークが発達していることが明らかとなった。すなわち、この結果も、TPD の中央部よりも外側のフェニル基の方がより電荷輸送に適した path であることを示

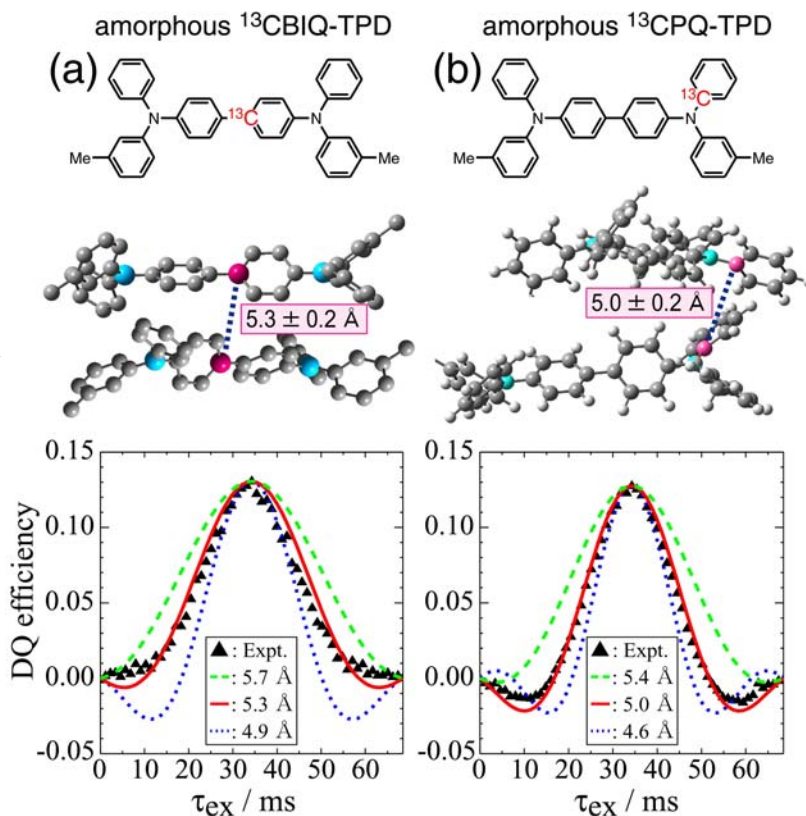


Fig. 5. Plots of DQ signal amplitude against the excitation time,  $\tau_{\text{ex}}$ , under the total recoupling time of 68.5 ms: (a) amorphous  $^{13}\text{CBIQ-TPD}$  and (b) amorphous  $^{13}\text{CPQ-TPD}$ .

している。

#### 4.6. 非晶 TPD の $\pi$ -flip 運動と電荷のデトラッピング

次に、ダイナミクスに関する検討を行った。二次元 CSA 交換 NMR 測定により、TPD のフェニル環、フェニレン環が、室温から  $T_g$  までの温度で秒のオーダーで  $\pi$ -flip 運動を行っていることが明らかとなった。この  $\pi$ -flip 運動は、TPD の環の上下に広がる HOMO の位相を逆転させる。すなわち、TPD 二分子の HOMO がこの  $\pi$ -flip によって同位相になったり逆位相になったりすることになる。このことは、ダイナミクスが電荷のトラッピングーデトラッピングの過程と密接に関係していることを示唆している。また、TPD には 40 種のコンホマーが存在するが、 $\pi$ -flip 運動により異なるコンホマーに変化することになる。このようなコンホマーの変化は分子の双極子ベクトルの大きさと方向を変化させ、その結果、局所的な分極安定化の効果を変化させる。すなわち、 $\pi$ -flip 運動が HOMO のエネルギーレベルを変化させることになる。以上、非晶 TPD の大振幅局所運動がはじめて明らかとなったとともに、この有機分子の局所運動が電荷輸送に大きく影響することが示唆された。

#### 4.7. 非晶 TPD の小振幅運動と電荷輸送:再配列エネルギーに対するダイナミクスの影響

上記 4.4 節の実験から、TPD が中性状態からジカチオン状態にかわる際、ねじれ角が 20 - 40° 変化し、分子がキノイド型構造に変化することが明確に示された。すなわち、TPD が中性  $\leftrightarrow$  カチオン  $\leftrightarrow$  ジカチオンと変化する際に、その構造がダイナミックに変化することになる。そこで、TPD の小振幅ダイナミクスについて検討した。ラベル試料の CSA の温度変化を観測した結果、非晶 TPD 分子は 1 ms のオーダーで小振幅の運動を行っており、その振幅は、室温では 20° 程度であることがわかった。この熱励起による運動の振幅は、上述の TPD の中性状態ージカチオン状態間のねじれ角の変化と比較して、無視できるものではない。すなわち、静的構造解析からは、TPD は中性状態ーカチオンージカチオン状態間で大きな再配列エネルギーを必要とすると予想されるが、実際は熱振動のため静的構造解析から予想されるよりもはるかに小さな再配列エネルギーで正孔が輸送されることを、この結果は示している。

#### 4.8. 溶液 NMR を用いた有機 EL デバイスの劣化解明

有機 EL デバイスの劣化の問題は、今後のさらなる実用化に向けて解決すべき最も重要な課題の一つである。本研究では、同じ「秩序と物性」領域の村田英幸先生にご協力を仰ぎ、溶液 NMR を用いて、その材料劣化の直接観測を試みた。デバイスとして、ITO/NPD(50 nm)/Alq<sub>3</sub>(65 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm) を作製し、劣化前と劣化後の溶液 <sup>1</sup>H NMR スペクトルの変化を観測した。すべての試料に対して明確な共鳴線を得ることができ、**デバイス一枚に対する溶液 <sup>1</sup>H NMR 測定が可能**であることが示された。また、測定の結果、デバイスの劣化とともに、Alq<sub>3</sub> 共鳴線の強度が大きく減少し、新たな共鳴線が生じていくことが観測された。すなわち、通電ー発光によるデバイスの劣化が、Alq<sub>3</sub> の材料としての劣化と大きく関係していることが明らかとなった。私の知る限り、これが有機 EL デバイス中の材料劣化を直接観測した初めての例である。今後、種々のデバイスに対する測定、および劣化物の同定により、どのような官能基が劣化を起しやすいか、どのような物質が有機 EL に適切であるのかを検討していく。

#### 4.9. その他

上記以外に、有機 EL デバイスにおける有機分子の配向状態解析、高分子系新規有機 EL デバイスの創製にも注力した。これらの研究に関しては、本さがけ研究の終了時まで、明確な形にできればと思っている。

#### 5 自己評価:

本さがけ研究での当初の目的は、1) 固体 NMR 法により有機 EL 材料の構造・ダイナミクスを精密に解析するとともに、構造・ダイナミクスと特性の相関を明らかにすること、2) 新たな指針に基づいた高分子系有機 EL 素子を創製すること、の大きくわけて二つであった。

1)の研究に対しては、上述の通り順調に研究を進展できたと思う。本研究での、有機 EL 材料に焦点をあてた固体 NMR による研究は、さきがけ研究をはじめた当初は、日本はおろか、世界中でも誰も行っていないものであった。その後、米国の 1 グループが 2 報論文を出してきたが、ほぼオンリーワンに近い状態である。逆に、このような研究が本当に受け入れられるのか、はじめは不安もあった。しかし、日本ではなんとか認知され、学会や研究会にも何度も呼ばれるようになった(依頼講演 17 件)。また、下記の招待講演(4)では、有機 EL のまさにパイオニアである Tang 博士にお会いすることができ、非常に興味を持って頂いた。その後、我々の研究に触発されたのか、彼らのグループが固体 NMR 測定をはじめたことを聞き、私としては予想外の喜びであった。また、有機 EL に関して、企業 4 社から共同研究の申し出を頂き、2 社と研究を行うに至った。私自身としては、実際に研究をはじめてみて、当初予想していたよりもはるかに、固体 NMR 法が有機 EL の研究に有用であることがわかった点も大きな収穫であった。

一方、2)に関しては、かなりの時間を費やしたにもかかわらず、残念ながら現時点で報告に値する結果が得られていない。その結果として、特許が一件も出せなかったことは大いに反省すべき点である。ただ、あと一步の努力で報告できるところまでできていると感じているので、最終報告会でプロトタイプの結果だけでも出せればと努力している。いずれにしても、この研究に関しては、今後も私自身の重要な研究テーマとして継続的に展開していきたい。

明らかに、本さきがけ研究で得られた成果は、まだまだこの研究領域の緒についたばかりの状態である。解明しなければならないことが目の前に山積みの状態である。特に、本研究のさらに発展として、デバイス駆動時の状態を直接観測することが最終的な目標となる。ハードルは高いが、本研究での研究指針をもとに、これからさらに系統的な実験を積み重ねていかなければならない。また、当初、研究提案書に書き記しはしたが、有機 EL 素子中の材料の劣化を直接観測できるかどうかなど、全くわからなかった。しかし、そのような展開もできたことは大きな収穫であった。劣化は、企業が抱えている最も大きな問題点であるので、今後、産学連携のテーマとなればと考えている。最後に、最終報告書でまとめた内容の半分以上がまだ論文発表できていないことは、やはり反省すべき点である。

## 6 研究総括の見解:

有機 EL 材料の精密解析は新しい素子の創成のみならず機能劣化の原因追及のために不可欠であることを背景に、これまで培ってきた知見を基に固体 NMR 法を世界に先駆けて構造解析に取り入れ、得られた分子レベルの微視的詳細と巨視的特性の相関をもとにして新規な高分子系有機 EL 素子を作り出そうという研究であった。有機 EL 材料の発光・電子輸送材料と正孔輸送材料の構造とダイナミクスを詳細に検討した結果は、材料としての基礎的知見を得るために固体 NMR 法が有用であることを国内外に認めさせ、世界の有機 EL のトップグループも追従し始めたことはさきがけ研究として高く評価できる。構造解析を基にした新規 EL 素子の創出という目標を達成するには至らなかったものの、有機 EL 素子状態の薄膜構造解析や素子中の材料劣化状態の測定など産業界として関心の高い課題に現在チャレンジしており、材料の基盤研究として、さらなる発展を期待したい。

## 7 主な論文等:

### 論文

(1) H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama, and F. Horii, "CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ )," *J. Am. Chem. Soc.*, in revision.

(2) H. Kaji, Y. Kusaka, G. Onoyama, and F. Horii, "Relation between Light-Emitting Properties and Different Isomers in Polymorphs of Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) Analyzed by Solid-State  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT Calculations," *Jpn. J.*



*Appl. Phys.*, 44 (2005) 3706-3711.

(3) H. Kaji, T. Yamada, N. Tsukamoto, and F. Horii, "A combined experimental and theoretical study of the conformation of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidine (TPD) using solid-state <sup>15</sup>N NMR and DFT calculations", *Chem. Phys. Lett.*, 401 (2005) 246-253.

(4) H. Kaji and F. Horii, "Sine-Molulated Two-Dimensional Pure Exchange Solid-State NMR as a Tool for Characterizing Dynamics in Solids", *Chem. Phys. Lett.*, 377 (2003) 322-328.

(5) H. Kaji, N. Miura, and K. Schmidt-Rohr, "Rotational Motions in Atactic Poly(acrylonitrile) Studied by One- and Two-Dimensional <sup>15</sup>N Solid-State NMR and Dielectric Measurements," *Macromolecules*, 36 (2003) 6100-6113.

(計 7 件)

#### 招待講演

(1) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005) (2005/12/15-20 Honolulu, Hawaii, USA)

Solid-State NMR Investigations of Materials in Organic Light-Emitting Diodes

H. Kaji

(2) 21COE Workshop on OSE & OEL (Mark Tompson Symposium) (2004/10/30, Mokushitu Hall, Kyoto Univ.)

Solid-State NMR Investigations of facial and meridional Alq<sub>3</sub> in Different Polymorphs

H. Kaji

(3) 第 54 回錯体化学討論会(2004 年 9 月 23 日~25 日、熊本大学)

固体 NMR を用いた高分子・金属錯体発光材料の精密構造解析と光特性制御

梶 弘典

(4) International Discussion Meeting on Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III): Basic Properties and Secrets of Alq<sub>3</sub> as an EL material, (2004/9/21-22, Okouchi Hall, RIKEN Institute, Wako)

Solid-State NMR Investigations of Alq<sub>3</sub> in Different Polymorphs

H. Kaji

(5) 第 52 回高分子学会年次大会(2003 年 5 月 28 日~30 日, 名古屋国際会議場)

固体高分子の局所構造に関する多次元多量子 NMR 解析

梶 弘典

(計 11 件)

## 研究課題別評価

1. 研究課題名:ゼオライトを用いた高集積秩序構造体の創製と電子物性制御

2. 研究者氏名:小平哲也

3. 研究の狙い:

近年、自己集積法による多様なボトムアップ型低次元ナノ物質創製法が報告されている。ナノ物質の形状・サイズはその特異な電子物性に密接に関係しており、均一サイズのナノ物質を安定かつ高密度に合成することは、その利用・応用において重要である。

ゼオライトは 1 nm 程度の空洞が超高密度に配列した結晶であり、多数の骨格構造が存在する。触媒やガス吸着剤に応用されているものの、大量安価に得られるものが多く、高付加価値化が望まれる。そこで本研究課題では均一サイズのナノ物質を超高密度かつ安定に創製するマトリックスとして、2種類のゼオライト骨格構造 LTA と AFI に着目した。

図1は LTA と呼ばれる骨格構造を有するゼオライトの単純立方構造で配列した内径 1.1 nm の  $\alpha$ -cage と呼ばれる空洞にクラスター(緑色)を配列させた模式図である。クラスターは互いに接触する距離にあり、クラスター間の相互作用による新規な電子物性が期待される。一例として LTA 中の K クラスター内に局在した 4s 電子を起源とした磁気モーメント(電子スピン)が強磁性を発現させる系が報告されている。

さて、固体結晶内の電子の振る舞いを記述する隣接サイト間の相互作用を取り入れた Hubbard モデルハミルトニアン、

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

が知られている。同一サイトのクーロン反発エネルギー  $U$  を隣接サイト間の電子移動エネルギー  $t$  で割った値  $U/t$ 、及びサイトあたりの電子密度  $n$  が電子スピンのマクロ物性を司るパラメータとして重要であると言われる。そこで、化学組成が異なる LTA 型ゼオライトを合成し、電子密度  $n$  のみならず K クラスター間の 4s 電子相互作用  $t$  も制御することによる、新規なマクロ物性の発現を狙うことにした。一般に結晶構造を変化させることなく、 $t$  を変化させることは容易ではなく、新しく物性パラメータ制御法の開拓が期待される。

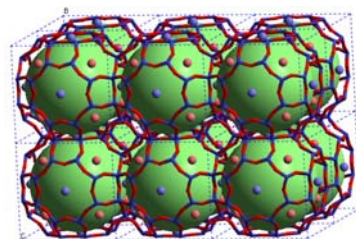


図1 LTA 中の配列したクラスター(緑色)の模式図

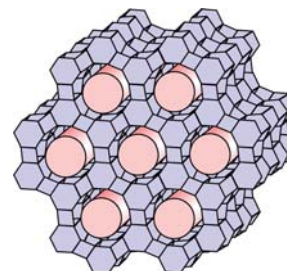


図2 AFI 中の一次元ナノ物質(ピンク色)の模式図

さて、ゼオライトには一次元細孔を有するものも存在し、一次元ナノ物質を創製することも期待できる。一次元ナノ物質の特異的かつ異方的な電子状態の発現及び観測のため、本研究では図2に示した0.73 nmの一次元細孔がc軸に平行に存在する単結晶AFI型ゼオライトを合成し、一次元ナノ物質のホストとして利用することにした。AFIは100 μm程度の単結晶が可能であるため、一次元ナノ物質は超高密度で平行に配列するので、偏光分光や電気伝導測定が一本の一次元ナノ物質を取り出して近接場分光法やSTM等のプローブ顕微鏡により評価する必要がない、という利点を有する。

#### 4. 研究結果

##### 1) 3次元配列金属クラスター系の電子物性制御

強磁性を示すLTA中の配列Kクラスターではクラスター間の $t$ が小さく、モット絶縁体になっていると言われている。このときのホストLTAの化学組成は $\alpha$ -cageあたりで $K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$  [以下K-LTA(1)と略記。括弧内はSi/Alを表す。]である。クラスター間の電子移動 $t$ を増すことにより、まずはモット絶縁体-金属相転移を引き起こさせることを目指した。そこで化学組成が $K_xAl_xSi_{24-x}O_{48}$  ( $6 < x \leq 12$ )のLTAを水熱法+イオン交換法により合成し、加熱脱水を施した後にK金属を希薄に吸着させることにより、ホストが有する $K^+$ イオンにも4s電子が広がったカチオン性Kクラスター( $K_m^{(m-1)+}$ )を $\alpha$ -cageに形成させた。4s電子の広がりには $\alpha$ -cageの内径で規定されるため、図1の緑色の球が各Kクラスター内の4s電子の広がりを表すとも言える。

これらのサンプルの電子スピン共鳴(ESR)測定から $x \sim 10$ にてスペクトルの先鋭化を観測した。Kクラスターは $\alpha$ -cageあたり0.01個程度しか存在せず不対電子は互いに距離が離れているために、交換先鋭化(exchange narrowing)ではなく、運動先鋭化(motional narrowing)と解釈できる。このことから $x \sim 10$ 近傍がクラスター間の電子移動 $t$ が最も大きくなると予想できる。故に具体的には化学組成 $K_{9.1}H_{0.4}Al_{9.5}Si_{14.5}O_{48}$  [以下K-LTA(1.5)と略記。]のLTAに的を絞って、Kクラスターに含まれる電子数 $n$ を系統的に変化させた場合に、磁化特性がどのように変化するかを検討した。

まず、低温での磁化曲線を求めたところ、K-LTA(1)中のKクラスターのような強磁性は発現しなかった。Kクラスターが内包する4s電子数を系統的に変化させた場合の磁化の大きさを図3に示す。 $n \sim 2$ にて磁化がいったん減少する振る舞いが見られるが詳細は後

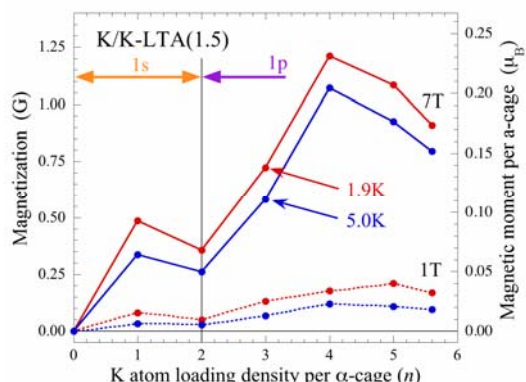


図3 1.9 K, 5.0 Kにおいて、1 T及び7 Tの磁場を印可したときの磁化( $\alpha$ -cageあたりの磁気モーメント)

ほど説明するが、これは K クラスタに含まれる 4s 電子のエネルギーが量子化されたために起きたものと考えられる。 $\alpha$ -cage (K クラスタ)あたりの磁気モーメントは小さく、磁化に寄与していない電子スピンも存在することが考えられるために、帯磁率の温度依存性により、種々の磁性パラメータを評価することにした。

反磁性項を取り除いた外部磁場 1 T 下での電子スピン帯磁率 $\chi_{\text{electron spin}}$ の温度依存性は吸着 K 原子数  $n$  に依存し、 $n$  が大きい場合を除き、単純な Curie-Weiss(C-W)則には従わない。そこで局在磁気モーメントによる C-W 型と温度に依存しない Pauli 常磁性項 $\chi_{\text{Pauli}}$ の和、

$$\chi_{\text{electron spin}}(T) = \frac{C}{T - T_W} + \chi_{\text{Pauli}} \quad (2)$$

$$C = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (3)$$

により各  $n$  における帯磁率の温度依存性を

100 K 以上の領域にてフィッティングさせた。なお  $C$ ,  $T_W$  はそれぞれ Curie 定数、Weiss 温度である。

Curie 定数  $C$  は図 4 に見られように  $n \sim 2$  にて若干減少するがその後単調的に増加し、各  $\alpha$ -cage に  $S = 1/2$  の電子スピンを仮定した時の値よりも大きくなる。 $\chi_{\text{Pauli}}$  も  $n \sim 2$  にて同様の振る舞いが見られるものの、 $n \geq 4$  では突然消失した。 $\chi_{\text{Pauli}}$  の値は固体 K 金属の値よりも小さく、K-LTA(1.5)中の配列 K クラスタでは固体 K 金属よりも電子密度が低いことを考えれば、もっともらしく見える。一方、Weiss 温度  $T_W$  は図 5 に示すように、 $n > 2.5$  にて単調的に減少していく。負の Weiss 温度は反強磁性的相互作用の存在を示唆するが、 $T \geq 1.9$  K の温度領域では具体的に反強磁性転移温度である Néel 点と解釈できる振る舞いは帯磁率の温度依存性に見いだすことはできていない。

磁化の値、Curie 定数、Weiss 温度の吸着 K 金属原子数  $n$  依存性はクラスタ内の 4s 電子に対する量子化された準位が存在することにより説明ができる。球形の井戸型ポテンシャルでは、低エネルギー側から 1s, 1p, 1d, ... という準位が出現し、これらの準位には最大でそれぞれ 2, 6,

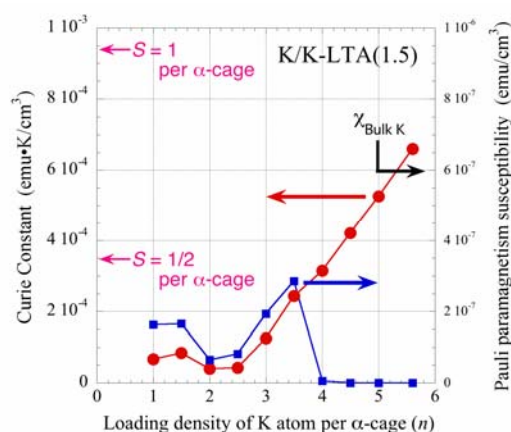


図 4 (2)式における Curie 定数  $C$  及び $\chi_{\text{Pauli}}$  の $\alpha$ -cage 内 K 原子数(4s 電子数)依存性

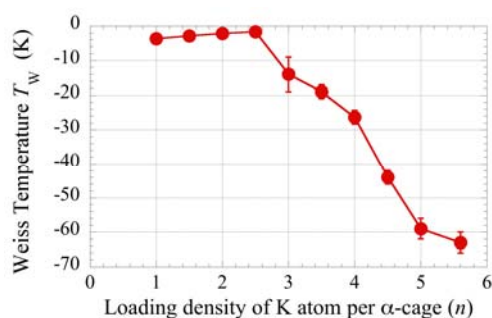


図5 (2)式における Weiss 温度  $T_W$  の $\alpha$ -cage 内 K 原子数(4s 電子数)依存性

10 個の電子が占有できる。 $n = 2$  では  $1s$  準位が完全に満たされ、理想的には  $S = 0$  の一重項(閉殻構造)を取ることになる。故に、 $n \sim 2$  近傍では磁化及び Curie 定数は減少する。一方、Weiss 温度に関しては、 $n > 2.5$  で減少しているが、これは  $1p$  準位に電子が分布し始めることに対応する。 $K$  クラスタは単純立方構造で配列しているため、例えば、 $x$  方向で考えるならば  $K$  クラスタ内の  $1p_x$  の波動関数は隣接  $K$  クラスタの  $1p_x$  軌道の  $4s$  電子と直接交換相互作用を起こすと考えられる。なお、このような  $1s$ ,  $1p$  といった量子化された電子準位の存在とそのような軌道を  $4s$  電子が占めることは ESR によっても  $g$  値におけるスピン-軌道相互作用の有無という形で確認した。

さて、Pauli 常磁性項  $\chi_{\text{Pauli}}$  の  $n$  依存性に関して簡単に説明する。(1)式の Hubbard モデルの厳密解は 3 次元格子系に対しては得られないが、適当な  $U/t$ 、そしてエネルギーバンドが半分埋められた(half filled)電子数  $n$  近傍では Mott 絶縁体となり多くの場合反強磁性体となる。それよりも電子数  $n$  が少ない(または多い)場合は、金属に相転移すると言われている。 $n \geq 4$  で  $\chi_{\text{Pauli}} = 0$  となっているが、 $n = 5$  が理想的には  $(1s)^2(1p)^3$  という電子配置をとり、 $1p$  軌道が half filled されたことになる。 $n = 5$  に向かって  $n$  が増して行く途中で金属-Mott 絶縁体転移が起こっているのかもしれない。なお、Fermi 面における有限な状態密度を反映する Drude 項の存在を赤外光吸収スペクトルにより観測することを試みたが、Hubbard ギャップが非常に狭くなっている様子が見られたものの、金属状態であることを直接確認することはできなかった。

本研究により、配列クラスタにおけるクラスタ間相互作用を制御する新規な方法を見いだすことができたものの、現段階ではそれに伴う、新規な磁性や伝導現象を見いだすには至っていない。

## 2) 一次元ナノ構造体の創製

本研究で合成した AFI 型ゼオライト(化学式  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ )単結晶のサイズは  $100 \mu\text{m}$  程度であるため、一次元ナノ構造体の異方的光学特性評価のために、中赤～可視～紫外の偏光顕微分光装置を立ち上げた。装置評価を兼ねて、一次元細孔にテルル(Te)原子を気相導入し、その偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、Te 原子の導入量に依らず、細孔方向に振動電場を有する場合( $E // c$ )に強い光吸収が観測された。低導入量では、安定な  $\text{Te}_2$  分子として吸着されていると考えられるが、この  $\text{Te}_2$  分子は一次元細孔内で配向していることになる。導入量を増すと、 $E // c$  方向の光吸収の吸収端が赤外方向に移動し、これは Te 一次元ナノ構造の鎖長が増したと解釈できた。

本研究では AFI の一次元細孔を利用し、有機系の一次元ナノ構造体の創製を研究開始時に目標として挙げた。そこで、分子内では非局在化した $\pi$ 電子を有するアントラセン分子( $C_{14}H_{10}$ )を構成単位として一次元ナノ構造体の創製を目指した。

アントラセン導入量を増し、分子同士が互いに接触する程度の高密度で導入した場合に、AFI 結晶は強い偏光依存性を有する暗緑色を呈した。AFI 結晶、アントラ

セン結晶とも肉眼では透明であることから、特異な電子状態が実現していることが予測された。そこで、偏光吸収スペクトルを測定してみたところ、図6のような結果を得た。

一次元細孔に対して振動電場が垂直( $E \perp c$ )では、スペクトルは孤立分子のそれに酷似しており、3eV 以上の領域での光吸収は $\pi-\pi^*$ 遷移と解釈できる。ところが、 $E // c$ では、0.7 eV や 2.0 eV に新規な吸収帯が現れ、アントラセン分子間に有限な電子的相互作用があることが分かった。一次元細孔の内径と分子サイズを考慮すると、アントラセン分子は一次元配列していると考えられ、隣接分子の $\pi$ 電子雲が若干重なっているものと推察した。そのため、例えば分子間の電荷移動型のような光励起が生じているのかもしれない。

分子間の有限な相互作用が存在するのであれば、マクロな物性にもそれが反映されと考えられ、単結晶の両端に電極をとりつけた、2端子法による直流電気伝導測定を行った。その結果、アントラセン結晶と比べ、室温では4桁も電気伝導度が上昇した。電気伝導度の温度依存性は、半導体的な熱活性型の振る舞いを示し、活性化エネルギーは0.4 eV程度と見積もられた。このことは、先の光スペクトルで観測された0.7 eVの吸収帯にエネルギーが近く、熱により伝導帯に電子が励起され、それが電気伝導のキャリアとなったと推測できる。

アントラセン結晶では分子配列は綾織り構造になっており、分子間の $\pi$ 電子はお互いに重ならないような配置になっている。分子と同程度の細孔径を有するゼオライトを用いることにより、分子の相対的配置を制御することによって、光学特性及び電気伝導特性において、バルク結晶には全く見られない新規な現象が観測されたもの考えられる。

## 5. 自己評価

配列金属クラスターにおけるクラスター間の相互作用制御においては、新規な磁気特性や伝導特性を発現させることが最終目標であった。Mott 絶縁体-金属相転移が実際に起きていれば、フェルミ面には高い状態密度が存在する可能性があり、またクラスター間には反強磁性的相互作用

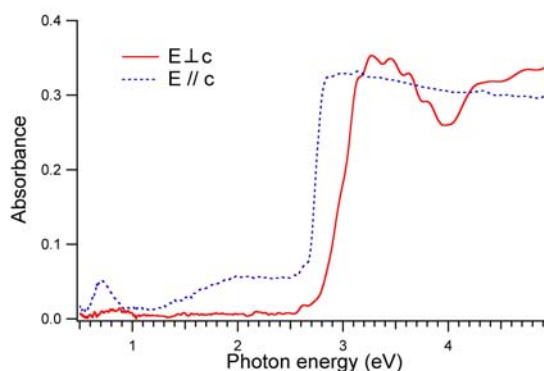


図6 アントラセン分子を内包した AFI 単結晶の室温での偏光吸収スペクトル

が存在する。故に、酸化物超伝導体の類推から超伝導現象の発現も期待したが、 $T \geq 1.9$  Kにおいてはめぼしい相転移現象を見いだすことできなかった。帯磁率の温度依存性は 50 K 以下では単純な Curie-Weiss 則に従わないので、例えばサブケルビン領域において相転移が起きる可能性も否定できないが、研究期間内にそれを実験できなかったのは心残りである。また、Mott 絶縁体-金属相転移を重要なキーワードとして研究を進めたが、金属相になっているのかどうかを明瞭に検証する実験手法を最後まで確立できず、実験データの解釈が推論も含めた形となって曖昧さが残ってしまった。

AFI 結晶とアントラセン分子を用いた有機系一次元ナノ構造体の創製は新規な電子・電気物性の出現に結びついた。光学特性や電気伝導特性と分子配列は密接な関係があると考えられ、NMR 法により、局所構造の解析を試みたが、研究期間内に構造決定ができなかったのは残念である。研究結果のところでは述べなかったが、NMR からはアントラセン分子は AFI 細孔内に物理吸着していると解釈され、分子の配向制御に一次元細孔が働いていることが見いだされた。

AFI の一次元細孔の内壁は比較的滑らかであり、分子の自己集積的配列が起きやすい。研究開始当初は AFI だけでなく、同じく一次元細孔を有する MOR 単結晶を利用し、細孔内壁の形状の違いが分子配列制御につなげられることを期待した。しかし、電子物性測定に利用できる程度の良質な MOR 単結晶を得ることはできず、より精密な配列制御を行うことができなかった。ゼオライトを用いたナノ物質創製の研究は、ホストとなるゼオライトの地道な合成技術の向上が不可避であることを改めて痛感した。

## 6. 研究総括の見解

ゼオライトの周期的骨格構造の空洞内に包含された原子や分子クラスター間の相互作用による新規な電子物性の発現を狙った研究であって、均一サイズのナノ物質が示す特異な電子物性の解明にも役立つ情報が得られることも期待された。金属クラスターについては、配列状態やクラスター間相互作用を制御する方法を見出しているが、期待した超伝導現象や Mott 絶縁体-金属相転移の発現を確認する段階までには至っていない。ゼオライトの一次元細孔を利用した分子クラスターでは、AFI 結晶とアントラセン分子を用いた有機系一次元ナノ構造体の創製に成功し、光学特性および電気伝導度とその温度依存性に特異な現象を見出し、一次元細孔の分子配向制御への寄与を確かめたことは注目されるが、構造決定までには至っていない。研究期間内に、当初の目標まで達しなかったことは残念であるが、新規なナノ物質創製にゼオライトを利用するという新分野に先鞭をつけ、クラスター導入技術について多くの知見を得ていることから、今後精力的に取り組み発展させることを期待したい。

## 7. 主な論文等

#### 主な論文

1. M. Igarashi, T. Kodaira, T. Ikeda, M. Itoh, T. Shimizu, A. Goto and Y. Nozue, "NMR study of Rb clusters in zeolite LTA", *Physica B*, **327** (2003) 72-78.
2. Y. Oumi, Y. Kakinaga, T. Kodaira, T. Teranishi and T. Sano, "Influences of aliphatic alcohols on crystallization of large mordenite crystals and their sorption properties", *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 181-185.
3. A. Iwasaki, T. Sano, T. Kodaira and Y. Kiyozumi, "Growth behaviours of AFI type crystals", *Microporous Mesoporous Mater.*, **64** (2003) 145-153.
4. T. Ikeda, T. Kodaira, F. Izumi, T. Ikeshoji and K. Oikawa, "Crystal structures of zeolite Linde type A incorporating K clusters: Dependence on the K atom loading density", *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17709-17720.
5. T. Kodaira, Y. Murakami and S. Inoue, "Magnetism based on the cluster orbital of K metal loaded ZK-4 zeolite", *Physica B*, **359-361** (2005) 1445-1447.
6. S. Inoue, N. Koshizaki and T. Kodaira, "Formation of Te nanowires in zeolite AFI and their polarized absorption spectra", *Inter. J. Mod. Phys. B*, **19** (2005) 2817-2822.

#### 他4報

#### 招待・依頼講演

1. 小平哲也、「ナノ物質創製のためのゼオライト ―ナノ物質を創る、測る―」、ゼオライト学会第11回ゼオライト夏の学校、2003/6/19.
2. 小平哲也、「ゼオライト中の配列金属クラスターにおける電子物性制御」、第1回研究会「光による物質反応機構の制御と超高速デバイス・ナノデバイスの探索」(横浜国立大学)、2003/7/25.
3. 小平哲也、「ゼオライト中の配列クラスターにおける配列・相互作用制御」、東北大学多元物質科学研究所若手研究会(東北大学)、2004/3/5.
4. T. Kodaira, Y. Murakami and T. Ikeda, "Design of a new crystal based on the interaction of potassium clusters arrayed in zeolite LTA", *Japan Nano 2005*, 2005/2/21.
5. 小平哲也、「ゼオライト中に安定化された高密度ナノ物質の創製とその物性」、日本化学会第85回春季大会、2005/3/28.
6. 小平哲也、「生活に密着したゼオライトをナノサイエンスに利用する ―高集積化ナノマテリアルの創製とその電子状態―」、群嶺テクノセミナー(群馬工業高等専門学校)、2005/10/14

他招待講演1件、国際・国内一般口頭発表34件



#### 紹介記事

1. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信、101号(2005).

#### 特許

1. 小平哲也、井上俊一、特願 2004-151127 「顕微分光装置」(出願日:2004年5月21日)
2. 小平哲也、井上俊一、特願 2005-091137 「一次元配列1, 2, 4, 5-テトラ置換ベンゼンあるいはベンゼン環が2~5個縮環した直線的な形状の多核芳香族炭化水素分子集合体内包ゼオライトおよびその製造方法」(出願日:2005年3月28日)

## 研究課題別評価

1 研究課題名:有機-無機複合ピラー構造の周期配列制御と機能発現

2 研究者氏名:瀬川 浩代

3 研究のねらい:

リソグラフィ技術は近年の微細素子の作製において重要な役割を果たしている。用いる光源に応じて、数十 nm～数 $\mu\text{m}$  オーダーの種々の微細素子を作製することが可能である。これらの方法において、アスペクト比(構造の高さ/構造間隔)が大きくなればなるほど、現像プロセスにおける凝集力が大きくなるため、作製した構造体が不安定になり、倒れることが知られている。本研究では、これらの倒れ現象を積極的に取り入れることによって、光感应性有機-無機複合材料に作製した数百 nm～数 $\mu\text{m}$  オーダーの微細構造のピラー構造体の自己組織化による新しい周期構造体の形成を目指す。特に、凝集力などのパラメータの検討により、これらの構造作製時に起こる自己組織化に関与する因子を明らかにし、中・長距離的な周期性を有する構造体を創製し、さらにそれらの光学特性に注目して新規フォトニックデバイスとしての可能性を探る。

4 研究成果:

4.1 材料の選択

光微細加工を行うためには、光感应性を有する材料を作製することが重要である。これまでの研究により、C=C 結合を有する Si アルコキシドとメタクリル酸が配位した Zr アルコキシドから作られる  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  系複合材料は紫外線によって微細加工できることがわかっている。この材料中にはあらかじめ光重合開始剤が添加されており、紫外線を露光することによってラジカルを発生し、材料中の C=C 結合が重合することによって露光部のアルコールへの溶解度が低下することから、光微細加工が可能となる。膜の柔軟性も非常に高いため、非常に厚い膜(10 $\mu\text{m}$  以上)を簡単に形成することが可能である。このため、比較的大きなサイズのピラーの作製が可能であることから、紫外線を用いてピラーを作製する際の材料として用いた。

一方、作製した構造をフォトニック結晶への応用することを鑑みると材料の屈折率が高いことが重要となってくる。このような観点から、無機成分に高屈折率の  $\text{TiO}_2$  を含む有機-無機複合材料を対象にして材料の探索を行った。原料として用いる Ti アルコキシドは非常に反応性が高いことが知られており、 $\beta$ -ジケトンと反応しキレート環を形成する。形成したキレート環は紫外～可視域に  $\pi\text{-}\pi^*$  遷移に帰属される吸収をし、このキレート環の吸収に対応する光を露光することによって容易に励起し、キレート環が開裂後、この構造変化によって露光部はアルコールへの溶解度が低下し、現像によって未露光部を除去することによって微細構造を作製することが可能となる。本研究では、 $\beta$ -ジケトンとして、Dibenzoylmethane (DBM) 及び 2-(methacryloyloxy) ethyl acetoacetate(MEAcAc)の二種類を用いた。

4.2 レーザー干渉法による周期構造体の作製とその周期制御

4.2.1 DBM を用いた  $\text{TiO}_2$  系複合材料による周期構造体の作製[8]

DBM と  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  及びメタクリル酸を原料に用い作製した場合には、屈折率 1.72 となる膜を作製することに成功した。作製した膜を多光束レーザー干渉法によって露光した。Ti:サファイアレーザー(波長:800 nm、パルス幅:150 fs、繰り返し周波数:1 kHz)からのフェムト秒パルスを用いて回折光学素子(G1023A MEMS Optical Inc.)によって数本のビームに分光した後、対角の位置にある4本のビームを選択し、膜表面に集光した。対角する4光束を干渉した場合には正方格子状の光強度分布を有することが知られている。露光したビームのトータルエネルギーを20-160  $\mu\text{J}$  とした。露光後の膜を2-ethoxyethanolに浸し、未露光部を除去した。

60 $\mu\text{J}$  の露光エネルギーで作製した周期構造体は高さ0.3 $\mu\text{m}$  の円柱(ドット)が1.3 $\mu\text{m}$  間隔に正方格子に並んだドット状のアレイとなっていることがわかる。また、露光時間が長くなるほど得られるドットの径が大きくなり、60分間の露光では直径が0.96  $\mu\text{m}$  となった。露光時間の増加によって

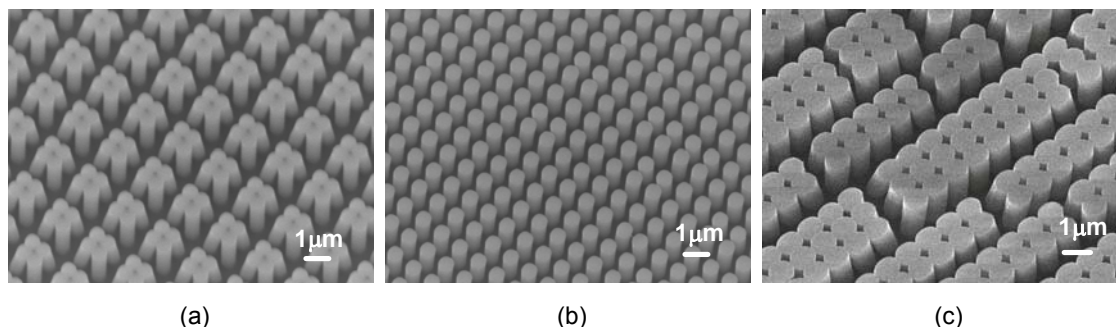


図 1 異なる露光時間によって作製した構造体の SEM 像(露光エネルギー:30μJ)  
(a)100 秒, (b)140 秒, (c)300 秒間露光

キレート環の分解反応が進行しているためであると考えられる。この材料の屈折率を測定したところ、焼結温度の増加に伴って屈折率が上昇し、700°C の焼結で屈折率 2.51 となった。

#### 4.2.2 MEAcAc を用いた周期構造体の作製とその周期制御

レーザー光を干渉し膜表面で集光した場合には、数百 nm 程度の微細加工を行うことが可能である。光感应性有機-無機複合材料をゾル-ゲル法で合成し、レーザー干渉法を用いることによって、ピラーが約 1μm 周期の正方格子に配列した二次元周期構造体の作製を試みた。作製した構造体の電子顕微鏡像の一例として露光時間を変えて作製したものを図 1 に示す。図 1(b) は露光した干渉光の強度分布を反映しておりピラーが正方格子に配列している。また、図 1(a) ではピラー 4 本ずつが寄り集まり、錐形構造を形成し、新しい周期を有する周期構造体となっている。また、図 1(c) では、ピラーが太いために、隣接するピラーがくっついてしまい周期性を失ってしまっている。このように露光時間を変えることによって、異なる構造体を得られた。また、このほかにも露光エネルギーや、膜厚を変化させることによって、錐形構造体が形成され周期の異なる周期構造体が形成できることを明らかにした。

これまで露光条件や膜厚を変えて周期構造体の作製を行ってきた。倒れ現象を力学的に理解する場合には、構造因子を用いた評価が重要であると考えられる。そこで、まずは露光エネルギーとピラーの太さの対応関係の検討を行ったところ、露光エネルギーの増加に伴ってピラー直径が増加する傾向が確認された。これは重合反応が露光エネルギーの増加に伴って進行し、より広い範囲において光重合が起こっていることを表している。

露光エネルギーとピラー直径に密接な関係があることから、種々の条件で作製したピラーの直径と得られた構造体の形状の対応関係を検討した。得られた周期構造体中の立っている 1 本のピラーと 4 本ずつ(2×2)、9 本ずつ(3×3)集まって錐形構造となっているピラーの本数の割合をピラー直径に対してプロットした。図 2 には一例として、高さ 1.4μm のピラーからなる構造体の場合の結果を示した。図 2 では、倒れ構造が形成されなくなる臨界直径が 0.75μm 程度であることが分かる。またこれらの系では臨界直径より少しピラーが細かい場合に 4 本のピラーによる 2×2 の錐形構造が、さらに少し細かい場合に 9 本のピラーによる 3×3 の錐形構造が形成されることが分かった。図よりピラーが倒れにくい直径(約 0.75μm)よりピラー直径が太い場合に 4 本のピラーからなる倒れ構造が形成されることが分かった。グラフには示していないが、ピラー直径が細くなるほど、集まるピラーの本数は増加し、ピラーの直径が大きくなりす

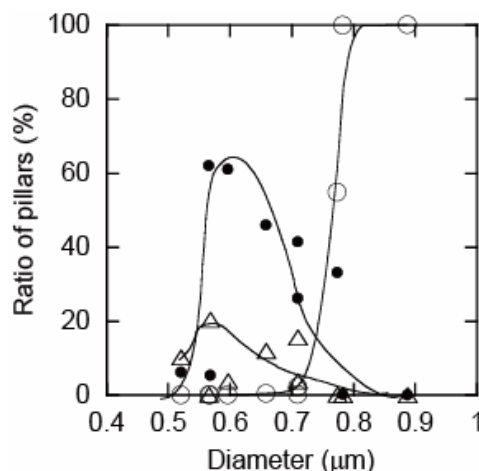


図 2 ピラー直径と構造体中のピラーの本数の割合の関係; ○1本、●4 本ずつ集まっているもの、△9 本ずつ集まっているもの

ぎた場合にも隣接するピラーがくっつき集まるピラーの本数が増加した。これらの結果はピラーが倒れない条件(臨界直径)より少し細いあるいは少し太い場合に倒れ現象が起こることを示唆しているといえる。これらの系ではピラー中心間の距離は約  $1\mu\text{m}$  に固定されており、ピラーの直径が太くなるにつれて、ピラー間隔が狭くなり、乾燥時にピラーが復元しようとする力が強いために倒れない構造が作られるものと考えられる。また、ピラーの高さが高くなった場合にはピラーが倒れる臨界直径が大きくなり、4本や9本からなる錐形構造ができやすいピラー直径が大きくなる傾向も確認された。

また、干渉させるレーザー光線を3本に変えると楕円柱の光強度分布となる。ピラーの形状を変えることによって毛管力の働き方に変化が生じるかどうかの検討を行った。露光条件を検討することによって楕円柱からなる二次元周期構造体の作製に成功した。また、露光エネルギーを小さくすることによって部分的に集まった構造ができた。倒れる場合には短径方向に寄り集まりやすいことが分かった。

このようにレーザー干渉法で作製したピラー構造に関して、乾燥時にピラーに働く毛管力と復元力を考慮することでどのような場合に倒れ現象が起こり、錐形構造体を形成するのかを明らかにすることができた。

#### 4.2 紫外線露光による周期構造体の作製と倒れ現象の解明

レーザー干渉露光によって作製されるピラーは小さく、倒れ現象においてもっとも重要であると考えられる乾燥過程を詳細に観察することは非常に難しい。そこで、詳細に観察過程を *in situ* 観察するために直径  $5\mu\text{m}$  のピラーが  $20 \times 20$  本正方格子配列した構造体を作製して倒れ現象の検討を行った。レーザー干渉法で作製した構造の約8倍程度の大きさとなっている。

ピラー間の距離を変えて作製したところ、ピラー間の距離が離れるとピラーは倒れにくくなることが分かった。ピラーが倒れなくなる臨界距離は高さが  $8\mu\text{m}$  のとき  $6\mu\text{m}$ 、高さ  $12\mu\text{m}$  のときは  $9\mu\text{m}$  となった。また、ピラー間の距離が臨界距離より少し短いときに4本の倒れ構造が形成された。レーザー干渉法の結果と同様にマスク露光で作製した場合にも錐形ピラーが形成されることからマスク露光で作製した構造を用いてレーザー干渉法で起こる倒れ現象を理解することが可能であることが確認された。

紫外線露光によって作製した構造に関して乾燥過程の観察を行った。乾燥はピラー構造の外側から進行していき、正方格子の  $x, y$  のどちらかの一方方向に沿って乾燥が起こった。一方方向の程度進んだところで、それに垂直な方向に乾燥が進んでいった。このようにピラーが正方格子状に並んでいる場合、ピラーが配列した辺に沿ってほぼ同時に乾燥が進んでいく。このため毛管力を制御して錐形周期構造体を形成するためには、乾燥開始点が一点になるようにすればいいものと考えられた。さらに詳細に検討するために、ピラー数本に注目して、乾燥時の様子を観察した。大きく分けて二種類の乾燥の仕方あった。

- ① 溶媒が上から乾燥していき、ピラーは乾燥過程でほとんど動かない
- ② 溶媒の乾燥がはじまると、溶媒は一旦数本のピラーの間に保持される。→溶媒の保持による毛管力によって寄り集まったピラーが元の位置に戻るかそのまま倒れる(図3参照)

②のようにピラーが乾燥後に元の位置に戻るか戻らないかを決定する因子が何であるのかについては *in situ* 観察からはよく分からなかった。しかしながら乾燥過程の観察からピラーの復元力を小さくすることによ

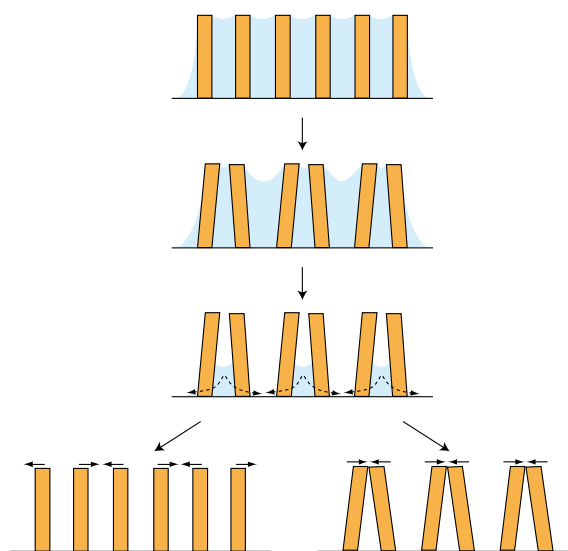


図3 乾燥過程における現象

って、溶媒乾燥時に寄り集まった構造がそのまま反映され、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  などの錐形構造が周期的に配列した錐形周期構造体をより簡単に形成できるものと思われた。このためにはピラーの太さや高さなどの構造因子及びそのヤング率をコントロールすることが重要であると考えられる。

紫外線露光の結果よりレーザー干渉法で作製される場合にも乾燥過程において同様の倒れ現象が起こっているものと見なすことができる。このような観点から考えると、乾燥開始点を決めること及びピラーの構造因子及びヤング率を制御することで錐形構造の周期配列を制御できるといえる。

#### 4.3 回折像の測定

レーザー干渉法で作製した錐形周期構造体の光学特性の一つとして、回折像の測定を行った。ピラーが倒れていない 2D 構造、4 本のピラーが集まった錐形周期構造、9 本のピラーが集まった錐形周期構造の三種類に関しての回折像の測定を行った。集まるピラーの本数が  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 9$  本と増加するにつれて、形成される構造の周期は  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  倍と増加することに対応して回折像が  $1 \rightarrow 1/2 \rightarrow 1/3$  の位置に現れることを観察した。これにより錐形周期構造体を形成することによって異なる回折パターンを有する回折光学素子として利用できる可能性を示すことができた。

#### 5 自己評価:

レーザー干渉法はフォトニック結晶の作製として用いられる手法であり、フォトニック結晶の作製過程において得られた錐形周期構造が元になってこの研究を開始した。研究期間においては、当初目標としていた新機能性の発現には至らなかったものの、倒れ現象を引き起こす原動力になるものが毛管力であることをいくつかの実験から明らかにすることができた。数百 nm～数  $\mu\text{m}$  のサイズのピラーについてピラーの太さや高さ、ピラー間の距離や溶媒の種類を変えることによって起こる毛管力の変化に応じてピラーは倒れ、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  にピラーが配列した錐形構造体を形成することを示すことができた。この点においては、倒れ現象のメカニズムを明らかにするという目標を達成できたと思う。また、この結果は毛管力を制御することができれば任意の場所のピラーを倒すことができることを示唆しており、今後積極的に欠陥を導入した構造体の形成が可能となるものと考えられる。また、均一な錐形周期構造体を形成するためには、乾燥時における不均一さをなくすために、一点から乾燥を開始すればいいことが明らかになった。ただしその技術は確立されておらず、乾燥開始点の制御方法を確立する必要があると考えている。

また、作製した錐形周期構造体を利用した機能性材料の作製には至っていないが、現在錐形周期構造体をテンプレートとした発光体アレイの作製を行っているところである。また、これらの構造体を電氣的に可変にすることによって新しい光学素子の作製へと応用することを現在進めているところである。本研究を通じてこれまで注目してこなかった表面の制御という点に新しく目を向けることができたことはさきがけ研究の成果の一つであるといえる。これらの知識を生かして新しい研究の方向性を見いだしていきたい。

#### 6 研究総括の見解:

光感応性ゾルゲル膜から多孔束レーザー干渉法を使ってフォトニック結晶を作製する過程で見出した、ピラーの倒れ現象による錐形周期構造生成のメカニズムを解明し、それをもとに中・長距離的な周期性を有する構造体を作成し、新規フォトニック材料の創製につなげようという興味深い研究であった。研究期間内に実施場所を3度移動するという障害もあったが、ピラーの形状やピラー間の距離、溶媒の種類を変える実験から、倒れ現象を引き起こす原動力が溶媒乾燥時にピラー間に働く毛管力であることを明らかにして、 $2 \times 2$  や  $3 \times 3$  にピラーが配列した錐形構造体の形成に成功したことは評価できるが、周期構造の生成を支配する乾燥プロセスの制御方法がまだ確立されていないために、当初の目標である錐形周期構造体を利用した機能性材料の作製には至っていないのは残念である。今後、材料のトポロジー制御に欠かせない諸因子を実験的・理論的に検討することで、サブマイクロ領域における任意サイズの均一周期構造を作成する手法として確立することを期待している。

## 7 主な論文等:

### 論文(6 件)

1. H. Segawa, S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, and H. Misawa, "Top-Gathering Pillar Array of Hybrid Organic-Inorganic Material by Means of Self-organization", *Appl. Phys. A.*, in press.
2. H. Segawa, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, "Top-Gathering Periodic Array Derived from the Self-Organization of Inorganic-Organic Hybrid Pillars", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114** (2006) 120-124.
3. H. Segawa, J. Tabuchi, K. Yoshida, T. Kondo, S. Matsuo and H. Misawa, "Periodic Structures of Organic-Titania Hybrid Materials Recorded by Multi-Beam Laser Interference Technique", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **32** (2004) 287-291.
4. Y. Arai, H. Segawa and Y. Yoshida, "Synthesis of Nano Silica Particles for Polishing Prepared by Sol-Gel Method", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, **32** (2004) 79-83.
5. H. Segawa, S. Matsuo, H. Misawa, "Fabrication of fine-pitch TiO<sub>2</sub>-organic hybrid dot arrays using multi-photon absorption of femtosecond pulses", *Appl. Phys. A.*, **79** (2004) 407-409.
6. H. Segawa, K. Tateishi, Y. Arai, K. Yoshida, "Patterning of hybrid titania film using photopolymerization", *Thin Solid Films*, **466** (2004) 48-53.

### 解説(1 件)

1. 三澤弘明、瀬川浩代「フェムト秒レーザーを用いた材料の微細加工」*New Glass*, **19** (2004) 27-34.

### 特許(1 件)

1. フォトニック結晶及びその製造方法、特願 2003-50614、出願日平成 15 年 2 月 27 日、発明者:瀬川浩代、出願人:科学技術振興事業団

### 招待・依頼講演(3 件)

1. 瀬川浩代、「レーザー干渉法を用いた有機-無機ハイブリッド周期構造体の作製」、第 65 回 レーザ加工学会講演論文集、123-129,(2005)(2005/12/5,6)
2. 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料のレーザー微細加工」、平成17年度多元技術融合光プロセス第 3 回研究会 2005/11/16
3. 瀬川浩代、「有機-無機ハイブリッド材料の光微細加工」、第 3 回ハイブリッド材料研究会 (2004).

### 取材等

1. Japan Nanonet Bulletin 34 号(2003/9/13)
2. 工業材料 **52** (2004) 1-4.

## 研究課題別評価

1 研究課題名： 半導体超格子構造の創出と光機能性発現

2 研究者氏名： 竹岡裕子

3 研究のねらい：

光を光で制御する全光学素子は、これからの情報社会に不可欠である。これを達成するためには、室温において大きな三次の非線形感受率をもち、非線形効果の応答が速い、優れた非線形材料を探ることがポイントとなる。具体的には、室温における非線形感受率 $|\chi^{(3)}| \geq 10^{-8}$  esu、応答速度 $T_1 \leq 10$  psが必要であると言われている。一般に無機半導体中で形成されるワニエ励起子は大きな Bohr 半径に起因する $|\chi^{(3)}| \geq 10^{-3}$  esu 程度の大きな三次非線形性を示すが、応答速度は ns オーダーと非常に遅い。一方、有機電子材料中で形成されるフレネル励起子は非常に大きい振動子強度を有し、応答速度は ps オーダーで非常に速いのにに対し、 $|\chi^{(3)}|$ は $10^{-12} \sim 10^{-10}$  esuと目標にはまだ改善が必要である。本研究では、上記を踏まえ、光学非線形性の高い有機物質、無機物質を複合化することによって、有機、または無機系材料単独では実現しえない優れた光学材料を創製することを目的とした。特に、図 1 に示すような有機・無機ペロブスカイト型化合物 $(\text{RNH}_3)_2\text{PbX}_4$ (R: アルキル基、X: ハロゲン)、及び金ナノ粒子複合材料をモデル物質として、新たな有機・無機複合材料を得ることを目的とした。

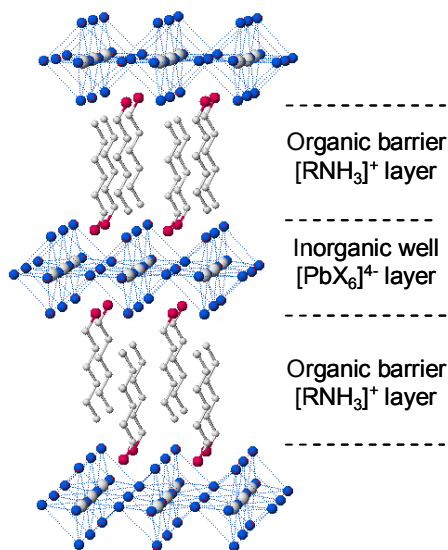


Figure 1. Schematic structure of organic-inorganic layered perovskites.

4 研究成果：

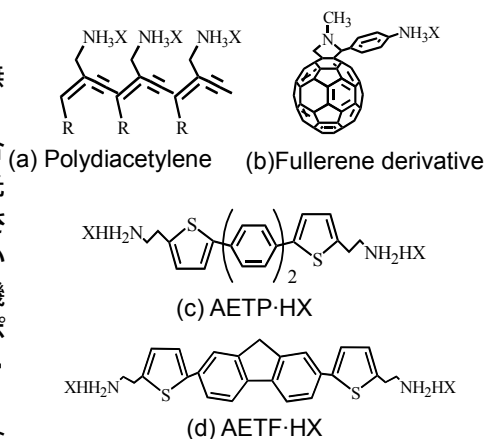
本研究では、有機-無機ハイブリッド化合物中の有機-無機物質間の相互作用を種々コントロールするため、以下の3つの点に着目した。それぞれの成果について、詳細を示す。

4-1. 有機-無機半導体超格子への $\pi$ 共役系の導入

(1) 層状ペロブスカイト化合物への共役系の導入

有機・無機ペロブスカイト型化合物の特徴は、有機層と無機層の組み合わせを種々変えることが可能である点である。有機物で挟まれて2次元量子井戸を形成する無機有機複合物質に、励起状態が共鳴する有機物質を導入することで、光励起したときに無機層と有機物の励起状態の結合が誘発され、現存する非線形物質に比べて、非線形性が桁違いに大きい非線形物質の実現が期待される。本研究では、有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層にフレネル性の1次元ポリマー、あるいは機能性分子を導入することによって、有機・無機半導体超格子の構築を行った。

有機・無機層状ペロブスカイト化合物に、式1に示すような種々の機能性分子を導入し、新規半導体超格子の構築を試みた。以下にそれぞれの系について得られた結果をまとめる。



Scheme 1. Chemical structure of  $\pi$ -conjugated organic amines.

### A. ポリジアセチレンの導入

層状ペロブスカイト型化合物中の有機アミンは、無機層とのイオン性水素結合、及び有機層間の van der Waals 力によって規則正しく配列している。それゆえ、有機層に不飽和結合を導入し、放射線重合することによって、構造規制した状態で重合が可能であると考えられる。本研究では、ジアセチレン結合を有する有機・無機ペロブスカイト型化合物  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$  のスピコート膜を作製し、 $\gamma$ 線( $\text{Co}^{60}$ )を照射することにより固相重合を行い、ヘテロ超格子構造の構築を試みた。重合性はジアセチレンアミン鎖長、及びスペーサー長により異なり、長鎖化合物では  $\gamma$ 線照射後、薄膜の赤色化が見られ、固相重合性が確認された。また、X線回折測定の結果、重合前の層状ペロブスカイト型構造に基づく規則正しい回折パターンが照射後も保持されていることが明らかとなった。また、照射後の吸収スペクトルでは、量子井戸構造に基づく 380 nm 付近の励起子吸収とともに、ポリジアセチレンの  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に基づく吸収が 550 nm 付近に生じており、共役長 22 ユニットの  $\pi$ 共役系が有機層中に形成されていることが示された。一般に、層状ペロブスカイト型化合物の薄膜化には、有機アミンとハロゲン化鉛を共通の溶媒に溶解して、基板上に塗布する方法を用いる為、共通溶媒が存在するかどうかは、材料選択の上で非常に大きな要素となる。ポリジアセチレンとハロゲン化鉛は、溶解性が大きく異なる為、ポリマーを直接複合化することが困難であった。今回、前駆体モノマーを用いて、予め層状構造を作製し、 $\gamma$ 線を照射するという方法によって、 $\pi$ 共役系高分子の導入が可能となった。固相重合を行った後も層状構造を保持しており、吸収スペクトルにおいても、量子井戸構造に基づく励起子吸収とともに、ポリジアセチレンの  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に基づく吸収が観察され、 $\pi$ 共役系が有機層中に形成されていることが示された。しかし、ポリジアセチレンの  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移と励起子吸収位置が異なるため、エネルギー相関を確かめることはできなかった。無機半導体層厚、及びハロゲン種を変化させることによって、励起子吸収エネルギーを変化させ、ポリジアセチレンの吸収との Overlap を実現することが必要であると思われる。

### B. フラーレン化合物の導入

式 1(b)に示したフラーレン  $\text{C}_{60}$  のアミン誘導体、N-methyl-2-(aminophenyl)-fulleropyrrolidine (AmPF)を合成し、層状ペロブスカイト化合物中への導入を試みた。フラーレンの凝集性を緩和する為、AmPFと類似の分子長を有するアルキルアンモニウムを添加することにより、明瞭な層構造を有するハイブリッド化合物が得られた。AmPF の導入によって、層状ペロブスカイト化合物の光学特性が大きく変化することがわかった。従来の層状ペロブスカイト化合物では、無機層に閉じ込められた励起子に起因する鋭い吸収、及び発光がそれぞれ 511 nm、517 nm に観察される。これに対して、AmPF を徐々に添加していくと、従来の吸収(511 nm)、発光(517 nm)が減少し、新たに 560 nm に吸収、及び 718 nm に発光が観察された。この 718 nm の発光は、フラーレン  $\text{C}_{60}$  の励起 3 重項状態の発光波長とほぼ一致していることから、フラーレン由来の発光であると考えられる。これらの結果から、 $(\text{AmPF}_x+\text{C}_{12}\text{y})_2\text{PbI}_4$  には 2 種類の励起子閉じ込め領域が存在することが示唆された。また、通常、室温での観察が難しいフラーレンの三重項に基づく発光が室温で観察されたことから、2 つの閉じ込め領域間にエネルギー移動が存在し、フラーレン誘導体 AmPF の導入量の増加により、より高効率なエネルギー移動が起こることが示唆された。

### C. オリゴチオフェン誘導体の導入

式 1 に示したチオフェン/フェニレンコオリゴマー AETP·HX(c)、及びチオフェン/フェニレンコオリゴマー AETF·HX (d) の 2 種類の  $\pi$ 共役系オリゴマーを合成し、有機-無機層状ペロブスカイト型化合物への複合化を試みた。各オリゴマーは、グリニャール反応を用いて、1,2-bis(chlorodimethylsilyl)-ethane をリチオ化し、Ni(0)触媒により、4,4'-dibromobiphenyl、及び 2,7-dibromofluorene とのカップリング反応を行い、ハロゲン化水素酸で処理することにより、合成した。末端にジアミンを有する  $\pi$ 共役系オリゴマーの研究はほとんど報告例がなく、本研究で示した手法により、様々なジアミン末端  $\pi$ 共役系オリゴマー誘導体が合成できることが明らか



かとなった。オリゴマー誘導体を有機層に導入した、層状ペロブスカイト構造は、スピンコート、あるいはキャスト法によって、容易に得ることができた。いずれのオリゴマーから得られた薄膜においても、鋭い励起子吸収を観察することができた。(AETP)PbBr<sub>4</sub>、(AETF)PbI<sub>4</sub> 薄膜では励起子の発光とは異なる特異な発光が得られ、有機層-無機層間における相互作用の存在が示唆された。発光の時間分解の結果、一部の発光はオリゴマーと励起子からオリゴマーへのエネルギー移動によるものであると示唆された。しかし、解明できていない、新たな強い発光の起源は明らかになっておらず、単結晶の作製などを行い、今後の更なる研究が必要である。

#### (2) Self-assembly 法を用いた $\pi$ 共役系高分子-金属ナノ粒子複合膜の作製

より幅広い半導体化合物と  $\pi$  共役系化合物との相互作用を目指し、金ナノ粒子と  $\pi$  共役系ポリマーの複合化を試みた。ナノメートルサイズの金属粒子は、バルクの状態とは異なる興味深い特性を示すため、触媒や磁性体、光機能材料への幅広い応用が期待されている。また、self-assembly(SA)法を用いた多層薄膜中において金属ナノ粒子を作製することにより、薄膜中の粒子濃度や粒径の制御、及び様々な機能性高分子とのナノ複合材料の作製が可能となる。金ナノ粒子のプラズモンのエネルギー位置と共役系ポリマーの光遷移とを一致させることが可能となれば、発光寿命や非線形光学応答に影響を与えられと考えられる。本研究では、 $\pi$  共役系高分子であるポリチオフェン-3-酢酸(PTAA)とポリアリルアミン塩酸塩(PAH)の SA 膜中に金ナノ粒子を作製することを目的とした。親水性基板を PAH、及び PTAA の超純水溶液に交互に 15 分間浸漬することで、SA 膜を作製し、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム二水和物の超純水溶液に 30 時間浸漬した後、還元剤であるジメチルアミン-ボラン水溶液に 2 時間浸漬した。得られた SA 膜の UV-Vis 吸収スペクトルの結果、PTAA の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に起因する 401 nm 付近の吸収と共に、新たに金ナノ粒子の表面プラズモン吸収が 538 nm 付近に観察された。これより  $\pi$  共役系高分子の機能性と金ナノ粒子の特性を併せ持つナノ複合材料の作製が可能であることが分かった。さらに、TEM 測定の結果、粒径 60 nm 程度の金ナノ粒子が均一に分散していることが分かった。今後、 $\pi$  共役系高分子-ナノ粒子間の相互作用について、検討を行っていきたいと考えている。

#### 4-2. 無機半導体層の次元性の制御

有機・無機ペロブスカイト化合物の大きな特徴の一つとして、用いる有機化合物の種類、及び組成比を制御することで、半導体である無機領域の次元性を制御可能である点が挙げられる。有機-無機層間の相互作用を効率よく引き起こす為には、次元性を制限することなく、分子設計をすることが必要と考えられる。しかし、0、1 次元などの低次元系についてのこれまでの報告は非常に限られている。特に、 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体を基本単位とするものは、報告例がないに等しい。一方、 $T < 300^\circ\text{C}$  の低温 Hydrothermal reaction 法は有機カチオン存在下で、無機前駆体から新規構造体を作製する手法として、近年、有用であることが示されている。本研究では、有機アミンに環状アミンのピペラジンをを用い、Hydrothermal reaction 法の適用により、PbBr 系の新規有機・無機 0 次元系化合物の作製に成功した。得られた無色透明の粒状結晶  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PbBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は、四軸 X 線単結晶解析の結果、2 つの臭化鉛  $[\text{PbBr}_6]^{4-}$  八面体が点を共有して点在した 0 次元系構造を形成することが明らかとなった。当該化合物は、室温で非常に安定である上、簡便な操作で得ることができる。今後、この手法を応用して、0、あるいは 1 次元系構造中に、 $\pi$  共役系を導入することにより、有機-無機層間の相互作用を変化させることができると考えられる。

#### 4-3. 薄膜作製法の開発

有機物質の多様性に答え、応用に耐えうる良質な薄膜を作製することを目的として、Intercalation 法を有機-無機層状ペロブスカイト化合物へ応用することに成功した。予め作製した有機アンモニウム薄膜をハロゲン化鉛溶液に浸漬することによって、徐々に有機薄膜中にハロゲン化鉛が浸入し、それに伴って、結晶化が進行し、有機・無機複合体を作製する手法であ

る。ある程度配列構造を有するドデシルジアンモニウムブロマイド( $\text{BrNH}_3\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_3\text{Br}$ )薄膜を臭化鉛溶液に浸漬すると、浸漬時間に伴って、新たに有機-無機層状ペロブスカイト型構造の層間距離に基づく一連のブラッグ反射が観察された。また、表面観察の結果からも、有機アンモニウム薄膜の針状結晶が、ハロゲン化鉛溶液に浸漬後に変化し、球晶状に変化することが確認された。以上より、有機-無機ペロブスカイト型化合物の非常に高い自己組織性のため、Intercalation 手法により、良質な薄膜が簡便に形成できることが明らかとなった。この手法を利用することにより、より幅広い有機配位子を組み合わせることが可能となり、本材料の可能性を広げるものと考えられる。この成果は、Chem.Comm.に発表され、ACS の Heart Cut に取り上げられた。

## 5 自己評価:

本研究では、有機-無機半導体超格子構造を構築することを目的として、有機-無機ペロブスカイト型化合物、及び金ナノ粒子に着目し、半導体化合物と機能性有機配位子との複合化について検討を行った。さきがけ発足直後に、研究室の立ち上げを行う事態となり、進捗が遅れることになり、不本意なスタートとなったが、さきがけの予算によるサポートのおかげで、研究をスムーズに行うことができ、感謝している。本研究では、以下の3つの点に着目し、それぞれ成果を得た。(1)  $\pi$  共役系を有する有機-無機半導体超格子の作製: 有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層にポリジアセチレン、フラーレン、チオフェンオリゴマー等の機能性分子を導入することに成功した。導入する分子により、有機-無機層間のエネルギー移動を制御できることが分かった。また、 $\pi$  共役系高分子と金ナノ粒子の複合化にも成功した。(2) 無機半導体層の次元性の制御: 有機層に用いるアミンの形状を変化させ、水熱法を用いることによって、低次元系量子閉じ込め構造を構築することに成功した。(3) 薄膜作製法の開発: 有機物質の多様性に応え、応用に耐えうる良質な薄膜を作製することを目的として、Intercalation 法という薄膜作製法を開発した。ハイブリッド励起子という、理論的に明らかとなっているが実証できていない、画期的な電子状態を実現すべく、種々の材料開発や材料範囲を広げる為の薄膜作製法の開発を行ってきたが、現段階では、有機-無機間の相互作用の可能性を示したのみであり、実証には到っていない。今後は、材料系を限定することなく、効率よく相互作用を誘発するような系を探していきたいと考えている。更に研究を進め、無機と有機の励起状態の結合が実現すれば、独立に存在する場合には得られない性能が発現し、光デバイスへの応用などへ多大な貢献を与えると期待できる。たとえば、現存する非線形物質に比べて、非線形性が数桁大きい非線形物質の実現が期待される。また、効率良い発光デバイスの実現が期待される。また、材料を層状ペロブスカイト型化合物に限ることなく、種々のナノ材料に展開していくことにより、使用できる波長範囲の拡大も可能であると考えられる。

## 6 研究総括の見解:

有機-無機半導体超格子構造における無機物質と有機物質の電子励起状態を結合させて、それぞれ単独では得られない状態を作り、新しい光学材料の創製につなげることを目指した研究で、精力的な実験によって多くの知見が得られたことは評価できる。目標達成のために不可欠な超格子への  $\pi$  共役系の導入では、有機・無機ペロブスカイト型化合物の有機層に種々の機能性分子を導入を試み、有機-無機層間のエネルギー移動を制御できることを明らかにした。無機半導体層の次元性の制御では、有機層に用いるアミンの形状を変化させ、水熱法を用いると低次元系量子閉じ込め構造が構築できることを見出している。さらに、良質な薄膜を作製するためにインターカレーション法が有用であり、幅広い有機配位子の組み合わせが可能であることを示すなど優れた成果を得ている。時間的な制約もあって、有機-無機間の相互作用の可能性を示すことに留まっており、無機と有機の励起状態を結合できるという実証までには到っていないが、対象物質を今後広げて研究を進めていくことで無機-有機ハイブリッド化合物に新たな展開をもたらすものと期待される。

## 7 主な論文等:

### 論文

K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Structure and optical properties of lead iodide based two-dimensional perovskite compounds containing fluorophenethylamines", *Current Applied Physics*, Vol.4, pp. 599-602 (2004)

Yuko Takeoka, Kaori Sasada, Yuko Nishiwaki, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, "Polymer network fabricated by topochemical polymerization of self-assembly films composed of a diacetylene derivative", *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 2, pp. 156-157 (2005)

Yuko Takeoka, Miyuki Fukasawa, Takashi Matsui, Kentaro Kikuchi, Masahiro Rikukawa and Kohei Sanui, "Intercalated formation of two-dimensional and multi-layered perovskites in organic thin films", *ChemComm*, 378-380 (2005)

K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskite films containing fullerene derivatives", *Colloid and Interfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257-258, pp. 199-202 (2005)

Y. Takeoka, K. Sasada, Y. Nishiwaki, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication of polycondensed multilayer thin films by a self-assembly method", *Colloid and Interfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257-258, pp.485-488 (2005)

Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa and K. Sanui, "Hydrothermal synthesis and structure of zero-dimensional organic-inorganic perovskite", *Chemistry Letters*, Vol. 34, No. 4, pp. 602-603 (2005).

### 受賞

2005年5月 女性科学者に明るい未来をの会「奨励賞」受賞

### 講演

Y. Takeoka, Y. Nishiwaki, M. Rikukawa and K. Sanui, "Fabrication of Polycondensed Multilayer Thin Films by a Self-assembly Method", *The Tenth International Conference on Organized Molecular Films*, 2003年10月

Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui, "Architecture and Morphology of Organic-inorganic Layered Perovskite Compounds", *International Workshop on Quantum Transport in Synthetic Metals & Quantum Functional Semiconductors*, 2003 (QTSM & QFS 2003), 2003年11月

笹田かおり・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"Self-assembly 法を用いた金ナノ粒子の作製"、第53回高分子討論会、2004年9月

依田美保・菊池健太郎・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"オリゴチオフエンを用いた有機-無機ナノ複合材料の構築[IV] $\pi$  共役種の検討"、第54回高分子討論会、2005年9月

菊池健太郎・竹岡裕子・陸川政弘・讚井浩平、"ナノ複合材料へのフラーレン導入の検討"、第54回高分子討論会、2005年9月

## 研究課題評価

1.研究課題名:酸化還元活性金属錯体液晶における動的構造と物性制御

2.研究者氏名:張 浩徹

3.研究のねらい:

「物質の状態変換」は基礎学問領域における重要な研究対象であるばかりでなく、エネルギー変換や電子デバイス等、人類の社会生活においても必要不可欠である。本研究では、①如何に分子内における電子状態の多重度・自由度を増加させるか、また②如何にその状態が空間的に伝播しうる集合系を創出するかという問いに対し「液晶」に着目した。数ある液晶の中でもディスク状分子が示すコラムナー液晶相における分子配向の長距離的秩序は、ディスク状分子のコア間積層相互作用により構築され、コアの電子構造が集合構造に反映される。本研究では、この様なコアに電子的柔軟性を付与しうる「レドックス活性錯体」を導入し液晶場における動的変換を試みた。ジオキソレン錯体は電気化学的及び化学的に誘起される「外圏電子移動 (Outer-sphere Electron Transfer (OET))」によりベンゾキノ(BQ<sup>0</sup>)/セミキノネート(SQ<sup>-</sup>)/カテコラート(Cat<sup>2-</sup>)型を取りうる。更に、OET 能に加え金属-配位子軌道のエネルギー的接近により、熱、光、圧力により金属-配位子間に「内圏電子移動 (Inner-sphere Electron Transfer (IET))」が誘起され([*low spin*-Co<sup>III</sup>(SQ)(Cat)(L)] ⇌ [*high spin*-Co<sup>III</sup>(SQ)<sub>2</sub>(L)])、スピン状態、光吸収の変化を伴う双安定性を示し分子内電子構造に高い自由度を有する。本研究では、ジオキソレン錯体を基本骨格としたディスコチック型金属錯体液晶を形成し、液晶が示す構造柔軟性に加え、構成分子モジュールの電子構造柔軟性を連動させた新規化合物群の創成を目的とした。IET 及び OET 能に基づいた柔軟な分子の電子状態と「固体、液晶、液体」という異なる構造的自由度、秩序を有する集積構造が強くカップルした新しい物性・機能探索プラットフォームを指向した。

4.研究成果:

4-1.分子内電子移動に同期した巨視的状态の可逆的変換

本研究では原子価互変異性平衡 (VT)移動に伴う巨視的状态の変換を誘起すべく、2 本の長鎖を分子内に有する結晶性 VT 錯体、[Co(Cr<sub>n</sub>bpy)(3,5-DTBQ<sub>2</sub>)] (CoCr<sub>n</sub>bpy; Cr<sub>n</sub>bpy = 4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridyl (3,5-DTBQ = 3,5-di-*t*-butylsemi quinonate or catecholate; *n* = 0, 1, 5, 9, 13))を合成した。磁化率の温度依存性及び原子価間電荷移動吸収帯(IVCT)の加熱による消失からすべての錯体が *ls*-[Co<sup>III</sup>] → *hs*-[Co<sup>III</sup>]への VT 平衡を示す。興味深いことに、CoC13bpy においては、384 K に磁化率に不連続的な変化が観測されると同時に、DSC 曲線には同温度において吸熱(DH = 11.7 kcal/mol)が観測された。XRD の温度依存性により、オリジナル結晶相(K1)がより長い長周期秩序を有する K2 相へと相転移することが明らかとなった。このような結晶-結晶相転移は CoC9bpy においても 417 K (DH = 15.1 kcal/mol)に観測されるが、鎖長の短い CoC0bpy, CoC1bpy, CoC5bpy においては全く観測されず一定結晶相を保つ。以上の結果は、CoC9bpy 及び CoC13bpy においては長いアルキル長鎖の配向多様性により、異なるパッキングへの変化が急激な部分的な VT 変換と同期的に引き起こされ、IET と結晶格子の結合が初めて示された(Dalton Trans. 表紙に採用)。

本研究では構造のさらなる柔軟化を指向し、分子内に 4 本の長鎖を有する、 $[\text{Co}(\text{CrOpy})_2(3,6\text{-DTBQ})_2]$  ( $\text{CrOpy} = 3,5\text{-dialkoxy-pyridine}$ ;  $3,6\text{-DTB} = 3,6\text{-di-}t\text{-butylsemi quinonate or catecholate}$ ;  $n = 9, 12, 17$ ) (**CoCrpy**)を合成した。得られた紫色  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ 結晶は 5–360 K の温度範囲で  $S = 1/2$  に相当する温度に依存しない磁化率を示す一方、加熱により 380 K 付近で急激に  $S = 3/2$  ( $hs\text{-Co}^{\text{II}} + 1/2 (\text{SQ}^-) \times 2$ ) に相当する値に上昇する。またこの温度において IVCT 吸収帯は完全に消滅する。これは IET による  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}] \rightarrow hs\text{-[Co}^{\text{II}}]$ への VT 移動とそれに伴う配位子電荷の均一化を示す。興味深いことに、この温度においてすべての錯体の結晶性 XRD パターンは完全に消滅し、流動性を有する緑色等方性液体への固液相転移が確認された。緑色  $hs\text{-[Co}^{\text{II}}]$ 液体相は、続く冷却過程にヒステリシスを伴いながら球晶状に固化する。以上の結果は、1) 分子内というマイクロな領域で生じる「一電子移動」過程と、巨視的な状態変換の同期発現を示すとともに、2) 分子に帰属される物性に加え、状態の差異に基づく異方性や秩序性等の双安定性の同期変換を示す。更に、3) 固液転移の性格を利用した分子双安定性の速度論的制御を可能にし、これまでの分子双安定性系にはない新規な局面を有する。

前述の同期性の機構に興味を持たれる。 $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ の結晶構造は、混合原子価配位子( $\text{SQ}^-$ ,  $\text{Cat}^{2+}$ )を有する極性  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ が配列した二次元シート構造及び相互貫通したアルコキシ鎖層の交互積層により組み上がっている。これは、混合原子価配位子由来の極性 VT コアと非極性アルコキシ鎖の有効な相分離を反映し、 $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ 型が結晶相においてのみ存在しうることを示す。これは  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ においては、分子内に混合原子価状態に起因する電気双極子が存在するのに対し、 $hs\text{-[Co}^{\text{II}}]$ 型においては存在しないためである。即ち、スピנקロスオーバー錯体と異なり、VT 変換に伴い分子内の極性が大きく変化していることが結晶の安定性と同期性に強く起因している。この様な VT 変換を伴う同期的固液転移の特異性は、Evans 法により測定したトルエン溶液中における磁化率変化からも示される。**CoC12Opy**の溶液内磁化率は緩やかな VT 平衡移動を示し、鎖長に依存しない VT 平衡を示す。溶液モデルによる解析より  $DH_{VT1} = 46.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  及び  $DS_{VT1} = 154 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、平衡温度( $T_{c1}$ ) = 302 K が得られる。また過冷却液体状態が示す温度依存性の同様の解析より、 $DH_{VT2} = 43.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  及び  $DS_{VT2} = 137 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、平衡温度( $T_{c2}$ ) = 316 K が得られる。重要なことは、この  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ 共に同期変換が生じる  $T_m$ よりも低温側であり、結晶状態においては  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ から  $hs\text{-[Co}^{\text{II}}]$ への VT 移動が抑制されていることを示す。また  $DH_m - DH_{VT1or2}$ ,  $DS_m - DS_{VT1or2}$ より得られる VT 平衡の寄与を差し引いた  $l_s\text{-[Co}^{\text{II}}]$ 結晶の仮想的融解温度は、445 (溶液) 及び 408 K (過冷却液体) と見積もられ、VT 発現により融点が低下していることを示す。言わば、順(逆)電子移動による結晶融解(結晶化)の「引き込み」を示す。即ち、全系(マイクロ分子電子状態+マクロ相状態)は、互いが持つ熱力学的因子により独立に振る舞うのではなく、マイクロ分子電子状態はマクロ相状態の安定性に引きずられつつ、マクロ相状態の不安定限界温度を引き下げ、それと同期的に高温側の安定相へと変換される。これは、電子移動に伴いマクロ相を変換しうることを明確に示すとともに、またその逆も真であることを示唆する。

#### 4-2. レドックス活性金属錯体液晶の創成と電気化学的レドックスの直接誘起

本研究では、1) レドックス活性配位子(R-CatH<sub>n</sub>)、2) 金属イオン(M)、及び3) 含長鎖補助配位子(L)に着目し 35 種の新規錯体群を合成した。得られた錯体はすべて、配位子上における酸化に基づき良好な(多)電子ドナーとして働く。I 群に分類される錯体においてはアルキル鎖の導入により、複数の錯体において結晶–結晶相転移が観測され、集積構造の多様化が図られた。しかしより広い  $\pi$  平面を有する

HHT 錯体においては、核数の増加に伴い積層構造の強化による溶解度と構造柔軟性の低下が明確に現れた。一方、アルキル鎖数を増加したⅢ群において Cat 面は PdC<sub>ren</sub> 部位の立体障害により積層構造の形成は見られず液晶相は発現しない。

液晶相発現のためには、中心剛直コアによる集積構造と部分融解状態にある長鎖部位の共存が条件となる。Ⅰ群において欠如している部分融解状態、Ⅱ、Ⅲ群において欠如しているコアの積層構造は、補助配位子に分岐鎖を導入した C8,10bpy を用いることで共存することが可能である。得られた新規液晶錯体群, [Pt(R-Cat)(C8,10bpy)] (R = Cat<sup>2-</sup> (31), Dh<sup>2-</sup> (32), ClCat<sup>2-</sup> (33), MeCat<sup>2-</sup> (34), Es<sup>2-</sup> (35;非液晶)) は室温において高粘度を有し、各透明点において IL へと転移後、冷却により C6 対称性を有するデンドリックテクスチャを示す。XRD は低角領域に長距離秩序を示す鋭い回折と共に、20° 付近のハローが現れ、その指数付けよりヘキサゴナルカラムナー相(Col<sub>h</sub>)に属する室温液晶であることが明らかとなった。カラム間距離及び分子サイズより、31-34 のカラム構造は、錯体Ⅰ群において見られた交互に配向した錯体分子の積層構造により組あげられる。これを反映するように、XRD に共通して 26° 付近に面間隔約 3.4 Å の回折が現れ、平面コア部位の積層を示し、カラム内に秩序を有するヘキサゴナルカラムナーオーダー相(Col<sub>h</sub>)を与える。1-6 の結晶構造との整合性より、最も極性の低い 32 において二量化は起きない一方、極性の高い 35 においては二量化が促進される結果カラムは形成されず非液晶となると理解される。ことから分子内の双極子の設計により液晶相の安定性を制御しうることを示す。

前述の錯体液晶はⅠ-Ⅲ群に酷似した電子ドナー能を示すが、これらはさらに1)室温液晶、2)Col<sub>h</sub>相に由来する高い粘性、及び3)非極性有機溶媒に可溶、4)CH<sub>3</sub>CN,DMSO,水に不溶という特徴を有する。IET によるレドックス状態の変換並びにそれに伴うマクロ状態の変換を誘起するためには、「液晶状態における直接的な電気化学特性」を測定する必要がある。上述の特徴は溶液中における電気化学特性評価に加え、液晶相の直接的なレドックス応答の追跡を可能にした。溶液中においては、Cat の酸化に由来する一対の酸化還元波が観測される。一方、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液の ITO 電極上(WE)へとキャストリングすることにより液晶性(Col<sub>h</sub>)薄膜得た。Col<sub>h</sub> 相は WE に固定されているため、レドックス過程には電解質由来の ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオンの固定相への出入りを伴う(eq. (1))。[Pt(Cat)(C8C10bpy)] (Col<sub>h</sub>) ⇌ [Pt(SQ)(C8C10bpy)]<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (X) + e<sup>-</sup> eq. (1)

以上の結果は、サーモトロピック液晶相におけるレドックス変換を可能にすることを示した初の例であり、レドックス過程により電子構造の変換や構造相転移、また対アニオン種の挿入による構造変形や反応場としての利用も期待される。最後に、このような OET を有する金属錯体の物理的電荷注入の可能性に興味を持たれるが、本研究ではレドックス活性錯体、Ni<sup>II</sup>(*o*-diiminosemi quinonate)<sub>2</sub> の薄膜形成並びに p 型電界効果トランジスタ能の発現に世界に先駆け成功し、レドックス活性錯体への物理的電荷注入と電荷輸送の実行性を示した。以上の結果からも得られた Col<sub>h</sub> 相の電場、磁場、光照射に加え電界効果型の相変換が期待される。

本研究では、柔軟構造を有する錯体集積体にレドックス活性コアを導入することで、ET とマクロ相が絡む動的性質を模索し物質探索を行った。まず、IET 系において、IET と結晶融解の同期性を見いだせたことは特筆するに値する。この結果は、分子内 IET とマクロ相の強い結合を示しており、外場印可によるマイクロ電子状態とマクロ相の直接的及び間接的変換を可能にすることを示す。更に、構造化学パラメーターや外場パラメーターの制御により、マイクロ及びマクロ状態間の相互依存関係の強弱を制御することも期待され、非熱的な巨視的相転移や非熱的な分子物性変換を実現しうる。次に、配向制御を中心に行われてきた液晶材料に対し、「電子系」を制御可能な液晶性物質群を提供できたことは大きな収

穫である。液晶が本来示す構造柔軟性、外場応答性に加え、電子構造柔軟性を有する液晶群は、電子系と構造の強い結合により、電子が活躍しうる新しい場を提供できると確信する。本研究により得られた液晶性錯体群が有するレドックス能を利用することで、OET 機構に基づいた分子トランジスタや太陽電池等のエネルギー材料、レドックス触媒やセンサー等への応用が期待される。これは金属と配位子の相互作用に立脚した IET, OET コアと構造柔軟部位の競演により達成できる物性であり、なぜ金属錯体なのか？という問いに対しても一定の説得力を示せたと考えている。

#### 5.自己評価:

本さがけ研究において、レドックス活性金属錯体液晶の合成とその構造、物性の動的変換を目的とし研究を進めてきた。液晶の安定化に予想以上の時間と労力を費やしたものの、内圏、外圏電子移動能を有する 40 を超える新分子を創成することができた。その過程に、長鎖の導入による構造柔軟性の付与により、「電子移動と同期した固液相転移」や、「レドックス活性金属錯体液晶」、「液晶状態における電気化学特性」という新物質、新物性、新機能を見いだすに至った。これまで溶液中及び固相においてのみ研究されてきたレドックス活性金属錯体に液体場、液晶場を与えうる分子を合成できた事は今後の錯体化学分野のみならず、液晶科学、電気化学、分子エレクトロニクスやレオロジーの分野に渡る幅広い研究対象を与えると確信する。今後は、IET 系における液晶相の発現及び磁場、電場、光による「電子移動+マクロ相転移の非熱的変換」にチャレンジしたい。これにより分子メモリや多彩な協同現象の発見が期待される。また本研究により得られたレドックス活性金属錯体液晶は空気中で安定な室温液晶であり、液晶発現温度は 300°C を超える非常に優れた液晶特性を示す。今後は、レドックス能という既知の液晶群に見られない電子構造柔軟性を基盤に、基礎的な電気化学的現象をはじめ、電気化学応答と構造変換の連動性を利用したセンサー、メモリ、触媒等への応用展開を進める予定である。

#### 6.研究総括の見解:

新規な特性を示す液晶の創製をめざして、レドックス活性金属錯体液晶を合成し、その構造や物性の動的変化を明らかにしようとする研究であって、化学的に誘起される外圏電子移動能、あるいは熱・光・圧力による金属—配位子間の内圏電子移動能を有する 40 を超える新分子を精力的な実験と考察によって創出したことは注目される。とりわけ、液晶に構造柔軟性を付与するために導入した長鎖の役割を含めて結晶—結晶相転移という現象について構造や安定性を速度論および熱力学をもとに解明したことは高く評価できる。また、得られたレドックス活性金属錯体液晶は空気中で安定で、液晶発現温度が 300°C を超える優れた液晶特性を示すことから注目されている。サーモトロピック液晶相でレドックス変換が起こるといふ新事実は、構造柔軟性と外場応答性を持つ液晶を電子の反応場として利用できる可能性を示唆しており、液晶分野のみならず、電気化学、分子エレクトロニクスなどの分野にも影響を与えるものと期待される。

#### 7.主な論文等:

##### 論文

1. D. Kiriya, H.-C. Chang, A. Kamata, S. Kitagawa *Dalton Trans.* **2006**, in press (*Front Cover*).

2. S.-i. Noro, H.-C. Chang, T. Takenobu, Y. Murayama, T. Kanbara, T. Aoyama, T. Sassa, T. Wada, D. Tanaka, S. Kitagawa, Y. Iwasa, T. Akutagawa and T. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10012–10013.
3. H.-C. Chang, N. Nishida, S. Kitagawa *Chem. Lett.* **2005**, 402–403.
4. H.-C. Chang, D. Kiriya, and S. Kitagawa **2005**, submitted for publication.
5. H.-C. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, T. Ohmori, T. Yamauchi, H. Furukawa, D. Kiriya, N. Nishi, S. Kitagawa **2005**, submitted for publication.
6. H.-C. Chang, K. Mochizuki, S. Kitagawa *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3810–3817.
7. H.-C. Chang, K. Mochizuki, S. Kitagawa *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3799–3809.
8. K. Mochizuki, H.-C. Chang, T. Kawamura, S. Kitagawa *Chem. Lett.* **2005**, 1622–1623.
9. S.-i. Noro, T. Sassa, T. Aoyama, H.-C. Chang, S. Kitagawa, T. Wada *Proc. SPIE*, **2004**, *5517*, 12–19.
10. 北川 進、張 浩徹、配位結合がつくる自己集合、自己組織化の世界、現代化学, **2003**, 3月号, 24.

#### 招待講演

1. First International Symposium on Chemistry of Coordination Space, November **2005**, Okazaki, Japan, “Redox-active Molecular Assembly within Solid, Liquid, and Liquid Crystal”
2. 5<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, August **2004**, Okazaki, Japan, “Structural and Physicochemical Controls of Ligand-unsupported Diruthenium Complexes with Catecholates”
3. 「光エネルギーと物質変換 ~光合成・光触媒・太陽電池および関連化学の革新」、**2004.11**、金沢大学、“レドックス活性金属錯体を用いた分子集団の動的制御と機能”
4. 「錯体分子でなにができるか」、**2004.3**、分子科学研究所 “レドックス活性配位子を利用した機能性錯体集合体の構築”



## 研究課題別評価

1 研究課題名:欠陥エンジニアリングによる新規強誘電機能の発現

2 研究者氏名:野口 祐二

3 研究のねらい:

不揮発性メモリーや圧電アクチュエータなどの様々なデバイスに応用されている強誘電体のほとんどは、有害な鉛を含むチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)である。不法に廃棄された PZT デバイスから溶出した鉛が地球環境に深刻な被害をもたらすことが懸念されるため、非鉛強誘電体・圧電体の開発が急務であり緊急な課題となっている。固溶体の形成や金属組成の検討など、PZT で培った材料開発が非鉛系でも試みられている。しかし、PZTを凌駕する非鉛強誘電体は開発されていない。既存の材料開発の延長では限界があることから、電子・原子スケールでの局所構造に基づいた新たな材料設計指針を確立し、非鉛強誘電体を設計・開発することが強く望まれている。

本研究では、層状構造をもつ遷移金属酸化物を対象として、格子欠陥を積極的に導入・制御する「欠陥エンジニアリング」による、新規な強誘電機能の発現、および PZT を凌駕する非鉛強誘電体の開発、を目的とした。具体的には、1)欠陥制御による材料設計指針の確立、2)陽イオン欠陥エンジニアリングによる強誘電性格子歪みの増強効果、3)層状欠陥エンジニアリングによるストレス誘起強誘電性、に関する研究を行った。

4 研究成果

1)欠陥制御による材料設計指針の確立

層状構造をもつチタン酸ビスマス( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : BiT)は、比較的大きな自発分極( $P_s$ )をもつ強誘電体であることから、不揮発性メモリーや非鉛圧電材料として期待されている。しかし、現在までに得られている多結晶体や薄膜の  $P_r$  は小さく、BiT デバイスの実用化には至っていない。本研究では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の分極特性を向上させるための材料設計指針を確立することを目的として、高温中性子回折および第一原理バンド構造計算により、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の格子欠陥の解析を行った。さらに、単結晶を用いた物性評価により、高品質 BiT デバイスのための欠陥制御について検討した。

強誘電相において、 $\text{TiO}_6$  八面体の回転・チルトに起因する大きな構造歪みが観察された。常誘電相(700°C)における核密度分布を解析した結果、ペロブスカイト層の中間に位置する O1 サイトにおいて、酸素の核密度分布が空間的に大きく広がっていた。この結果は、O1 サイトに多量の酸素空孔が存在し、その空孔を介して酸化物イオンが自己拡散していることを直接的に示している。BiT 結晶の a(b)軸方向における大きな酸化物イオン伝導は、O1 サイトの多量の酸素空孔に起因していることが明らかになった。

第一原理電子バンド計算により、常誘電相(正方晶: $A/mmm$ )における空孔形成エネルギー( $E_v$ )を計算した。酸化ビスマス層の Bi2 に比べ、ペロブスカイト A サイトに位置する Bi1 の  $E_v$  が 2eV 程度小さかった。この結果は、熱処理により Bi1 サイトに Bi 空孔が生成することを示している。

高温の常誘電状態において、Bi1 サイトにBi 空孔(負に帯電)が形成し、電荷中性条件を満足するために、最近接にある O1 サイトに酸素空孔(正に帯電)が生成する。強誘電相転移して室温に冷却される過程で、Bi 空孔は凍結されるのに対し、酸素空孔はある程度の移動度をもつ。酸素空孔は、ドメイン壁における電荷や歪み場と強く相互作用することで、ドメイン壁近傍で安定化される。この結果、酸素空孔がドメイン壁をピンングし、分極特性を劣化させる。BiT の分極特性向上には、熱処理時の Bi 空孔の生成を抑制することが重要であることを突き止めた。

BiT 結晶の  $a/b$  軸方向のリーク電流特性を評価した結果、空気中で育成した結晶は、 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{A/cm}^2$  のリーク電流を示した。酸素雰囲気での結晶育成(その後、空気中でアニール)により、リーク電流は劇的に低減し、 $10^{-9} \text{A/cm}^2$  オーダーのリーク電流が非常に小さい結晶が得られた。この結晶を高圧酸素 ( $P_{O_2}=35 \text{MPa}$ ) でアニールした結果、リーク電流密度は一桁大きくなり、絶縁性が低下した。高圧酸素アニールにより酸素空孔が減少したにもかかわらず、リーク電流が増大した結果は、BiT 系において酸素量の最適化が必須であることを示している。

空気中で育成した結晶の  $P_r$  ( $a$  軸方向) は  $37 \cdot \text{C/cm}^2$  であった。酸素雰囲気中で育成した結晶は、大きな  $P_r$  ( $48 \cdot \text{C/cm}^2$ ) を示した。結晶育成時の酸素分圧の増加により Bi 空孔 (Bi1 サイト) の生成が抑制され、さらに酸素空孔 (O1 サイト) 量を最適化することで、高い絶縁性と大きな  $P_r$  が得られた。本研究により、ビスマス層状構造強誘電体の欠陥制御による材料設計指針: ①高酸素圧下における焼成により Bi 空孔の生成を抑制する; ②アニールにより酸素量を最適化する、が確立された。

## 2) 陽イオン欠陥エンジニアリングによる強誘電性格子歪みの増強効果

ビスマス層状構造強誘電体に属する  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) は、抗電界 ( $E_c$ ) が小さく、電極に Pt を使用した場合にも耐久性にすぐれていることから、低電圧動作のメモリー材料として期待されている。しかし、残留分極 ( $P_r$ ) が小さいことが課題となり、その実用化は進展していない。本研究では、陽イオン欠陥を多量に含む SBT 単結晶の育成に世界に先駆けて成功し、陽イオン欠陥導入による強誘電性格子歪みの増強効果を実証した。この成果により、次世代の強誘電体メモリーに要求される  $20 \cdot \text{C/cm}^2$  の残留分極を欠陥制御 SBT でクリアできることを示した。

定比組成 SBT の  $P_r$  は  $18 \cdot \text{C/cm}^2$  であった。約 8% の Sr 空孔導入 (ペロブスカイト A サイトの組成:  $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.12}\square_{0.08}$ ) により、 $P_r$  は 1.5 倍の  $28 \cdot \text{C/cm}^2$  にまで飛躍的に向上した (Pb 系薄膜と同程度の  $P_r$ )。中性子構造解析の結果、欠陥導入による  $P_r$  の向上は、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層とペロブスカイト層の相対変位の増大、および  $a-b$  面内における  $\text{TaO}_6$  八面体回転角の増大に起因していることが明らかになった。放射光 XRD の精密構造解析により得られた電子密度分布において、 $a-b$  面内において、欠陥導入により A サイトイオンと酸化物イオン間において、共有結合に起因する電子密度の増大が、分極方向 ( $a$  軸方向) にのみ確認された。バンド計算の結果、陽イオン欠陥導入による強誘電性イオン変位の増強は、①陽イオン空孔に起因する局所歪み、②A サイトの Bi6p 軌道と最近接酸素の 2p 軌道の混成、により発現することが明らかになった。陽イオン欠陥エンジニアリングが、強誘電性イオン変位の増強をもたらし、 $P_r$  の飛躍的な向上に有効であることを、単結晶を用いた研究により実証した。

### 3) 層状欠陥エンジニアリングによる巨大分極の発現

ビスマス層状構造強誘電体は、一般式( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) ( $A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$ )で表され、酸化ビスマス層( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )とペロブスカイト層( $A_{m-1}B_m\text{O}_{3m+1}$ )が交互に積み重なった層状構造をもつ。ここで  $m$  は酸化ビスマス層に挟まれた  $\text{BO}_6$  八面体の数を表す。本研究では、BiT ( $m=3$ ) 結晶に積層欠陥として  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (BBTi,  $m=4$ ) 層を導入する層状欠陥エンジニアリングにより、非鉛ペロブスカイト結晶で世界最高の  $P_r$  が得られ、PZT を凌駕する分極特性を達成した。

BiT-BBTi 単結晶の(00/)面の X 線回折図形において、 $m=3-4$  の超格子構造に起因する 00/ 回折線が確認された。透過型電子顕微鏡写真において、 $m=3-4$  からなる積層欠陥が高密度に導入されていることを確認した。

誘電率の温度依存性を評価した結果、BiT-BBTi 結晶のキュリー温度 ( $T_c$ ) は約  $540^\circ\text{C}$  であった。BiT 結晶の  $T_c$  が約  $675^\circ\text{C}$ 、BBTi 結晶の  $T_c$  が約  $410^\circ\text{C}$  であり、BiT-BBTi の  $T_c$  がこれらの値の間に位置していた。BiT-BBTi 結晶の  $a$  軸方向における強誘電ヒステリシスループを測定した結果、非常に大きな  $P_r=50\mu\text{C}/\text{cm}^2$  が観測された。ここで BiT-BBTi を構成する単体の BiT および BBTi 結晶における  $P_r$  はそれぞれ約  $48\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、および  $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$  であった。この大きな  $P_r$  は、超格子構造において、酸化ビスマス層の Bi イオン変位が自発分極の増大に寄与していることを示唆している。BiT と BBTi のペロブスカイト層は格子長が異なるため、そのサイズミスマッチから構造的ストレスが生じる。これを緩和するために Bi イオンが  $a$  軸方向に変位し、BiT-BBTi が大きな  $P_r$  を示したものと考えられる。本来は常誘電相として働く酸化ビスマス層において、層状欠陥エンジニアリングにより強誘電性イオン変位(ストレス誘起強誘電性)が誘起され、巨大な分極特性が発現することが明らかになった。

さらに、2) で示した陽イオン欠陥エンジニアリングと層状欠陥エンジニアリングの複合効果を検証した。Ba 欠損 Bi 過剰 BiT-BBTi 結晶において、巨大な分極特性 ( $P_r=61\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) の発現に成功した。この  $61\mu\text{C}/\text{cm}^2$  という大きな  $P_r$  は、非鉛ペロブスカイト結晶で最も大きいだけでなく、PZT をも凌駕する。陽イオン欠陥導入に伴う強誘電性歪みの増強効果、および層状欠陥導入によるストレス誘起強誘電性の複合効果により、巨大な  $P_r$  が得られたと推察される。現在、電子顕微鏡による局所構造の解析により、この結晶における大きな  $P_r$  の起源の解明を行っている。

## 5 自己評価

本研究では、三種類の格子欠陥(陽イオン欠陥、酸素空孔、層状欠陥)を積極的に導入・制御する欠陥エンジニアリングにより、新規な強誘電機能の発現と強誘電性の飛躍的な向上を目指した。従来、格子欠陥は強誘電特性に悪影響を及ぼすと考えられ、格子欠陥を除去する材料開発が主流であった。本研究において、格子欠陥により誘起される「強誘電性格子歪みの増強効果」および「ストレス誘起強誘電性」を見いだすことができた。また、層状欠陥エンジニアリングを 3D 構造のペロブスカイト型強誘電体に展開した結果、残留分極が飛躍的に向上し、PZT セラミックスをはるかに凌駕する 0.8%もの電界誘起歪みが得られた。当初は意図していなかったこの成果は、さきがけ研究で支えて頂いた基盤研究が、層状系(二次元)だけでなくペロブスカイト系(三次元)で実

を結んだ結果である。

一方、スタート時に研究目的として掲げた強誘電性・強磁性融合機能による新機能の発現を目指した研究は、層状結晶における磁性元素の固溶量があまりにも微量であるため、残念ながら頓挫しているのが現状である。結晶のフレキシビリティをもたらず欠陥制御により、磁性元素を多量に含有する強誘電体も作製可能であると考えている。また、初期の目的として掲げた層状強誘電体特有のドメイン構造を利用した高密度記録デバイスの作製も、現状では強誘電ドメインの二次元成長を確認したに留まっている。層状強誘電体の欠陥エンジニアリングによりドメイン壁の二次元移動度を制御することで、ペロブスカイト構造やイルメナイト構造の強誘電体では達成できない超高密度記録媒体を作製できると期待している

陽イオン欠陥・層状欠陥複合効果により発現する巨大な分極の起源にも不明な点が数多く残されている。これらの課題は、さきがけ発展研究課題(SORST)で克服し、さらなる高機能性強誘電体を開発できるよう、研究を進めていきたい。そして、最終的には、様々な格子欠陥を系統的に包括する学問体系「欠陥工学」の構築に貢献したいと考えている。

## 6 研究総括の見解:

格子欠陥を積極的に導入して制御することで新規な強誘電機能の発現と強誘電性の飛躍的な向上を目指した研究で、非鉛強誘電体として産業界の関心が高い課題である。高温中性子回折と第一原理バンド構造計算をもとに、チタン酸ビスマスの特性向上には熱処理時のBi空孔制御が重要であることを明らかにし、次世代の強誘電体メモリーの要求を満たすような陽イオン欠陥を多量に含む単結晶を世界で始めて育成し、欠陥導入による強誘電性格子歪みの増強効果を実証した。また、ビスマス層状構造強誘電体結晶に積層欠陥を導入して、非鉛ペロブスカイト結晶では世界最高の残留分極を達成し、層状欠陥による巨大分極の発現を示すなど、注目に値する成果を得ている。一方、強誘電性と強磁性を融合した新機能の追求については、層状結晶への磁性元素固溶量の問題で、残念ながら実現していない。結晶構造へのフレキシビリティ付与や固溶量増大をもたらず欠陥の役割をさきがけ発展研究課題(SORST)で追求することで、更なる展開を期待したい。

## 7 主な論文等:

発表論文(45件)

1. Yuji Noguchi, Takanori Matsumoto and Masaru Miyayama, “Impact of Defect Control on the Polarization Properties in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ferroelectric Single Crystals”, *Japanese Journal of Applied Physics (Express Letters)*, **44**(19), L570–572 (2005).
2. Tomo Kobayashi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama, “Enhanced spontaneous polarization in superlattice-structured  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  single crystals”, *Applied Physics Letters*, **86** (1), 012907 (2005).
3. Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Kenichi Oikawa, and Takashi Kamiyama, “Cation-vacancy-induced low coercive field in La-modified  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ”,

*Journal of Applied Physics*, **95** (8), 4261–4266 (2004).

4. Masayuki Soga, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Domain structure and polarization properties of lanthanum-substituted bismuth titanate single crystals”, *Applied Physics Letters*, **84**(1), 100–102 (2004).
5. Yuji Noguchi, Atsushi Kitamura, Lee-C. Woo, Masaru Miyayama, Kenichi Oikawa and Takashi Kamiyama, “Praseodymium-Modified  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  with Improved Polarization Properties at Low Electric Field”, *Journal of Applied Physics*, **94**(10), 6749–6752, (2003).

#### 特許(1件)

1. 特願 2004-019132, 野口祐二、宮山 勝、「ビスマス層状構造強誘電体結晶およびその製造方法ならびにそれを用いた電子デバイス」(2004)

#### 受賞(2件)

1. 2003年3月 日本セラミックス協会第28回学術写真賞, 優秀賞, 「強誘電マイクロドメイン」
2. 2003年5月 第57回(平成14年度)日本セラミックス協会, 進歩賞「ビスマス層状構造強誘電体の構造と強誘電物性に関する研究」

#### 招待講演(7件)

1. Y. Noguchi, T. Kobayashi and M. Miyayama, “Large Spontaneous Polarization in Superlattice-Structured Bismuth Layered Ferroelectric Crystals”, 107th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society (2005.4) AM-S17-4-2005.
2. Y. Noguchi, T. Kobayashi and M. Miyayama, “Defect engineering for large remanent polarization in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric single crystals”, 4th Asian Meeting on Electroceramics (2005.6) I-024.
3. Y. Noguchi, M. Soga, M. Miyayama, H. Okino and T. Yamamoto, “DOMAIN STRUCTURE OF BISMUTH-TITANATE-BASED SINGLE CRYSTALS OBSERVED WITH PIEZOELECTRIC-FORCE MICROSCOPY”, The 8-th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (2004.8) S02-Tup10.
4. Y. Noguchi, K. Murata and M. Miyayama, “Defect-Engineering Approach to Bismuth-Layer Structured Ferroelectrics”, 106th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society (2004.4) AM-S18-28-2004.
5. Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Oikawa, T. Kamiyama, M. Osada, M. Kakihana, “Defect Engineering for Control of Polarization Properties in Bismuth Layer-structured Ferroelectrics”, International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics (2002.5) 30D-FU2-1IN.

取材(1件)

1. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 第94号, 「有害な鉛を含まない新規強誘電体の開発」(2005).

得られた研究成果の科学技術に対する貢献(2件)

1. 1T型強誘電体メモリー用新材料を開発, 実用化に弾み(2003).
2. 非鉛ペロブスカイト結晶で世界最高の残留分極値を達成, 新材料として期待(2005).

外国の研究機関との交流

1. Prof. Chaojing Lu, Hubei University, China.
2. Prof. Zhi-Xun Shen, Stanford University, USA.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名:  $\pi$  共役系高分子の完全配向制御と光・電子デバイスへの展開

2. 研究者氏名: 村田英幸

3. 研究の狙い:

有機分子の示す機能性は分子内で非局在化した $\pi$ 電子の電場応答に由来し、共役連鎖長の増加と共に増大する。従って分子鎖に沿って一次的に非局在化した $\pi$ 電子を持つ共役系高分子は、低分子材料に比べさらに優れた機能性が期待される。ところが現実には、共役系高分子の分子構造から予想されるような優れた特性をマクロな材料物性やデバイス特性として実現した例はほとんど報告されていない。この理由として、通常の溶液重合で得られる共役系高分子の場合には、薄膜中での分子鎖の配向や配列といった秩序構造制御がなされていないことが挙げられる。すなわち薄膜中で伸びきった分子鎖が達成されていないために分子鎖上で $\pi$ 電子の非局在化が十分に実現されていないと考えられる。従って秩序構造の制御が可能な共役系高分子の薄膜作成法を開発することが、共役系高分子を用いた電子デバイスを応用展開する上では非常に重要な課題と考えられる。そこで本研究では $\pi$ 共役系高分子の新しい薄膜作成法を開発することによって、 $\pi$ 共役連鎖が十分に伸びた共役系高分子材料の創製とそれらの電子デバイスへの応用を目指した。その具体的なデバイスへの応用として、有機EL素子への応用を検討した。

4. 研究成果

4. 1 水素終端シリコン基板表面の化学修飾

本研究では、モノマーの気相重合法によって基板上に共役系高分子の薄膜を直接形成させる方法に取り組んだ。特に基板上に配向制御した高分子鎖を成長させるため、まず配向したモノマー単分子層を基板表面に形成し、それを起点として配向した共役系高分子を成長させることを試みた。均一な単分子膜を形成させるための基板として原子レベルまで平坦な表面が得られる水素終端シリコン基板を選択し、この表面にモノマーを直接化学結合させて単分子層を形成する方法を試みた。水素終端シリコン基板は平坦性の観点からは理想的な基板である。しかし今回検討した共役系高分子(ポリアゾメチン)の合成に用いる芳香族系アルデヒドモノマー(1,4-bis(4-formylstyryl)benzene)と芳香族系ジアミン(4,4'-diamino terphenyl)の何れとも反応性が全くなくシリコン基板上に直接化学結合させることはできない。そこで、まず水素終端シリコン基板表面の化学修飾法を探索した。各種の方法を試みた結果、1000°Cに過熱したタングステン フィラメントにアンモニアガス(圧力: 2 Torr, 流: 500 sccm)を接触させて発生させた $\text{NH}_2$ ラジカルを水素終端シリコン基板表面に暴露することによってシリコン基板表面がアミノ化されることを見出した。ここでアミノ基の形成は、X線光電子分光法(XPS)、多重内部反射 フーリエ変換赤外吸収スペクトル(MIR-FTIR)によって確認した。このアミノ基終端シリコン基板のユニークな点は、アミノ基が様々な官能基(-CHO、-COCl、-NCO)と反応して各種の結合(-N=CH-、-NH-CO-、-

NH-CO-NH-)を形成できる点にある。また絶縁性の SiO<sub>2</sub>を介さずに有機物とシリコン基板を直接化学結合させることは、機能性有機材料とシリコンデバイスと複合化した無機・有機複合デバイスを作成する際の基盤技術になると考えられる。さらに、アミノ基はたんぱく質や DNA といった生体物質との親和性が非常に高くシリコン基板表面に生体物質を固定化してバイオセンサー等へと展開する場合にも有用であると考えられる。

#### 4. 2 シリコン基板上への配向した共役系高分子モノマーの固定化

作成したアミノ基終端シリコン基板表面にアミノ基と反応性のある芳香族系アルデヒドモノマーや芳香族ジカルボニルクロリドを反応させることで、配向した単分子膜の作成を行った。単分子膜の作成には溶液反応(10 mM トルエン溶液)と真空蒸着法を用い、反応後のシリコン表面は X線光電子分光法(XPS)、多重内部反射フーリエ変換赤外吸収スペクトル(MIR-FTIR)、超高真空下の非接触型原子間力顕微鏡(nc-AFM)を用いて行った。芳香族系アルデヒドモノマー(1,4-bis(4-formylstyryl)benzene: BFSB)と反応させたシリコン基板表面を MIR-FTIR で分析した結果、溶液反応と蒸着法で作成した試料には共に、モノマーに由来する特性吸収(カルボニル基: 1693 cm<sup>-1</sup>、芳香環 C=C 伸縮: 1601 cm<sup>-1</sup>)が観測されシリコン基板と化学的に結合していることを確認した。一方、それぞれの表面モルフォロジーを nc-AFM で観察したところ溶液中と真空蒸着法では明らかな違いが見られた。室温、溶液中で反応させた試料では基板上でのモノマーの配向は確認できなかったのに対して 130°Cに加熱した基板にモノマーを真空蒸着した場合には、微細構造を持つピラー状の付着物が基板上に点在していることが分かった。(図1)また、その断面プロファイルから各ドットの高さは約 2.3 nmと見積もられた。分子軌道計算(MOPAC)から求めた BFSB 分子の長さが約 2.2nm であることから、蒸着法で作成した試料では Si 基板上にモノマー分子が固定されており、分子は基板に対してほぼ垂直に配向していることが分かった。この様に当初の目的であった基板温度を制御することで基板上の有機分子の配向を制御できることが確認できた。ただし図1からも明らかなように今回得られた単分子膜は連続した緻密な膜を形成しておらず、本研究で目標とする薄膜デバイスへの応用には適していない。緻密な単分子膜を形成しない理由としてシリコン表面のアミノ基の被覆率が十分でないことが考えられる。しかし視点を変えると、シリコン基板に直接結合した数個の分子がピラー状に垂直配向している試料は、単一分子内を流れる電子伝導を計測する際の理想的な試料と考えられる。この点に着目し、さきがけ研究領域「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」研究者 新井豊子氏(筑波大学数理物質科学研究科 助教授、H18 年度 SORST 内定者)と共同で単一分子の電子伝導測定へと研究を展開している。

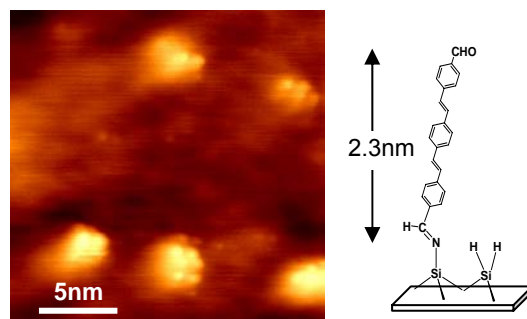


図 1 アミノ化シリコン基板上に固定化された BFSB 分子の nc-AFM 像



#### 4. 3 共役系オリゴマーの気相成長

共役分子の成長過程を追跡する際に蛍光スペクトルは測定感度が高く有効な解析手法である。そこでモノマーの重合反応に伴う共役系の発達過程を蛍光スペクトルから確認するため、石英基板上で共役系高分子の気相成長を行った。ここで石英表面をアミノ基修飾するために末端にアミノ基を有するシランカップリング剤 (aminopropyl methyl-diethoxy silane) を用いた。アミノ基終端した石英基板に対してモノマーである BFSB と DAT を交互に蒸着して薄膜を作成した。ここでカッコ内はモノマー蒸着時の基板温度を示す。

BFSB 蒸着 (80°C) → 熱処理 (170°C) → DAT 蒸着 (40°C) → 熱処理 (170°C)

このようにモノマー毎に基板温度を変えて蒸着し、各モノマー蒸着後には真空中 ( $2 \times 10^{-5}$  Pa)、170°C で熱処理を行い未反応のモノマーを除去した。オリゴマー薄膜の作成は、上記の操作を 3 回繰り返すことで行った。この様にして作成した BFSB 単分子膜とオリゴマー薄膜の蛍光スペクトルを図2に示す。BFSB 単分子膜の蛍光ピークは溶液中のそれとほぼ一致しており 430 nm (2.88 eV) に見られた。これに対してオリゴマー薄膜の蛍光ピークは 523 nm (2.37 eV) に現れ約 100 nm 長波長側にシフトしており、モノマーの重合によって共役系が発達したことが分かった。

#### 4. 4 共役系高分子の気相成長と光学的性質

有機 EL 素子の作成には透明電極 (ITO) 基板を用いる必要がある。そこで共役系高分子の気相成長は石英基板と ITO 基板上において行った。また、これまでは基板表面に BFSB 分子を固定化するためにアミノ化処理を必ず行ってきたが、ITO 基板/有機層界面の処理は有機層へのキャリア注入特性や EL 素子のデバイス特性全般に大きな影響を及ぼすことが考えられる。そこで共役系高分子を ITO 基板上に製膜するにあたってはシランカップリング剤で表面処理していない ITO 基板についても検討した。共役系高分子の作成は一定の温度に設定した基板に対して BFSB と DAT の二つのモノマーを同じ蒸着速度で供給することによって行った。図3にポリアゾメチン薄膜の吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには基板処理の有無によって明瞭な違いが現れ、未処理の ITO 基板を用いて重合した場合に共役系が均一に成長したポリアゾメチン薄膜が得られることが分かった。これは当初は全く予想しなかったことである。ここで、高分子 EL 素子の発光材料として代表的な Poly(1,4-Phenylenevinylene) PPV の吸収と比較すると、PPV の吸収が 2.83 eV にピークをもつ幅広い吸収帯 (半値幅 1.22 eV) を持つのに対してポリアゾメチンの励起子吸収はシャープなピークが 2.54 eV と低エネルギー側に現れた。このピークはポリアゾメチン分子鎖上で非

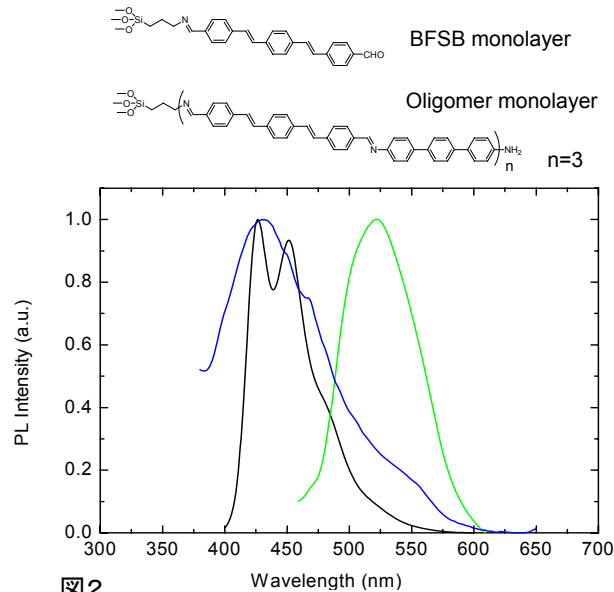


図2 単分子およびオリゴマー薄膜の蛍光スペクトル (—) BFSB トルエン溶液 (—) BFSB 単分子膜 (—) (BFSB/DAT)<sub>3</sub> オリゴマー単分子膜

局在化した励起子の吸収に帰属できる。また図4に示すようにポリアゾメチンは 2.36eV にシャープな蛍光発光(半値幅 0.25 eV)を示すことが分かった。ここで興味深いことに、励起スペクトルの形状は吸収スペクトルとは大きく異なり、発光と鏡像関係を持った非常にシャープな励起スペクトル(半値幅 0.21 eV)を示した。この事は、今回得られた発光が特定のサイズの励起子からの発光であることを示唆するものである。

最近、密度汎関数法を用いた理論計算によって、PPV の共役連鎖長と励起子吸収位置の関係が報告されている。その結果と今回の実験結果を比較すると今回作製したポリアゾメチンの平均共役連鎖長は PPV の繰り返し単位換算で 5~6 ユニットとなり溶液重合した PPV の 3~4 に比べて長い共役連鎖を持つことが分かった。このことは、気相蒸着法で合成したポリアゾメチンの実効的な共役連鎖長が溶液中で重合して得られる PPV に比べて、均一でかつ長いことを示している。この様に、気相重合法によって共役連鎖長の伸びた共役系高分子を作製することに成功した。

#### 4. 5 有機 EL 素子への応用

ITO 基板の上にポリアゾメチン薄膜(200nm)を蒸着重合し陰極として LiF/Al を蒸着して高分子 EL 素子を作製した。素子に電圧を印加した際に流れた電流値をソースメータによって測定した。素子からの発光強度はシリコンフォトダイオードによって測定した。ITO 基板をシランカップリング剤で処理した基板と未処理の基板を用いて素子を作製し、その影響を評価した。素子の電流-電圧特性を図5に示した。未処理の ITO 基板を用いた素子の場合には 1V 程度の低い電圧から注入電流が生じ、5.5V 付近から明瞭な発光が観測された。発光は蛍光灯下でも観測可能であり、EL 発光スペクトルは PL スペクトルに一致した。発光強度が流れた電流量に比例して増加していることから確かにポリマー上でのキャリア再結合による発光であることを確認した。これに対して、ITO 基板の表面をシランカップリング剤で処理した素子の場合には、明確な電流注入は観測されず、10V 印加における電流値は未処理の基板に比べて約 5 桁も低い電流値しか得られなかった。このことは、ITO 基板表面に存在するシランカップリング剤の影響によって高分子層へのキャリア注入が大幅に抑制されたことを示している。これまで

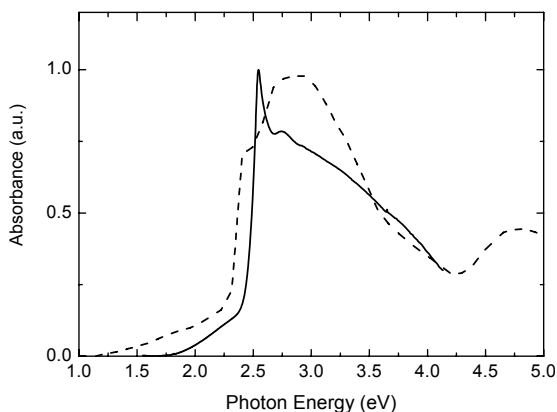


図3 ポリアゾメチン薄膜の室温における吸収スペクトル

(実線)ポリアゾメチン (破線)PPV

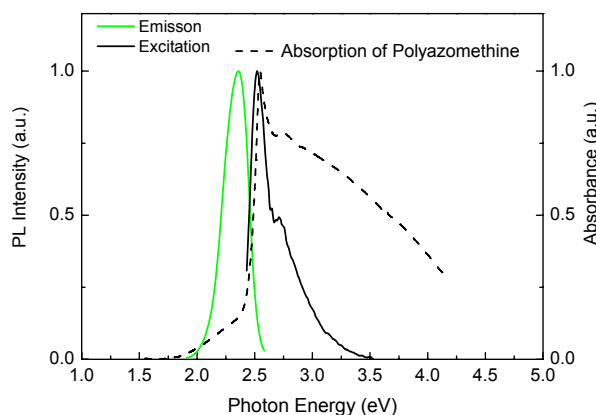


図4 ポリアゾメチン薄膜の室温における光励起発光スペクトル

(—)発光スペクトル、(—)励起スペクトル  
(- -)吸収スペクトル

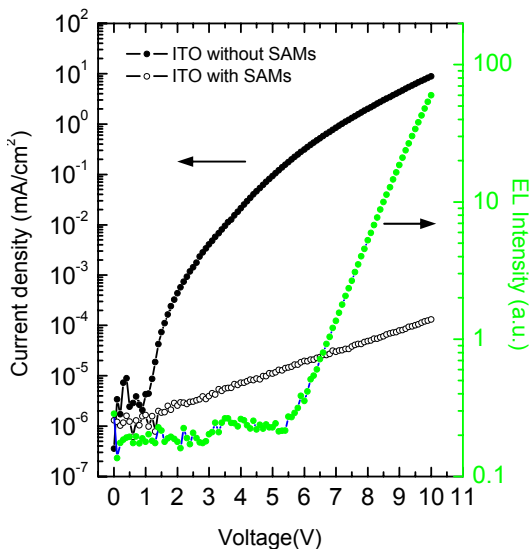


図5 ポリアゾメチン EL 素子の電流—電圧特性

ITO 基板処理の有無: (●)無、(○)有

発光強度—電圧特性: (●)

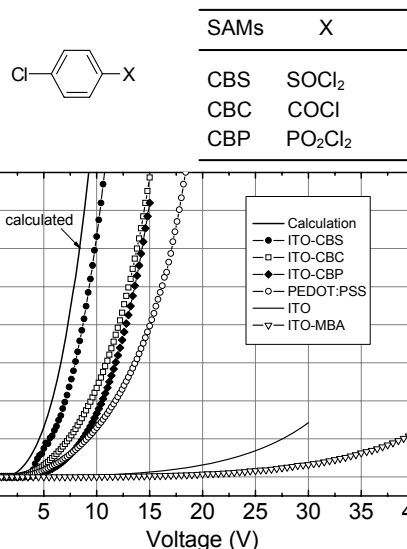


図6 ITO-SAMs/PFB/Al 素子の電流—電圧特性

にポリアゾメチンを用いた高分子 EL 素子作製の試みがいくつかなされてきたがキャリア輸送層としての利用に留まっていた。今回の検討によってポリアゾメチン自身からの明るい EL 発光を初めて得ることに成功した。

#### 4.6 有機 EL 素子の効率向上に向けた検討

今回ポリアゾメチンからの EL 発光を始めて実現できたが、発光効率は 1% 以下であり実用化に向けては素子構造の最適化やデバイス構造の最適化による更なる効率の向上が不可欠である。素子作製において、ITO 基板表面のシランカップリング剤の有無が EL 素子の電流注入と発光効率に大きく影響したように ITO 表面の化学修飾は素子特性に大きな影響を与える。そこで ITO 基板表面を分極した自己組織化単分子膜によって修飾することで高分子 EL 素子の素子特性に及ぼす影響について検討した。

高分子 EL 素子の特性に及ぼす ITO 基板の表面修飾の効果を評価するに当たっては、他の要因を排除するために高分子層としては既に特性が良く調べられたポリフルオレン共重合体を高分子層として用いた。EL 素子の作製は各種の官能基を持つクロルベンゼン誘導体(図 7)で表面処理した ITO 基板上にポリフルオレン共重合体薄膜をスピコート法によって作成し、陰極として Al を蒸着によって形成した。今回用いたポリフルオレン共重合体は主に正孔輸送性の特性をもつ材料であるため、この素子に電圧を印加した際に流れる電流は主に ITO 界面から高分子層への正孔注入効率が直接反映されていると考えられる。

検討の結果、CBS を用いて ITO 基板を処理した場合に最も注入電圧が低く、大きな電流が得られることが分かった。また、得られた電流値の順に SAMs 分子を並べると CBS > CBC > CBP となることが分かった。この序列は各 SAMs 分子の持つ永久双極子モーメントの大きさと一致しており、

ITO 電極からのキャリア注入が ITO 表面に存在する SAMS の永久双極子モーメントによって大きく制御できることが分かった。今後は、今回の知見を元にポリアゾメチンを活性層に用いた高分子 EL 素子へと展開し、さらなる高効率化を目指したい。

#### 5. 自己評価:

本研究では、共役系高分子において共役連鎖長の拡大を実現するため新しい薄膜作成法の開発と作成した共役系高分子の電子デバイスへの応用展開を試みた。共役系高分子の基本骨格としてポリアゾメチンを取り上げ検討を行った。その結果、以下の成果が得られた。

原子レベルで平坦なシリコン表面を化学修飾し有機分子を直接化学結合によって結合させる手法を開発した。これは将来、機能性有機材料や生体分子とシリコンデバイスと複合化した無機・有機複合デバイスを作成する際の基盤技術として活用できると考えられる。また化学修飾したシリコン基板上に実際に有機分子を配向した状態で固定化することに成功した。配向制御した有機分子を起点として共役長の長いオリゴマー分子を成長できることを明らかにした。一方、配向した有機分子層を雛形として共役系高分子の成長を試みたところ、共役系の成長はむしろ基板の化学修飾を行わない場合に進行することが判明した。得られた共役系高分子の平均共役連鎖長は、高分子 EL 素子の材料として一般的な PPV の共役連鎖長の約 2 倍の長さであり、本研究で目的とした共役連鎖長の拡大を達成できた。ただし共役系拡大をもたらすメカニズムについては今一歩迫りきれていない。重要な課題として今後も研究を継続したい。作成した共役系高分子を用いて高分子 EL 素子を作成したところ、ポリアゾメチン自身からの EL 発光を始めて観測することができた。ITO 基板上の化学修飾が EL 素子の特性に及ぼす影響を検討し分極した有機分子を用いた表面処理が高分子層への正孔注入効率を高めることが分かった。

本研究を実施するに当たって、曾我領域総括をはじめ領域アドバイザーの先生方、領域事務所の関係者の皆様にご指導・ご支援を頂いた。本さきがけ研究に採用された時は現在の所属に着任した直後であり、全く何もない状態からの出発であった。現在スタッフを含め 15 名の研究室となったが、この研究室を立ち上げられたのはさきがけ研究に採用されたお陰である。心よりお礼を申し上げたい。

#### 6. 研究総括の見解:

$\pi$  共役連鎖が十分に伸びた共役系高分子材料を作成する新しい薄膜法を開発し、それを有機 EL 素子の創製に展開させることを目指した研究である。原子レベルで平坦なシリコン表面を化学修飾し有機分子を直接化学的に結合させることで有機分子を配向した状態で固定化することに成功し、それを起点として気相重合法で共役長の長いオリゴマー分子を成長できることを示したことは、有機 EL 素子以外にも機能性有機材料や生体分子とシリコンを複合させるデバイスの作成にも活用できることから高く評価できる。基板上に作成した共役系高分子の平均共役連鎖長は一般的な PPV の共役連鎖長の約 2 倍の長さとなり、それをを用いて高分子 EL 素子を作成し、これまでキャリア輸送層として利用されてきたポリアゾメチン自身からの EL 発光を始めて観測し、メカニズムを解明するなど、初期の目的である共役連鎖長の拡大を達成するとともに新規な有機 EL 素子

の創製への糸口を掴むなど十分な成果を挙げており、今後に期待したい。

#### 7. 主な論文等:

1. 「Using self-assembling dipole molecules to improve hole injection in conjugated polymers」  
S. Khodabakhsh, D. Poplavskyy, S. Heutz, D. D.C. Bradley, H. Murata, T. S. Jones: *Adv. Func. Mater.* **14**, 1205 (2004).
2. 「Characterisation of Organic Field-Effect Transistor by Scanning Raman Spectroscopy」  
S-A Leung, T. Tojo, H. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3733-3739 (2005).

#### 著作

1. 「有機 EL ディスプレイ」 時任静士、安達千波矢、村田英幸:オーム社 (2004)

#### 出願特許

1. 「有機材料含有デバイスに適した基板とその製造方法、およびこれを用いた有機材料含有デバイス」 特願 2004-088212 (2004.3.25)
2. 「有機エレクトロルミネッセンス素子」 特願 2004-246143 (2004.8.26)
3. 「導電性有機分子およびこれを用いた電子デバイスならびに導電性有機分子および電子デバイスの製造方法」 特願 2004-323790 (2004.11.8)

#### 基調講演

1. “Organic Electronics Goes For Silicon Technology”  
The 4th International Conference on Active Matrix Liquid Crystal Display (AM-LCD04)  
August 25, 2004 (Tokyo Japan)

#### 招待講演

1. “Enhanced stability of organic light-emitting diodes doped with fluorescent dye”  
The 10<sup>th</sup> International Display Workshops (IDW '03) December 3, 2003 (Fukuoka, Japan)
2. “Carrier recombination processes and external quantum efficiency of organic light-emitting diodes”  
CIF4 Satellite symposium on device physics of organic semiconductor devices  
December 5, 2003 (Chitose, Japan)
3. “Carrier recombination and exciton creation in OLEDs doped with fluorescent dye”  
2<sup>nd</sup> International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics March 5-7, 2003 (Tokyo, Japan)
4. “An approach to enhance stability of organic light-emitting diodes”  
JAIST International Symposium on Nanotechnology 2003 September 12-13 2003 (Ishikawa, Japan)

5. "Device physics in organic light-emitting diodes"  
The 1st International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)  
March 14-16, 2004 (Ishikawa Japan)
6. "Vertically aligned  $\pi$ -conjugated molecules directly attached to silicon surface via covalent bond"  
JAIST International Symposium on Nanotechnology 2005 September 17-18, 2004  
(Ishikawa, Japan)