

#### (4) サブテーマ2： $\pi$ 共役及び $\sigma$ 共役分子集合系の光・電子機能

産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門

##### ① 研究概要

$\pi$ 電子共役系を有する炭素クラスター物質（フラーレン、カーボンナノチューブ）や $\sigma$ 電子共役系を有するケイ素系オリゴマーを対象として、複合構造や自己組織化構造を導入し、それによって発現する新たな光・電子機能の探索と応用可能性について研究を実施した。フラーレン/Si複合膜やフラーレン分散高分子膜の特異な発光特性について、その発現要件を解明したほか、応用可能性について検討を行った。また、単層カーボンナノチューブについては、化学ドーピング、電気化学ドーピングによる価電子状態制御の手法を開発した。これは、ナノチューブの光・電子機能を探索する上で重要な手がかりを与えるものである。ケイ素系オリゴマー（オリゴシラン）の薄膜に関しては、自己組織化構造や過渡光電流測定によって評価した電荷輸送特性を詳細に調べ、分子性多結晶薄膜としては、極めて大きい電荷移動度を有すること、しかも電荷トラップ等の妨害因子が極めて少なく、理想的な電荷輸送材料になり得ることを見いだした。

##### ② フェーズIの取り組み（H9年11月～H12年3月）

###### ②-1 目的及び目標

炭素クラスター物質（フラーレンやカーボンナノチューブ）は、炭素原子が球殻状あるいはチューブ上に結合してできた、全く新しいタイプの物質であり、またダイヤモンド、グラファイトに次いで発見された炭素の新しい同素体でもある。炭素クラスターは多くの $\pi$ 電子共役系を含むことから、さまざまな光・電子機能を有することが期待される。本研究では、炭素クラスターに対し複合構造を導入することにより、単独あるいは均質状態では起こり得ないような新しい光・電子的機能を発現させること、そしてその特性を解明することを目的とする。また、オリゴシランは、ケイ素原子が線上に結合して出来た分子で、 $\sigma$ 共役電子が主鎖にそって非局在化している。これによって、発光、光伝導等の様々な光・電子機能を発現する。本研究では、オリゴシラン薄膜の電荷輸送特性を、電界効果トランジスタ特性やTime-of-flight過渡光電流特性測定を通じて評価し、新たな電荷輸送材料としての可能性を検証することを目的とする。また、オリゴシラン分子が自己組織化して規則構造を形成することに着目し、電荷輸送特性向上への展開を図る。

###### ②-2 研究方法及び結果

代表的なフラーレンであるC60やC70の薄膜を対象として、光吸収、発光、光伝導、変調分光法等の分光学的実験手法を駆使することにより、分子間電荷移動励起状態など、薄

膜の光物性を支配している電子励起状態の特性を明らかにした。また、これらの状態が、光電変換などの機能発現に重要な役割を果たしていることを解明した。

C60 真空蒸着膜と異種物質 (Si) とを積層化した薄膜を形成した。Si 層はアルゴン雰囲気下でのマグネトロンスパッタリングにより作製した。この積層膜は、レーザー照射下で、特異な白色発光を示すことを見いだした (図 4-1)。一方、C60 蒸着膜単独では通常は微弱な発光しか観測されないが、これを長時間大気にさらした後レーザー照射して変質させることにより、(レーザー照射下で)部分的に強い白色発光の生ずることが見出された。レーザー照射時間が長くなるほど、白色発光するスポットが増加し、また発光強度も増強する傾向が認められた。一方、窒素雰囲気にさらした試料の場合には、レーザー照射してもこのような現象は起こらなかった。顕微鏡観察により、白色発光の起こるスポットは、他の場所に比べてより黒く変色していることが判明した。これらの事実から、本発光現象発現には酸素が重要な関与をしていることが示された。レーザー照射した C60 薄膜をトルエンで抽出すると、変質した部分だけが残留する。この残留部分のラマンスペクトルを調べたところ、 $1400-1600\text{cm}^{-1}$  領域に二つのブロードなピーク、 $1499\text{cm}^{-1}$  にシャープなピークが観測された。これらは出発物質である C60 薄膜自身のラマンスペクトルとは大きく異なっている。これらの結果と比較する目的で、グラファイトと炭素粉末ペレットについて、同様のレーザー処理を行ったが、白色発光は観測されなかった。また、フラロールや C60 酸化物等の C60 誘導体についても同様の処理を行ったがやはり白色発光は観測されなかった。一方、C60 蒸着膜を熱硫酸で処理したものは、レーザー照射下で白色発光を示したが、グラファイトに同様の処理を行っても白色発光は生じなかった。レーザー照射による C60 の変質過程を調べる目的で、照射前後のカソードルミネッセンススペクトルを測定した。以上はレーザー照射下での白色発光機能についての結果であるが、電流通電によっても同様の現象が発現するかどうかを調べる目的で、ITO/Al から成る楕形電極 (石英基板上) を作製した。この基板上に C60 膜を蒸着し、空気中に長時間さらしてからレーザー照射を実施。その後、ITO 電極と Al 電極との間に電圧を印加して電流を流したところ、試料中のあるスポットから白色発光が生ずるのが観察された。その発光スペクトルを評価したところ、レーザー照射の場合と同様なスペクトル形状であることが判明した (図 4-2)。即ち、この白色発光現象は、レーザー励起だけでなく、電流通電によっても誘起できる現象であることを確認した。

C60 をマトリックス高分子の中に分散した系についてもレーザー照射効果を検討した。すなわち、C60 をポリスチレン (PS) の中に、 $1/500$  から  $1/40$  の比率で混合した薄膜を作製し、そのフォトルミネッセンス (PL) 特性を、レーザー照射下で評価した。PS だけの膜にレーザー照射しても PL は観測されないのに対し、PS/C60 分散膜では PL が観測され、その PL スペクトルは C60 のトルエン溶液と同様であった。一方、C60 蒸着膜についても、同条件で測定を試みたが、PL を検出することはできなかった。これらの結果から、マトリッ

クス中では、C60 分子同士は互いに相互作用することなく、孤立した状態で存在していること、C60 分子同士が凝集すると PL が弱くなることが判明した。PL 強度は、PS 中の C60 濃度と共に増大した。C60:PS の比率が 1:65 の薄膜について、長時間レーザー照射したところ、30 時間の間に、PL 強度が 8 倍にまで増大することが判明した。また、これに伴って、PL スペクトルのピークが、720nm から 660nm へ短波長シフトした。本現象をさらに詳しく解明し、応用展開へと結びつけるため、C60 分散高分子複合膜について、その光物性（吸収、発光）を調べるとともに、レーザー照射効果やポリマーの種類に依存した特性の違い等について詳しく検討を進めた。用いたポリマーは、PMMA 等 8 種類である。これらの薄膜にアルゴンレーザーの光（488nm）を照射し、発光特性を評価した。これらの薄膜からの発光（フォトルミネッセンス）は、最初は極めて微弱であるが、時間と共に増大した。それと同時に、発光スペクトルは、よりブロードになり、また、ピーク位置が短波長シフトした。発光強度の増大は、C60/PMMA 系において最も顕著であり、照射開始 5 時間後には、発光強度が初期値の約 40 倍にまで増大した（図 4-3）。C60 のみから成る薄膜（真空蒸着膜）においては、このような発光強度の増大は起こらないことから、本現象は C60 とポリマーとを複合化したハイブリッド効果によって生じたものである。また、C70 も、C60 とほぼ同様の傾向を示すことが判明した。発光強度増大のメカニズムを調べるため、レーザー照射前後で、C60/PMMA 試料がどのように変化しているかを、質量スペクトル、NMR、GPC 等を用いて検討した。また、レーザー処理した部分のみが変質して光を発するようになる、という特性を生かした応用可能性について検討した。その結果、分散薄膜にパターニングしたマスクをかぶせた上でレーザー処理することにより、発光部分のパターニングが可能であることを実証した（図 4-4）。これらの成果を更に発展させるため、C60/PMMA 分散膜に、電子やホールの輸送材料を添加し、ITO とアルミニウム電極を付けて電界発光素子を作製した。電圧印加により、700-800nm の領域に電界発光が観測された（図 4-5）。この発光は、C60 の濃度と共に増大した。この素子にレーザー照射をしてその効果を調べたところ、発光スペクトルが短波長域にまで広がること、しかし、全体としての発光強度は減少することが判明した。

単層カーボンナノチューブ（SWNT）に関しては、可視・近赤外光吸収スペクトルをプローブとして、そのドーピング特性を調べ、半導体相 SWNT が、ドーパントの種類（ハロゲンあるいはアルカリ金属）に応じて、p 型半導体にも、n 型半導体にもなり得る、という重要な特性を明らかにした。このような価電子状態の制御は、SWNT の光・電子機能応用を考える上で重要な要件の一つである。更に、光吸収スペクトル、電気抵抗値、ドーピング濃度（Quartz Microbalance 法による）という、3 つのパラメーターの変化を、ドーピングを行いながら同時・その場測定し、SWNT のドーピング特性に関してより詳細な検討を進めた。これらの結果を、SWNT のバンド構造（半導体相、金属相）と対比させることにより、SWNT におけるドーピング（SWNT からの電子引き抜き、あるいは SWNT への電子注入）の機構を解明した。

また、光吸収ピーク強度の減少とドーパント濃度 (stoichiometry) との関係から、SWNT 集合体 (bundle) 中でのドーパントの幾何学配置について考察した。

オリゴシラン分子は、Si-Si 結合主鎖に沿って  $\sigma$  電子が非局在化することにより、光電変換や発光等の光・電子機能を発現する。それらを支配している因子のうち、特に、キャリアの輸送特性を調べるために、オリゴシラン蒸着膜の電界効果トランジスタ (FET) 機能を調べたが、電極からオリゴシラン膜への電荷注入が十分ではなく電界効果は観測されなかった。別の材料化手法として、2枚の電極間に  $10\mu\text{m}$  のギャップをつけ、そこに capillary filling 法で熔融オリゴシランを吸い込ませることにより、オリゴシラン薄膜を作製した。偏光顕微鏡観察や X 線回析 (図 4-6) の結果から、この薄膜が高度に分子配向していること、結晶粒のドメインサイズが極めて大きいこと ( $20\mu\text{m}$  以上) 等が判明した。Time of Flight 過渡光電流測定によってキャリア輸送特性を調べたところ、 $10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を上回る、多結晶有機薄膜として極めて大きい値が得られた。しかも、光電流波形はきれいな非分散型を示し、トラップによる妨害が極めて少ないことが判明した (図 4-7)。

### ②-3 考 察

C60 などの炭素クラスターを出発物質として、それをレーザー等によって変質させた場合にのみ、白色発光を引き起こす物質が形成されることが明らかとなった。また、この過程で酸素が重要な役割を果たしていることが判明した。また、このように変質した C60 は、電流通電によっても白色発光の生ずることが示された。可視域から近赤外域にわたる広い波長範囲で発光スペクトルを測定・解析することにより、本白色発光が、高温黒体輻射に由来するものであることを明らかにした。これまでのところ、このような変質現象は C60 膜中の不確定箇所では生ずるが、この過程を制御することが出来るようになれば、新たな白色光源としての利用も可能ではないかと思われる。

C60/PMMA 試料へのレーザー照射による発光強度増大効果に関して、照射前後の質量スペクトル、NMR、GPC 等を比較検討した結果、PMMA 中の C60 は、レーザー照射により、光酸化され、更にその酸化生成物がマトリックスである PMMA と反応してハイブリッド体を形成していることが判明した。発光強度増大は、この「C60 酸化物/ポリマー」ハイブリッド物質の生成に起因するものと思われる。このようなハイブリッド膜の光機能応用を目指すため、PMMA/C60 分散膜からなる電界発光素子を作製し、電界発光を確認した。スペクトル特性から、これは、分子状態の C60 からの発光によるものと判明した。レーザー照射処理による発光強度増大を図ったが、全体としての電界発光強度は減少した。これは、レーザー照射過程で起こる光酸化反応によって、薄膜の電荷輸送特性が劣化するためと推測される。一方、レーザー照射による発光強度増大を用いて、発光部のパターンニングが可能であることを示した。

単層カーボンナノチューブ (SWNT) に関しては、その後電気化学ドーピングによる吸収

スペクトルの変化を測定・解析し、本手法によって SWNT のフェルミ準位が連続的に制御可能であることを示した。更に、SWNT を化学修飾して可溶化・親水化した上で、ラングミュア・プロジェクト法を用いることにより、光学的に均質でかつチューブ配向が制御された薄膜を作製することに成功した。これらに基づき、今後、SWNT 薄膜の光・電子機能に関する研究を推進する計画である。

オリゴシラン分子に関しては、その液晶特性（スメクティック B 相）を反映して、多結晶薄膜状態においても規則正しい多層構造が形成され、しかも各層内では分子軸が基板に垂直に配向しているという注目すべき性質を見いだした。更に、分子長（シリコン原子の数）を 8 量体から 12 量体へと変えたところ、電荷移動度がジグザグ状に増大することが判明した。すなわち、8、10、12 量体では、移動度は分子長に比例して増加するのに対し、9、11 量体の場合には、偶数オリゴシランの補間値よりも小さくなるという明瞭な偶奇効果が見いだされた。このように、分子構造の違いが、電荷移動度という巨視的な観測量に極めて系統的に反映するというのは、分子性多結晶薄膜としては前例を見ない特性であり、電荷輸送特性の分子レベルでの設計・制御に手がかりを与えるものである。

（参考文献）

- 1) S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes, P. Petelenz, Comprehensive Analysis of Intermolecular Charge-transfer Excited States in C60 and C70 Films, *Phys. Rev. B* 58, 7689 (1998)
- 2) C. Wen, S. Kazaoui, N. Minami, Local Defective Structures in C60 Composite Films and their Light Emission Properties: Photoluminescence and Electroluminescence, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 315, 175 (1998)
- 3) S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin, Y. Kiyozumi, A. S. Dimitrov, Optical Properties from Composites of C60 and FAU Zeolite, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 322, 271 (1998)
- 4) C. Wen, Y. Tong, N. Minami, T. Tada, Heterogeneous Fullerene Thin Films as Unconventional Light Emitters, *Synth. Met.*, 103, 2372 (1999)
- 5) N. Minami, S. Kazaoui, Photoconductivity in Fullerene Thin Films and Solids, in "Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-based Materials", Chap. 9, V. Vardeny et al. Eds., Marcel-Dekker, (1999)
- 6) S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin, H. Kataura, Y. Achiba, Amphoteric Doping of Single-Wall Carbon Nanotube Thin Films as Probed by Optical Absorption Spectroscopy, *Phys. Rev. B* 60(19), 13339 (1999)

- 7) C. Wen, T. Tada, N. Minami, Cathodoluminescence from Scratched C60 Thin Films, *Carbon* 38(10), 1503 (2000)
- 8) G. Z. Li, N. Minami, Photoluminescence from Fullerene-doped Polyvinylcarbazole (PVK) Prepared by Solution Casting under Laser Irradiation. *Chem. Phys. Lett.*, 331, 26 (2000)
- 9) N. Minami, S. Kazaoui, R. Jacquemin, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, Y. Achiba, Optical Properties of Semiconducting and Metallic Single Wall Carbon Nanotubes: Effects of Doping and High Pressure, *Synth. Met.*, 116, 405 (2001)
- 10) H. Okumoto, T. Yatabe, M. Shimomura, A. Kaito, N. Minami, Y. Tanabe, Self-organized Oligosilanes: a New Class of Organic Hole Transport Materials, *Adv. Mater.*, 13, 72 (2001)
- 11) 南 信次、カザウイ・サイ、「カーボンナノチューブのドーピングと光・電子物性変化」、*化学フロンティア* (2) 「カーボンナノチューブ -- ナノデバイスへの挑戦」、*化学同人*, 第8章、p119 (2001).
- 12) S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, Y. Achiba, Absorption Spectroscopy of Single-wall Carbon Nanotubes: Effects of Chemical and Electrochemical Doping, *Synth. Met.*, 121, 1201 (2001)
- 13) S. Kazaoui, N. Minami, N. Matsuda, H. Kataura, Y. Achiba, Electrochemical Tuning of Electronic States in Single Wall Carbon Nanotubes Studied by in situ Absorption Spectroscopy and AC Resistance, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3433 (2001)
- 14) G. Z. Li, J. Peng, N. Minami, Electroluminescence of Fullerene C60-doped Poly(methyl methacrylate), *J. Lumi.* 93, 173 (2001)
- 15) G. Z. Li, N. Minami, Y. Ichino, Increase of Photoluminescence from Fullerene-Doped Polymers Under Laser Irradiation, *Polymer Engineering and Science* 41, 1580 (2001)
- 16) Y. Guo, N. Minami, S. Kazaoui, J. Peng, M. Yoshida and T. Miyashita, Multi-layer LB films of single-wall carbon nanotubes, *Physica B*, 238, 235 (2002)
- 17) Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kazaoui, R. Azumi, M. Matsumoto, Homogeneous and structurally controlled thin films of single-wall carbon nanotubes by the Langmuir-Blodgett technique, *Synth. Met.*, in press

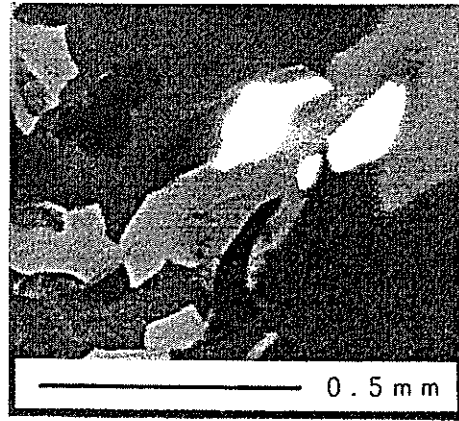


図 4 - 1 C60/Si 複合膜のレーザー照射下での白色発光

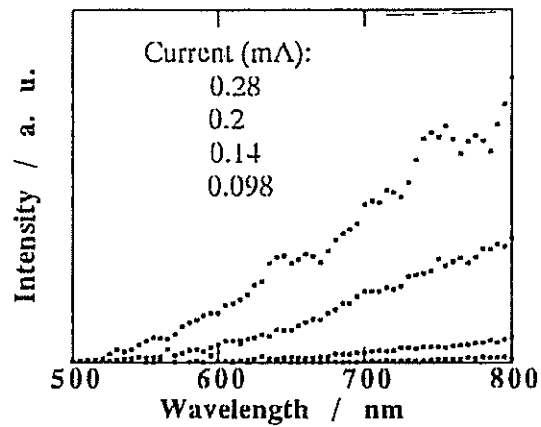


図 4 - 2 C60/Si 複合膜の電流通電による発光のスペクトル

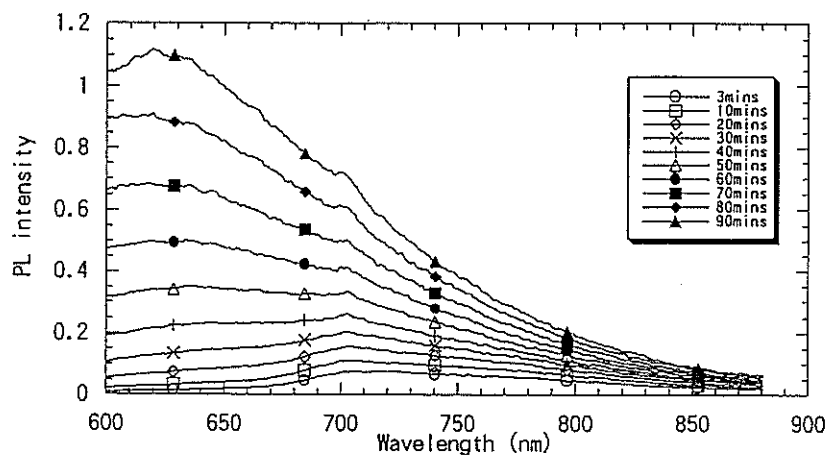


図 4 - 3 C60 分散 PMMA 膜の発光スペクトルとレーザー照射下での発光強度増大



図 4-4 C60 分散 PMMA 膜の発光強度増大を用いた発光部のパターンニング

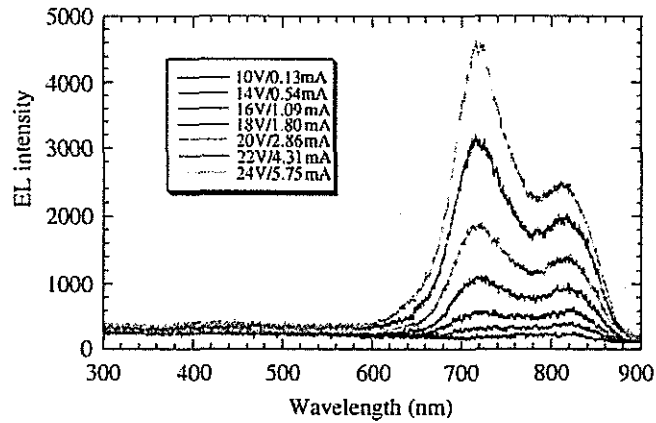


図 4-5 C60 分散 PMMA 膜の電界発光スペクトル

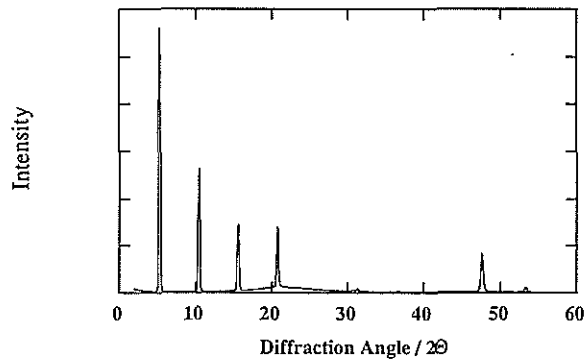


図 4-6 オリゴシラン（8 量体）自己組織化膜の X 線回折パターン

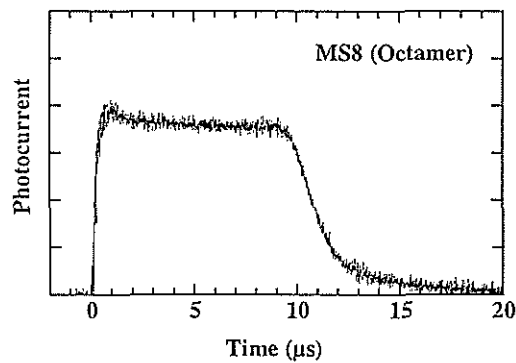


図 4-7 オリゴシラン（8 量体）自己組織化膜の Time-of-Flight 過渡光電流波形