

平成 21年 6月 2日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19350091
 研究課題名（和文） 新しいデザインコンセプトに基づく光電変換ナノ材料の創製
 研究課題名（英文） Development of Photovoltaic Nanomaterials Based on New Design Concepts
 研究代表者
 相田 卓三（AIDA TAKUZO）
 東京大学・大学院工学系研究科・教授
 研究者番号：00167769

研究成果の概要：

電子供与および受容性機能団が、それぞれ分離して積層するための新しいデザイン戦略を開拓した結果、大きな供与体／受容体ヘテロ接合面を有する液晶材料の作製に成功した。これらの物質は、電子移動度の顕著な増大や高効率な光電荷分離状態の形成など、光電導および光起電材料にとって優れた性質を示すことを見出した。本研究成果は、有機エレクトロニクス発展を担う材料設計指針に重要な知見を提供するものである。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：超分子化学、光物性、ナノ材料、太陽電池、自己組織化

1. 研究開始当初の背景

電子、光機能性を有する有機・高分子は次世代デバイスをなす材料として強く関心を惹いている。とりわけ、優れた光電変換デバイスへ向けた材料開発は、太陽エネルギーの有効利用と関連して、近い将来直面するエネルギー問題への物質科学からの取り組みと意義づけられる、極めて重要な研究課題である。例えば、有機薄膜太陽電池は代表的な光電変換デバイスであり、その仕様や形状から多岐

の用途にわたる幅広い応用が期待され、精力的に研究されてきた。しかしながら、これまで達成されている光電変換効率は、たかだか5%程度にとどまっている。その主な原因は、このデバイスの多くがバルクヘテロ接合法、すなわち電子ドナーとアクセプター分子または高分子の単純な混合物を対向する電極で挟むことで作製されているため、系中にキャリア移動経路を十分に確保できないことである。そのため、光電荷分離から生じたキャリアが

電荷再結合により失活してしまう。この問題に対し、最近では、混合物中のそれぞれのコンポーネントをミクロ相分離させる試みも検討されているが、根本的な解決にはなっていない。本研究では、上記のバルクな混合物を用いる手法から完全に脱却し、光電荷分離状態を高効率に達成し、かつ、生成するホールと電子を独立に輸送するナノレベルで制御された経路を備えた、前例なき光電変換材料を開拓する。すなわち、ドナー/アクセプターユニットからなる分子の精密合成と、自己組織化のための化学プログラムを駆使し、それぞれのユニットがナノレベルで相分離した構造明確な分子組織体を構築する。本アプローチにより、1つのナノオブジェクト中にドナーおよびアクセプターの各ユニットを、光誘起電子移動可能な距離に精緻に配列させ、かつ広大な接触面積をもってコンパートメント化することができる。それと同時に、互いに混じり合っていないコンパートメント内でホールと電子が生じるため、電荷再結合による失活が最小限に抑えられ、効率良い電荷輸送を達成できる可能性がある。本研究に先立ち、申請者らは最近、世界に先駆けて申請者自身が示した dendrimer の光アンテナ機能 (*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10895, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3194. など) に基づき、優れた光誘起電子移動システムの構築に成功している。例えば、最表面に位置する多数の配位サイトを有するポルフィリン dendrimer (1) とフラレーン誘導体 (2) と錯形成させた系は (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10527.)、ナノスケールの大きさの1分子中にポルフィリン(ドナー)とフラレーン(アクセプター)を明確に分離した形で作り込んだ代表的な例である。また、周辺にカルボキシル基を有する dendrimer を導入して水溶性化した共役高分子では、静電相互作用により表面に引き

寄せられたメチルビオロゲンとの間で効率良く起こる光誘起電子移動をトリガーとし、効率的に水を光分解できることを見出している (*J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12084.)。

2. 研究の目的

dendrimer の例のように、ドナー/アクセプターユニットを分離させて分子に導入するとは合成化学的にアプローチできるが、これらを自発的に組織化させ、ある明確なナノオブジェクトを作製することは容易ではない。そのためには、適切な自己組織化プログラムを開拓することが不可欠となる。これに対して申請者らは、パイ電子系分子をコンポーネントとするナノオブジェクト構築において、世界的にも先駆的な成果を上げている。特に本研究に関連深いものとして、ごく最近、アクセプター分子であるトリニトロフルオレノン (TNF) をペンダントとするヘキサベンゾコロネン (HBC) 誘導体の自己組織化により、ドナー分子層をアクセプター分子層でラミネートした構造を有するコアキシャルナノチューブの構築に成功した。電荷移動相互作用により会合しやすいドナー/アクセプターユニットの分離・集積を実現している点で特筆すべき結果である。このナノチューブの壁は、HBC ユニットがスタックしてできており、表面に位置する TNF との光誘起電子移動により生じたホールが、チューブの壁を経路として輸送されることになる。事実、このナノチューブは光伝導性を有し、光照射下では暗電流と比較して電流値が10,000 倍に増大することを明らかにしている。

上記のように、申請者らは、ドナー/アクセプター分離・集積構造を、ナノスケールの1分子レベルばかりでなく、ナノオブジェクトへ作り込むことにも成功している。本研究

ではこれらのコンセプトをさらに発展させ、
[1] 新規なドナー/アクセプターユニットからなる種々の分子ビルディングブロックをデザインし、[2] その自己組織化によりドナー/アクセプターユニットが相分離した多様な形態のナノオブジェクトを構築する。さらに、
[3] 作製したナノオブジェクトをコンポーネントとしたデバイス作製とその評価を行う。

本研究では、高効率な光電変換を可能とする材料創成へ向け、ドナー/アクセプターがナノレベルで相分離したナノオブジェクトのデザインを戦略基盤とする斬新な手法で挑戦する。この視点は、既存分子の単純なブレンドを基本とする手法を越えた独創的なものである。一方、これまで1分子レベルでの電子移動システムの構築は盛んに研究され、溶液中における機能評価は数多くなされてきたが、実際に材料として利用できる分子組織体に目を向けるとほとんど例がない。これは、電荷移動相互作用により会合しやすいドナー/アクセプターユニットを、分離して集積させるための方法論が欠如しているためである。また、自己組織化によりナノ分子組織体を作製する試みは、新規機能物質開発の観点から極めて注目されているが、最終的な分子集合形態を意のままに制御することは未だ困難な課題として残されている。申請者らの研究グループは、これまでπ電子系分子の自己組織化に関して、数多くの独自性の高い研究を展開してきており、本研究の遂行にあたり十分な知見の蓄積がある。特に、図2に示したコアキシャルナノチューブは、他に類をみない精緻さでドナー/アクセプター層の分離・積層に成功した例であり、目的を達成する上で有望かつ重要なモチーフとなる。このようにナノ構造体への機能の作り込みは、光エネルギー変換材料ばかりでなく、様々な機能性ナノ材料の設計指針を提示することに通

じ、そのインパクトと波及効果は絶大であると確信する。

3. 研究の方法

本研究は、(1) ドナー/アクセプターユニットからなる分子ビルディングブロックの合成、(2) その自己組織化によるナノオブジェクトの構築、(3) ナノオブジェクトの基礎電子・光物性評価、(4) ナノオブジェクトをコンポーネントとするデバイス作製と評価、の4段階をもって遂行する。平成19年度には(1)、(2)を重点課題とし、平成20年度には(3)、(4)の課題を集中的に実施する。

4. 研究成果

4-1. 完全縮環ポルフィリンのカラム状集積化と高電子移動度の実現

本研究では、「側鎖のデザインによるナノ相分離」という新規な戦略により、完全縮環ポルフィリンと呼ばれる巨大共役系分子を一次元カラム状に集積させることにはじめて成功し、それがこれまでの材料でもトップクラスの電子移動度を示すことを見出した。完全縮環ポルフィリンとは、ポルフィリン二分子が共役を拡張する形で結合した巨大共役系分子である。小さなHOMO-LUMOエネルギーギャップや高い可視光吸収能などの特徴を有するが、これまでそれらの組織化や分子集合体としての性質に焦点を当てた研究は全くなされていなかった。また意外にも、報告されているいずれの結晶構造中にも完全縮環ポルフィリンのスタックは存在しない。本グループでは、長鎖アルキル基の導入というオーソドックスな方法ではなく、「分子の半分に長鎖アルキル基を、残りにトリエチレングリコール鎖を導入する」という両親媒性の導入に立脚した分子設計により(図1)完全縮環ポル

フィリンが スタックし、室温を含む広い温度範囲でカラムナ-液晶を形成することを見いだした(図2左)。相容れない $1_{C12/TEG}$ の二種類の側鎖によるナノ相分離が分子の配向規制を生み、その結果、スタックを誘導して一次元カラム構造を作り出しているというメカニズムが推定できる。そこで、大型放射光施設 Spring-8 にてX線回折による構造解析を行ったところ、完全縮環ポルフィリンコアが1次元スタックしたレクタングラーカラムナ-構造 ($a = 57.3$, $b = 32.7 \text{ \AA}$) であることが明らかとなった(図2右)。さらに、親水基に代わり超疎水性のフルオロアルキル鎖を導入した非対称完全縮環ポルフィリン亜鉛錯体を合成したところ、 $1_{C12/TEG}$ と同様の液晶相の発現が確認され、側鎖によるナノ相分離が 共役系コアのカラム状集積化にとって一般的に有用な戦略であると結論した。

これらの新規物質の電荷輸送特性について、非接触法による測定を行ったところ、アモルファスである $1_{C12/C12}$ に比べ、 $1_{C12/TEG}$ 液晶フィルムは一桁程度高い値を示し、スタックしたカラム構造の重要性が確かめられた。分子 $1_{C12/TEG}$ からなる液晶フィルムの過渡吸収スペクトルは 620 nm 付近に大きな吸収を示した。この吸収は溶液系における $1_{C12/TEG}$ のラジカルアニオン体と酷似しており、導電を担うキャリア種が電子であることが明らかになった。さらに、過渡吸収スペクトルから見積もったキャリア濃度と導電率より、電子移動度が液晶半導体としてはトップクラス ($0.27 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) であることが分かった。ホールをキャリアとする p 型半導体に比べて電子をキャリアとする n 型有機半導体の例は著しく少ない。従って、本研究で見いだされた「完全縮環ポルフィリン集積体の類い希な性質」は、有機半導体材料探索における有望な候補としてあげることができる点で注目

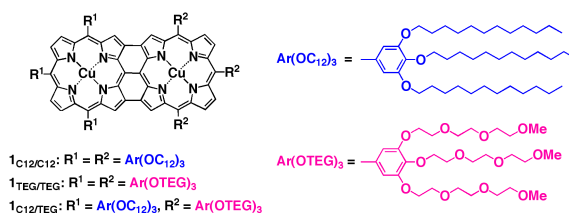


図1. 疎水性、親水性、および両親媒性完全縮環ポルフィリン銅錯体。

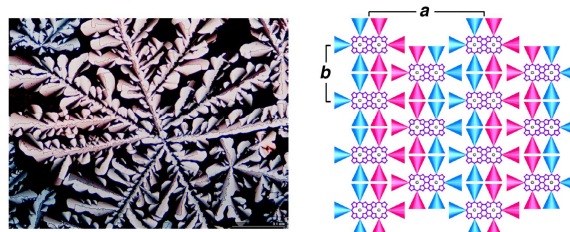


図2. $1_{C12/TEG}$ の偏光顕微鏡写真およびXRDから見積もられた液晶の二次元構造。

に値し、アメリカ化学会誌に掲載された (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13812–13813)。

4-2 . オリゴチオフェン-フラレン連結分子の両親媒化によるナノ相分離構造の実現

高効率な有機薄膜太陽電池を作製する上で現在最も有望視されている物質として、導電性高分子であるポリチオフェンとフラレン誘導体の混合物があげられる。この混合溶液を導電性基板上に塗布してバルクヘテロ接合を形成することにより、光起電力を取り出す方法が現在最も盛んに研究されている。光電変換効率を向上させるためには、それぞれのドナーとアクセプター機能団が相分離した状態で、しかもお互いが大きな接触面積をもって接合することが重要である。しかしながら、バルクヘテロ接合法により作製した薄膜においては、必ずしも理想的な分子配列構造が実現しているとは限らず、作製条件に依存して異なる構造と物性をもつ材料が得られることが多い。そこで、本研究では、バルクヘテロ接合に代わるデバイス設計指針として、あらかじめチオフェン部位とフラレン部位が連

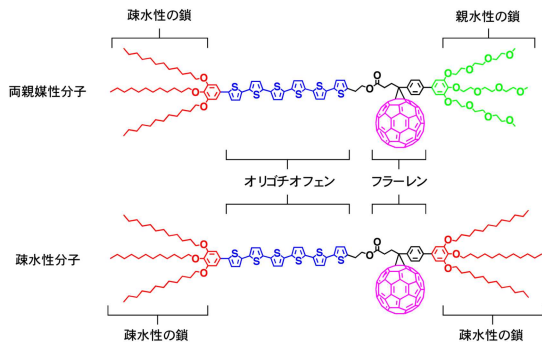


図3. 両親媒性オリゴチオフェン-フラレン誘導体の分子構造 (上) および疎水性オリゴチオフェン-フラレン誘導体の分子構造 (下).

結した分子をデザインした。具体的には、分子が同じ部位同士で集積するために、ここでも両親媒性を取り入れるアプローチを検討した。その際に合成した分子は、図3(上)に示すチオフェン部位には疎水性脂肪側鎖を、フラレン部位には親水性のトリエチレングリコール鎖を取り付けたものである。この分子は、減圧下で加熱した後に室温まで冷却することで、室温で液晶相を発現した。SPRING-8の高輝度X線を利用して、試料からの微弱な小角散乱を精度良く計測し、得られた散乱データに基づき液晶状態における分子配列構造を検討したところ、この液晶は分子長のほぼ2倍(10.6 ナノメートル)の周期構造を有することが明らかとなった(図4a)。一方、比較化合物として合成した側鎖を両方とも疎水性の脂肪側鎖とした分子(図3下)も液晶を形成した。この分子では両親媒性型の誘導体とは対照的に、ほぼ分子長(5.7 ナノメートル)の周期構造をとることが分かった(図4b)。

これら二つの誘導体について、照射による電気特性の変化を調べたところ、両親媒性により明確な相分離構造を実現している系の方が、約10倍大きな光電流を実現し(図5)、さらに電流の担い手である光キャリアの長寿命化を実現した。これらの特性は、今後チオフェン部位とフラレン部位が連結した分子

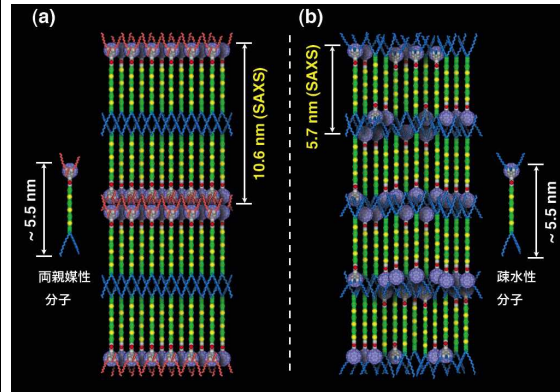


図4. (a) 両親媒性分子からなる分子配列構造の模式図。(b) 疎水性分子からなる分子配列構造の模式図。

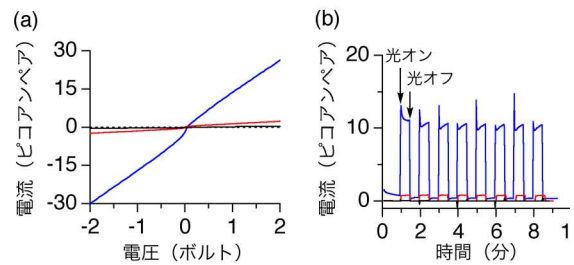


図5 (a) 両親媒性分子 (青) および疎水性分子 (赤) から作製した薄膜に照射した際の電流-電圧特性 (b) 両親媒性分子 (青) および疎水性分子 (赤) から作製した薄膜に照射/非照射を繰り返した際の電流値の変化

を用いて有機薄膜太陽電池を作製する上で、非常に重要な要素になると考えられる。

本研究を通じ、室温で液晶性を発現する有機半導体材料の作製に成功したことは、デバイスの製造プロセスを簡便化する点で非常に有用である。特に、両親媒性を分子デザインに取り入れた液晶相におけるドナー/アクセプター機能団の配列制御のアプローチはさまざまな機能団にユニバーサルに適用することが可能であり、一般性が高い。これらの方法論をさらに展開させることで、有機薄膜太陽電池高性能化が期待できる。以上の研究成果は当該分野に重要な知見を与えるものと評価され、アメリカ化学誌に掲載された (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8886–8887)。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Tsuneaki Sakurai, Keyu Shi, Hiroshi Sato, Kentaro Tashiro, Atsuhiko Osuka, Akinori Saeki, Shu Seki, Seiichi Tagawa, Sono Sasaki, Hiroyasu Masunaga, Keiichi Osaka, Masaki Takata, and Takuzo Aida

Prominent Electron Transport Property Observed for Triply Fused Metalloporphyrin Dimer: Directed Columnar Liquid Crystalline Assembly by Amphiphilic Molecular Design

Journal of the American Chemical Society

2008, 130, 13812-13813.

査読有り

Wei-Shi Li, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Akinori Saeki, Shu Seki, Seiichi Tagawa, Hiroyasu Masunaga, Sono Sasaki, Masaki Takata, and Takuzo Aida

Amphiphilic Molecular Design as a Rational Strategy for Tailoring Bicontinuous Electron Donor and Acceptor Arrays: Photoconductive Liquid Crystalline Oligothiophene-C60 Dyads

Journal of the American Chemical Society

2008, 130, 8886-8887.

査読有り

Takuya Yamamoto, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida.

Self-assembled nanotubes and nanocoils from -conjugated building blocks.

Advances in Polymer Science,

2008, 220(Self-Assembled Nanomaterials II), 1-27.

査読有り

〔学会発表〕(計1件)

櫻井庸明

相溶性分子デザインを用いた液晶性完全縮環ポルフィリンの設計とn型有機半導体への応用

日本化学会第89会春季年会

2009年3月30日

日本大学船橋キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

相田 卓三 (AIDA TAKUZO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：00167769

(2)研究分担者

(3)連携研究者