

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21350071

研究課題名（和文） 平面／非平面巨大 π 共役分子のナノ相分離を戦略とする電子活性ソフトマテリアルの設計研究課題名（英文） Electroactive soft material based on nano-segregation of planar/non-planar π -conjugated molecules

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（和文）：

近年有機化合物によるエレクトロニクス材料の開発が盛んである。これは、これまでの半導体シリコンには無い、安価な製造コストや容易な構造改変による機能のチューニング、溶液プロセスの利用などの特徴があるからである。そのような化合物として多環式芳香族が利用されるが、本研究ではポルフィリン環が複数縮環した「完全縮環ポルフィリン」をモチーフとして、新規液晶性有機半導体の合成及び物性の検討を行った。結果として（1）側鎖デザインにより p-型と n-型が入れ替わる液晶性有機半導体の開発、（2）可視領域全域に渡る吸収帯を持つ液晶性有機半導体の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Plastic electronics are recently attracting much attention, because of the characteristic properties which does not exist in ordinary electronic materials based on semiconductor silicon. For example, low production cost, facile tuning of the property by modification of the structure, and applicability of solution processing. We focus attention of “fused porphyrin oligomer” for such materials and developed a various kinds of liquid crystalline semiconductors. Example of the fascinating achievement include, (1) Liquid crystalline semiconductor which changes its p- and n-type semiconductor property only be the change of the side chains, (2) Liquid crystalline semiconductor with its absorption band in all visible region.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 7,100,000 | 2,130,000 | 9,230,000 |
| 2010年度 | 4,300,000 | 1,290,000 | 5,590,000 |
| 2011年度 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,000,000 | 4,500,000 | 19,500,000 |

研究分野：機能物質化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：液晶、プラスチックエレクトロニクス、ポルフィリン、金属錯体

1. 研究開始当初の背景

近年有機化合物によるエレクトロニクス材料の開発が盛んである。これは、これまで

の半導体シリコンには無い、安価な製造コストや容易な構造改変による機能のチューニング、溶液プロセスの利用などの特徴がある

からである。我々は有機ソフトマテリアルの代表である液晶に注目し、有機薄膜太陽電池と強誘電性材料の開発を目標に研究を展開することとした。

2. 研究の目的

多環式芳香族化合物は、発達した π 共役系に起因する特異な電子・光学的物性を示すことが知られており、これらが次世代のプラスチックエレクトロニクス材料の中心に位置することは論を待たない。本研究では、平面性/非平面性巨大 π 共役分子のナノ相分離という新しい概念のもと、巨大多環式芳香族化合物の集合様式を精密にデザインし、従来にはない階層性と機能性を有する新たな電子活性ソフトマテリアル群を創製することをめざす。具体的には、外場応答性を有する液晶材料の創成を目指し、ソフト電子デバイスのデザインへの確固たる足がかりを築く。

3. 研究の方法

本研究では、拡張 π 共役系分子をソフト電子デバイスへと応用するため、集合構造を制御する必要がある。そのため、コアとなる拡張 π 共役系分子に対して種々の dendritic な側鎖を導入し望みの集合構造、特にカラムナー構造を発現させ、効率的な電荷移動パス、および分極を実現して行く。

4. 研究成果

(1) 側鎖のデザインにより p-型と n-型が入れ替わる完全縮環ポルフィリンをコアにもつ液晶性有機半導体

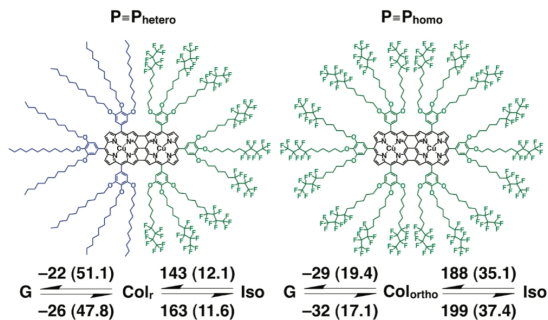


図1、完全縮環ポルフィリンダイマー液晶

完全縮環ポルフィリン二量体の銅錯体に対して、側鎖を置換した分子を二つ合成した(図1、 $P \equiv P_{hetero}$ 、 $P \equiv P_{homo}$)。 $P \equiv P_{hetero}$ は分子の半分にアルキル鎖を、もう半分にセミフルオロアルキル鎖を置換した分子であり、 $P \equiv P_{homo}$ は全ての側鎖がセミフルオロアルキル鎖を置換したものである。これらはそれぞれカラムナーレクタングュラー相、カラムナーオルソロンビク相を形成した。興味深いことに、それらは同一のコアを有するにもかかわらず全く異なった電子物性を発現した。即ち、 $P \equiv P_{hetero}$ は n-型半導体特性を示し、 $P \equiv P_{homo}$

は p-型半導体特性を示した。これまで計算化学的には示されてきたコアのスタッキング様式の違いによる半導体特性の違いに対して、はじめて実験的な裏付けを示す結果となった。

(2) 三量体から五量体の完全縮環ポルフィリンをコアとした低バンドギャップ液晶性有機半導体の開発

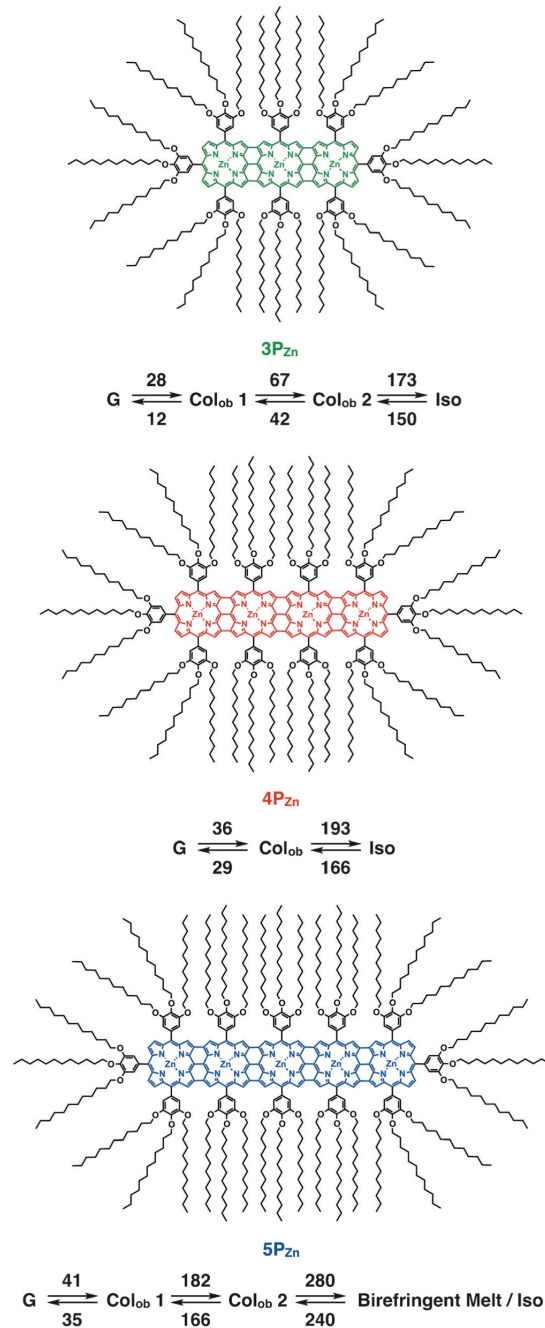


図2、完全縮環ポルフィリン液晶。三量体-五量体

図2に示した完全縮環ポルフィリンの三量体、四量体、五量体をコアとする液晶を合成した。これらはその巨大な π 共役系コアに

由来する p-型半導体特性を有することが明らかとなった。この分子で最も特徴的な点はその吸収帯が可視領域全域と近赤外領域の光も吸収する能力を有する点である (図3)。有機薄膜太陽電池への応用を考えた際、実際の太陽光が近赤外領域の光を多く有する事を考えるとその波長領域を吸収する材料は非常に重要である。このような材料は非常に希であり、今後の有機薄膜太陽電池への応用が期待される。

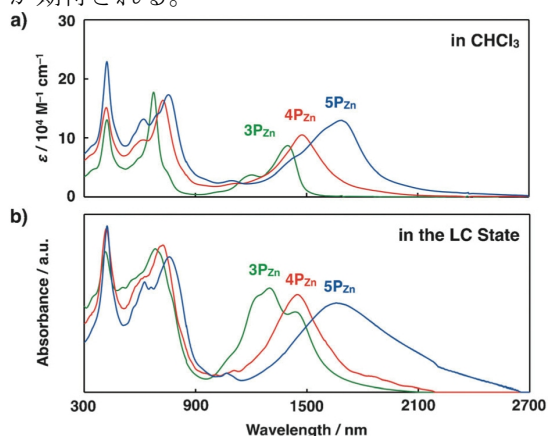


図3、クロロホルム中 (a) と液晶状態 (b) での吸収スペクトル

(3) コラニュレンのお椀構造に由来する分極を利用した強誘電性カラムナール液晶の開発

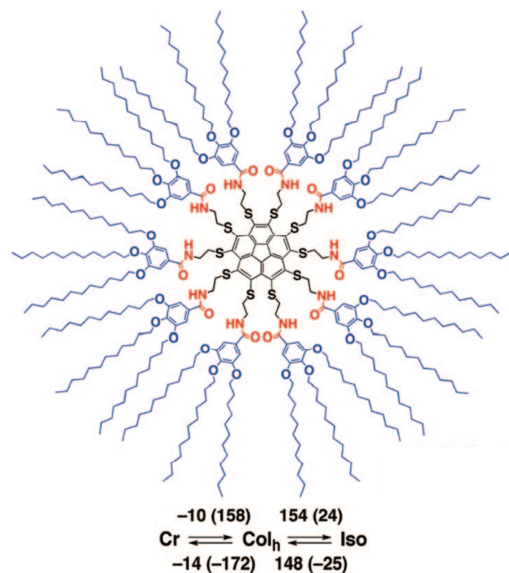


図4、コラニュレンをコアとする液晶

コラニュレンはサッカーボール型分子であるフラーレンの部分構造であり、分子全体がお椀の形をしている。本研究ではその周囲にアミド結合を介してアルキル側鎖を導入したところ、ヘキサゴナルカラムナール液晶相を発現した。興味深いことにこの液晶に対して電場を印加すると、カラムが電極基盤に対

して垂直に配向することが明らかとなった。コラニュレン分子はそのお椀構造に由来するダイポールモーメントがお椀に垂直に存在するため、この分子がカラム状に積み重なった集合体にはカラム軸方向にダイポールが存在すると期待される。もしダイポールが存在するのであれば、これは長い間切望されていた、カラム一本いっぽんがメモリーとしてはたらく強誘電性材料への応用が期待される。

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)

1, Toward Ultralow-Bandgap Liquid Crystalline Semiconductors: Use of Triply Fused Metalloporphyrin Trimer-Pentamer as Extra-large π -Extended Mesogenic Motifs. Seiya Tanaka, Tsuneaki Sakurai, Yoshihito Honsho, Akinori Saeki, Shu Seki, Kenichi Kato, Masaki Takata, Atsuhiko Osuka, and Takuzo Aida.

Chem. Eur. J. **2012**, *18*, 10554-10561.

(査読有)

2, Electron or Hole-Transporting Nature Selected by Side Chain-Directed π -Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers.

Tsuneaki Sakurai, Kentaro Tashiro, Yoshihito Honsho, Akinori Saeki, Shu Seki, Atsuhiko Osuka, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Jungeum Kim, Sunyeo Ha, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Takuzo Aida.

J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 6537-6540.

(査読有)

3, Liquid Crystalline Corannulene Responsive to Electric Field.

Daigo Miyajima, Kentaro Tashiro, Fumito Araoka, Hideo Takezoe, Jungeum Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, and Takuzo Aida.

J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 44-45.

(査読有)

[学会発表] (計14件)

1, 有機薄膜太陽電池開発の新たな半導体素材としての二重縮環ポルフィリン二量体 田中 聖也, 赤池 幸紀, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三

日本化学会第93回春季年会、立命館大学

2013/3/22

2, 縮環ポルフィリン 3-5 量体を巨大 π 拡張コアとして用いる超低バンドギャップ液晶性半導体

田中 聖也, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
第 23 回基礎有機化学討論会、京都テルサ
2012/9/19

3, 縮環ポルフィリン二量体からなる液晶材料の電荷輸送特性と配向特性

櫻井 庸明, 小林 祥之, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜
2012/5/29

4, 液晶性ポルフィリンテープ：近赤外領域までの広い吸収を有する有機半導体の開発

田中 聖也, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜
2012/5/29

5, 縮環ポルフィリンをコアとする液晶性有機半導体 (1)：縮環二量体液晶のホール/電子輸送特性と垂直配向特性

櫻井 庸明, 小林 祥之, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
日本化学会第 92 春季年会、慶應大学
2012/3/27

6, 縮環ポルフィリンをコアとする液晶性有機半導体 (2)：近赤外領域までの広い吸収を有する縮環多量体液晶

田中 聖也, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
日本化学会第 92 春季年会、慶應大学
2012/3/27

7, 縮環ポルフィリンを用いた液晶性有機半導体の分子設計 (1)：メゾアルキル置換体を用いた垂直配向能を有する液晶材料の開発

櫻井 庸明, 小林 祥之, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
第 60 高分子討論会、岡山大学
2011/9/29

8, 縮環ポルフィリンを用いた液晶性有機半導体の分子設計 (2)：縮環多量体をコアとする液晶性半導体の合成と機能

田中 聖也, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三

第 60 高分子討論会、岡山大学
2011/9/29

9, 縮環ポルフィリンを用いた液晶性有機半導体の分子設計 (1)：相溶性/非相溶性を利用した側鎖の分子設計によるホール輸送性/電子輸送性材料の構築

櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学
2011/3/28

10, 縮環ポルフィリンを用いた液晶性有機半導体の分子設計 (2)：メゾアルキル置換体を用いた垂直配向能を有する液晶材料の創出

小林 祥之, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学
2011/3/28

11, 縮環ポルフィリンを用いた液晶性有機半導体の分子設計 (3)：縮環多量体をコアとする液晶性半導体の合成と機能

田中 聖也, 櫻井 庸明, 佐伯 昭紀, 関 修平, 大須賀 篤弘, 相田 卓三
日本化学会第 91 春季年会、神奈川大学
2011/3/28

12, 液晶性完全縮環ポルフィリン二量体：側鎖の分子デザインによるホール輸送性および電子輸送性材料の開発

櫻井 庸明, 田代 健太郎, 大須賀 篤弘, 佐伯 昭紀, 関 修平, 相田 卓三
第 59 高分子討論会、北海道大学
2010/9/16

13, 液晶性完全縮環ポルフィリン二量体： π スタック様式で p/n 特性が変化する有機半導体

櫻井 庸明, 田代 健太郎, 大須賀 篤弘, 佐伯 昭紀, 関 修平, 相田 卓三
第 59 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜
2010/5/27

14, 液晶性完全縮環ポルフィリン二量体： π -スタッキングの様式でスイッチする p/n-型半導体特性

櫻井 庸明, 田代 健太郎, 大須賀 篤弘, 佐伯 昭紀, 関 修平, 相田 卓三
日本化学会第 90 春季年会、近畿大学
2010/3/29

[その他]

ホームページ等

http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/AIDA_LABORATORY/TOP.html

6. 研究組織

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