

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750144

研究課題名（和文）自発的構造変形を利用した超分子ナノ構造体の構築

研究課題名（英文）Construction of Supramolecular Nanomaterials via Spontaneous Structural Transformation

研究代表者

山本 洋平 (YAMAMOTO YOHEI)

筑波大学・数理物質・准教授

研究者番号：40589834

研究成果の概要（和文）：分子が自発的に集積化し、構造変形することによる新しい超分子集積体の構築に関する研究を行った。有機低分子からは、直径が5-30 nm で長さが数百 nm-数 μm の自己組織化ナノチューブを構築し、パイ共役高分子からは、直径数百 nm-数 μm の球状構造体を構築した。これらを集積化して有機デバイスを構築し物性評価を行った結果、電界効果トランジスタ特性や顕著な光電変換特性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）： We developed construction of novel supramolecular assemblies from π -conjugated small molecules and polymers upon spontaneous organization of molecules and their subsequent structural transformation. Self-assembled nanotubes formed from organic small molecules with their diameters and lengths of 5 to 30 nanometer and several hundreds of nanometer to several micrometers, while spherical assemblies were yielded from π -conjugated polymers with their diameters ranging from several hundreds of nanometer to several micrometers. The integration of these nanostructured materials exhibited field-effect transistor outputs, photoelectric conversion properties, or remarkably long photocarrier lifetimes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化・光電変換・ナノ構造体・パイ共役高分子・有機半導体

1. 研究開始当初の背景

構造が厳密に制御されたナノ～メソスケールの構造体・分子集積体の構築および新規物性・機能発現を目指した研究が盛んに行われている。その作製手法は、微細加工技術を駆使して材料をナノサイズにまで削り込むトップダウン法と、自己組織化現象を利用し原子や分子を組み上げるボトムアップ法の2種類に大別できるが、新たなアプローチとして、既に形成しているナノ構造体を変形あるいは集積させることによる新たなナノ構

造体の構築に注目が集まっている。このような nano-to-nano による新規ナノ構造体構築の例としては、カーボンナノチューブ (CNT) の開裂によるグラフェンナノリボンの構築、グラフェンからフラーレンへの直接変形、プログラム自己組織化による DNA 折り紙の構築などが挙げられる。一方、有機分子の自己組織化に関しては、申請者らによる電子・光機能を有する自己組織化ナノチューブをはじめ、多くの報告がなされており、また、異なるモルフォロジーのナノ構造体への構造

変形に関してもいくつかの報告があるしかしながら、これら分子集合体研究は各論的な要素が大きい。従って、構造形成のための化学修飾を極力抑えて、かつ多様な分子コアに対して適用できるナノ構造体構築のための方法論の開拓が望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、電子・光機能の発現が期待できるパイ共役分子からなる構造明確な自己組織化ナノ材料の構築を目標とする。さらに、電子状態の異なる複数の分子を組み合わせることにより、新たな電子・光機能を発現するナノ構造体の構築を目指す。

3. 研究の方法

パイ共役部位を有する有機低分子や高分子を合成し、それらの自発的な集積挙動や構造変形について検討した。また、形状が整った集積体が形成する理由について、自己集合化条件や分子の特性に関連づけて考察を行った。さらに、得られた分子集合体について、光伝導特性や電界効果トランジスタ特性等の測定を行い、有機半導体特性について評価した。

4. 研究成果

(1) パイ共役高分子からなる球状構造体の形成と光電子機能

ナノ～マイクロメートルサイズの微粒子を集積して作製するコロイド結晶は、新たな光機能を示す3次元フォトニック結晶の観点から注目されている。本研究では、パイ共役ポリマーからなるフォトニック結晶の作製と電荷注入による新しい発光デバイスの構築を目的として、パイ共役ポリマーによるコロイド微粒子の作製を試みた。その結果、あるパイ共役交互共重合ポリマーにおいて、球状構造体が定量的に形成することを明らかにした。また、球状構造体形成により光キャリアが長寿命化することを見出した。

パイ共役ポリマーをクロロホルムなどの溶媒に溶解し(1 mg/mL)、MeOHなどの貧溶媒を蒸気拡散法によりゆっくりと加えることにより、ポリマーの自己集合化を行った。その結果、ホモポリマーであるポリフルオレン(F8)や立体規則性ポリチオフェン(RR-P3HT)、フルオレンとピチオフェンの交互共重合体であるF8T2(図1)は、不定形な析出物を生成するのみであった。一方、メチル基を導入したピチオフェンやエチレンジオキシチオフェンとフルオレンの交互共重合体(F8TMT2, F8EDOT)においては、特定の溶媒の組合せにより、直径が数百 nm から数 μm の球状構造体を定量的に形成することを見出した(図1)。詳細な条件検討より、球状コロイドの形成には、溶媒の極性とポリ

マーの結晶性の2点が大きく関わっていることを明らかにした。興味深いことに、溶媒からのキャスト薄膜と比較して、球状構造体を形成することにより、光キャリアの寿命が数十～数千倍も長くなることを見出した。バルク試料においては広範囲の光キャリアが再結合に関与するが、球状微粒子においては粒子間における光キャリアの再結合が抑制されることが要因と考えられる。これらの結果をまとめて、*J. Am. Chem. Soc.* 誌に発表した。

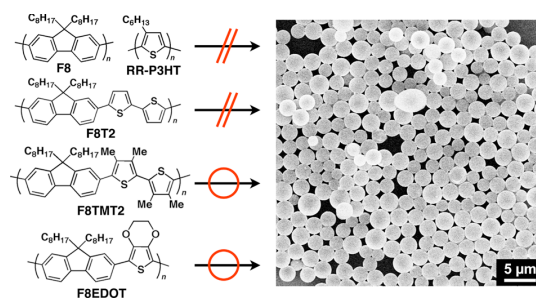


図1. ポリフルオレン(F8)、ポリチオフェン(RR-P3HT)、およびフルオレンとピチオフェン、テトラメチルピチオフェン、エチレンジオキシチオフェン(それぞれF8T2, F8TMT2, F8EDOT)の交互共重合体の分子構造、およびF8TMT2からなる球状構造体の電子顕微鏡写真。

(2) ポルフィリン-フラーレン連結分子の自己組織化によるナノチューブの形成と光電変換特性

有機光電変換素子において、電子供与体(D)と受容体(A)のヘテロ接合の形成は大変重要である。しかしながら、D分子とA分子を単純に混合して凝集体を形成すると、DとAが巨視的に相分離したり、あるいはD/A交互積層体が形成することが多い。このような状態では高い光電変換特性が得られないことから、分子層レベルでのD/Aナノ相分離(ヘテロ接合)構造の実現が重要な鍵となる。本研究では、D-A連結分子を用いて、自己組織化による1分子層ヘテロ接合型ナノチューブの構築に成功した。得られたナノチューブは、光照射により顕著な光電導特性を示し、光起電力特性を示すことを明らかにした。

用いた分子は、Dとして亜鉛ポルフィリン(P_{Zn})、Aとしてフラーレン(C_{60})が連結した分子1および2である(図2a)。連結分子1をトルエン/メタノール混合溶媒に溶解し、数時間静置すると、オレンジ色の溶液が徐々に懸濁する。懸濁液を基板上に滴下・乾燥させてSEM観察を行うと、シリンダー状の構造体が確認できる。TEM観察より、直径32 nm、壁厚5.5 nmのナノチューブが形成していることを明らかにした。放射光による粉末XRDパターンを詳細に解析した結果、ナノチュー

ブの壁内部において、 C_{60} の2分子層を P_{zn} 単分子層がラミネートした1分子層 D/Aヘテロ接合（同軸）構造が形成していることを見出した（図2b）。一方、連結分子3を同様の方法により自己組織化を行ったところ、非常に細いファイバー状構造体が生成した。TEM 観察より、直径7-8 nm、壁厚1.8 nmのナノチューブが形成していることを明らかにした。XRD より、ナノチューブの壁内部では、 P_{zn} 部位と C_{60} 部位が交互に積層していることを明らかにした（図2c）。

これら2種類のナノチューブを薄膜化し、光伝導性を測定したところ、2からなるナノチューブにおいては、電流値の顕著な増大が観測された。一方で、3からなるナノチューブにおいては、電流値の増大はほとんど観測されなかった。2からなるナノチューブの光電流スペクトルから、 P_{zn} の光吸収により、大きな電流が発生していることが示唆された。また、2からなるナノチューブの薄膜を電極で挟み、キャリアの飛行時間電導度測定を行ったところ、光照射により生成した電子、ホールともに $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの移動度でバランスよく流れることが明らかになった。そこで、横方向チャンネル PV セルを作製し、光起電力特性の評価を行ったところ、2からなるナノチューブにおいては、0.66 Vの開放電圧と16 pAの短絡電流が観測されたが、一方で、3からなるナノチューブでは、開放電圧0.16 V、短絡電流値0.9 pAしか観測されず、分子配列構造の違いにより光起電力特性が大きく異なることを見いだした。これらの結果をまとめて、*J. Am. Chem. Soc.* 誌に発表した。

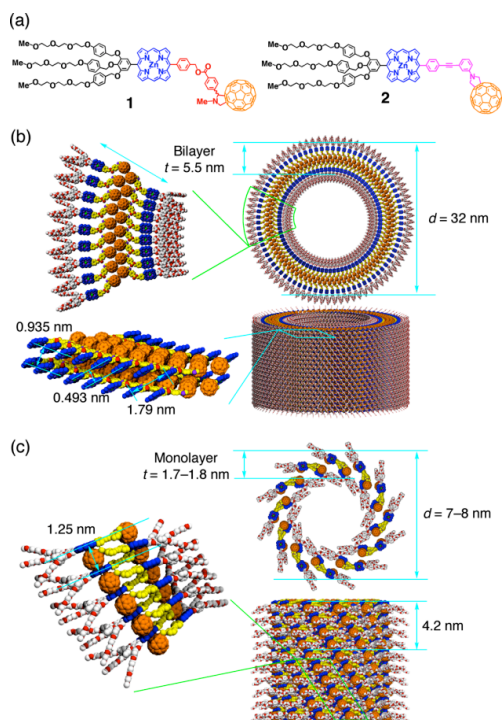


図2. (a) ZnPc と C_{60} の連結分子 1, 2 の分子構造. 連結分子 1 (b) および 2 (c) からなる自己組織化ナノチューブの壁内部の分子集積構造.

(3) カーボンナノチューブを高分散するイオン液晶

カーボンナノチューブ (CNT) は、その優れた機械特性や電気特性から、構造材料や電子材料としての応用が期待されている。しかしながら、従来の合成法では、CNT 同士が激しく凝集し、塊状の粉末としてしか得ることができず、この状態では、CNT の特性を十分に引き出すことができないため、これまでに多くの研究者が、CNT を1本1本のレベルまで高分散化する方法を模索してきた。その中で、相田らが2003年に発表したイオン液体によるCNTの分散化は大変有用である。この方法でCNTを分散化し、伸縮性導電材料やアクチュエーターなどのソフトな電子材料の実用化に向けた研究が現在活発に行われている。今回、イオン液体に代えて、プラス電荷を有するイミダゾリウムを有するイオン液晶を用いてCNTの高分散化を試みた。用いたイオン液晶の分子は、ベンゼン環4つからなるトリフェニレンの周辺に6つのイミダゾリウムを付与したトリフェニレン誘導体である（図3）。トリフェニレン誘導体は、柱（カラム）状に分子が集積した液晶を形成しやすいことから、液晶によるCNTの配向制御も期待できる。

トリフェニレン誘導体を液体状態（150 °C）まで加熱したのち、単層CNTを加え、乳棒で混ぜ合わせることにより、CNT/イオン液晶複合材料を作製した。150 °Cで30分程度混ぜ合わせると、黒いペースト状の混合物が生成した（図3）。CNTの混合比を5~10重量%程度まで増やしても混合物は流動性を保ち、室温でも液晶を形成していることが分かった。

次に、得られた混合物について、熱分析、SPring-8の物質科学ビームラインBL44B2を利用した放射光X線回折、光学および電子顕微鏡観察を行い、CNTの分散性や液晶構造について詳細に調べた。その結果、CNTの塊や凝集物はほとんど観測されず、イオン液晶中にCNTが高分散していることが予想された。これまでに報告されている液晶のCNT分散能は0.01重量%よりも少なく、今回CNTの混合比は5~10重量%であることから、従来の液晶と比べて1,000倍ものCNTを分散化していることになる。一方、プラス電荷を持たないトリフェニレン誘導体とCNTを混合すると、液晶とCNTが相分離してしまい、CNTがほとんど分散しなかった。また、イオン液体とCNTの混合においてもCNTの塊を観測したことから、1分子中6つのプラス電荷を有する部位

を持つイオン液晶の方が、より CNT を高分散化していることが明らかになった。

次に、偏光顕微鏡を用いて液晶カラムと CNT の配向性を確認しながら、剪断力や熱処理による配向制御を試みた。さらに、効率的な電気伝導性に不可欠な要素である、CNT の配向制御による電気伝導の異方性について検討した。その結果、次の3点の興味深い現象を見いだした。① CNT と混合すると、液晶カラムが基板に対し垂直に配向した。② 液晶カラムと CNT の配向をそれぞれ制御可能である (図 3)。③ CNT の配向制御により、電気伝導特性を制御できる。これらの結果をまとめて、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌に発表した。また、VIP paper に選出されるとともに、表紙絵にも採用された (図 4)。

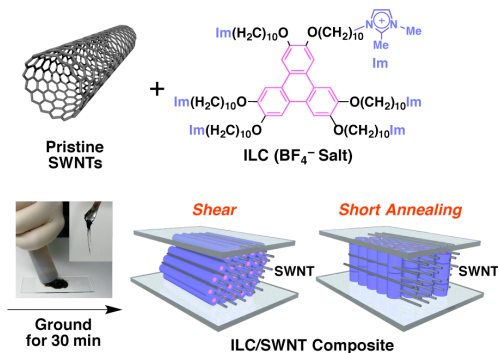


図 3. CNT とトリフェニレンからなるイオン液晶を乳棒で混ぜ合わせるにより得られる複合体と、液晶および CNT の配向の様子。

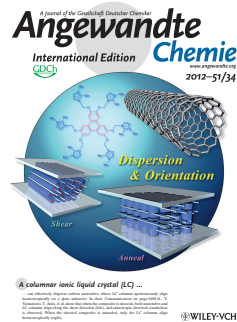


図 4. Angewandte Chemie 誌の表紙に採択。

(4) ヘキサベンゾコロネートトリニトロフルオレンン連結分子からなる自己組織化ナノチューブにおける局所および長距離電荷輸送特性

本研究では、顕著な光伝導特性について報告している自己組織化ナノチューブを用いて、詳細な電荷キャリアダイナミクスについて検討した。このナノチューブは、ヘキサベンゾコロネン (HBC) とトリニトロフルオレンン (TNF) が連結した分子 (HBC-TNF; 図 5 a) から形成しており、壁内部では、TNF 単分子層が HBC の 2 分子膜をラミネートした

同軸構造を形成している。このような 1 分子層 p-n ヘテロ接合により、効率の良い光誘起電荷分離と、生成した電荷キャリアの長寿命化、さらにはキャリアの効率的な輸送が実現している。また、HBC-TNF と TNF が連結していない HBC との混合溶液から自己組織化を促進することにより、表面の TNF 密度を任意に制御した自己組織化ナノチューブを形成できることをすでに報告している。本研究では、この表面の TNF 密度を制御した自己組織化ナノチューブ (図 5 b) について、フラッシュフォトリソ法による時間分解非接触マイクロ波伝導度 (FP-TRMC) 測定および、時間分解過渡光吸収 (FP-TAS) 測定を用いて、電荷キャリアの発生とダイナミクスの詳細について検討した。その結果、1 次元方向への短距離電荷 (ホール) 輸送特性については、HBC-TNF の比率が 75 mol% まではほぼ一定値を示すが、75 mol% を越えると急激に減少し、HBC-TNF のみからなるナノチューブでは、その値が 4 分の 1 程度にまで低下することを明らかにした。一方、光子からキャリアへの変換効率は、HBC-TNF の比率が増えるに従い単調に増大し、結果として全体の光伝導度は、HBC-TNF のモル比率が 75 mol% の点で極大値を示した。また長距離の電荷輸送特性については、HBC-TNF の混合比が増すに従い単調に減少した。このことは、HBC-TNF の割合が増えるに従い、チューブ間距離が増し、チューブ間キャリアホッピングに要するエネルギーが増したためと考えられる。これらの結果をまとめて、*J. Phys. Chem. Lett.* 誌に発表した。

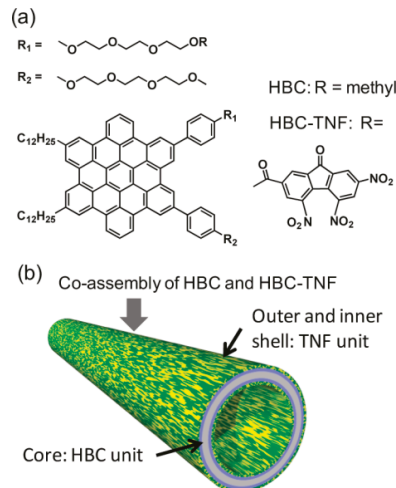


図 5. 両親媒性 HBC と HBC-TNF 連結分子の分子構造 (a) とそれらのコアセンプリーにより形成した同軸ナノチューブの模式図。

(5) その他

① HBC-C₆₀ 連結分子からなる同軸型自己組織化ナノチューブにおける光キャリア発生と再結合の素過程に関して、フェムト秒分光法

により詳細に検討した。これらの結果を *Appl. Phys. Express* 誌に発表した。

② ヘキサベンゾコロネン (HBC) と電子受容性分子であるトリニトロフルオレノン (TNF), C₆₀, ジチエニルエテン (DTE) との連結分子からなる自己組織化ナノチューブの形成 (図 6) とそれらの光伝導特性、光電変換機能に関してまとめ、*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 誌に発表した。

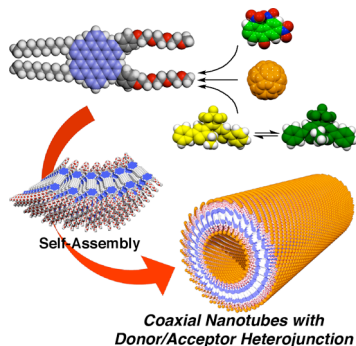


図 6. 両親媒性 HBC および連結分子 HBC-TNF, HBC-C₆₀, HBC-DTE からなる同軸型自己組織化ナノチューブの模式図。

③ 大きなパイ共役系を有する分子の自己組織化により形成する電子活性 1 次元ナノ構造体 (図 7) に関する総説を、*Sci. Technol. Adv. Mater.* 誌に発表した。

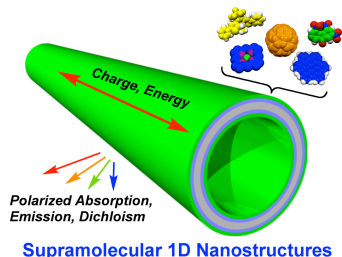


図 7. 様々なパイ共役系有機分子からなる電子活性 1 次元ナノ構造体の模式図。

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 8 件)

(1) Taeko Adachi, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Akinori Saeki, Shu Seki, Yohei Yamamoto, Spherical Assemblies from π -Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 870-876. (査読有) DOI: 10.1021/ja3106626

(2) Jeongho Jay Lee, Akihisa Yamaguchi, Md.

Akhtarul Alam, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Kenichi Kato, Masaki Takata, Norifumi Fujita, and Takuzo Aida, Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Excellent Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8490-8494. (査読有) DOI: 10.1002/anie.201203284

(3) Yohei Yamamoto, Programmed Self-Assembly of Large π -Conjugated Molecules into Electroactive One-Dimensional Nanostructures, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 033001/1-15. (査読有) DOI: 10.1088/1468-6996/13/3/033001

(4) Yutaka Moritomo, Kouhei Yonezawa, Minato Ito, Hayato Kamioka, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Interface Dependence of Charge Formation Dynamics in Hexabenzocoronene (HBC)-C₆₀, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 062401/1-3. (査読有) DOI: 10.1143/APEX.5.062401

(5) Richard Charvet, Yohei Yamamoto, Takayuki Sasaki, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, Akinori Saeki, Shu Seki, Takuzo Aida, Segregated and Alternately Stacked Donor/Acceptor Nanodomains in Tubular Morphology Tailored with Zinc Porphyrin-C₆₀ Amphiphilic Dyads: Clear Geometrical Effects on Photoconduction, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2524-2527. (査読有) DOI:10.1021/ja211334k

(6) Akinori Saeki, Yohei Yamamoto, Yoshiko Koizumi, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Shu Seki, Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2549-2554. (査読有) DOI:10.1021/jz201223e

(7) Yohei Yamamoto, Electroactive Nanotubes from π -Conjugated Discotic Molecules, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 17-25. (査読有) DOI:10.1246/bcsj.20100272

(8) 福島 孝典、山本 洋平、カーボン系超分子ポリマーの現状と展望、*高分子* **2011**, *60*, 449-452. (査読有)

[学会発表] (計 5 1 件、うち招待・依頼講

演 15 件、海外発表 7 件)

(1) 中山 徹、田代 健太郎、山本 洋平、相補的な電荷を有する Fmoc オリゴペプチドによる β シート形成、日本化学会第 93 回春季年会 (立命館大学、草津) 2013 年 3 月 22-25 日

(2) Yohei Yamamoto, Self-Assembly of π -Conjugated Molecules and Polymers into Electroactive Nanomaterials, 日本学術振興会アジア教育・研究拠点プログラム 目中「機能性超分子の構築シンポジウム」(分子科学研究所、岡崎) 2013 年 1 月 18-21 日

(3) Yohei Yamamoto, Self-Assembly and Optoelectronic Properties of π -Conjugated Molecules and Polymers, TIMS-台湾精華大学シンポジウム (筑波大学) 2012 年 12 月 17-18 日

(4) 山本 洋平、パイ共役分子の自己組織化による新材料の構築と新展開、高分子学会九州支部若手研究会 (宮崎) 2012 年 12 月 6-7 日

(5) Yohei Yamamoto, Donor-Acceptor Dyads as Materials for Supramolecular Electronics and Dispersants, International Workshop on Soft Interface Sciences for Young Scientists 2012 (SISYS2012) (産総研つくば) 2012 年 11 月 21-22 日

(6) 山本 洋平、分子集合体電子機能材料の新展開、関東高分子若手研究会秋の講演会 (東京工業大学大岡山キャンパス) 2012 年 11 月 10 日

(7) Yohei Yamamoto, Donor-Acceptor Dyads for Organic Optoelectronics and Dispersants, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2012) (ブリスベーン、オーストラリア) 2012 年 10 月 22-25 日

(8) 安立多恵子、桑原純平、神原貴樹、山本 洋平、パイ共役交互共重合体からなる球状構造体の形成とサイズ制御、第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学、名古屋) 2012 年 9 月 19-21 日

(9) Yohei Yamamoto, Donor-Acceptor Dyads as Materials for Organic Optoelectronics and Dispersants, International Symposium on Engineering Research & Education Collaboration (ISEREC) (ペンシルバニア大

学、アメリカ合衆国) 2012 年 8 月 17-18 日

(10) Yohei Yamamoto, Donor-Acceptor Dyad Assemblies for Supramolecular Photoelectric Conversions, 2nd German-Japan Nanoworkshop (Duisburg-Essen 大学 CeNIDE 研究所、ドイツ) 2012 年 7 月 9 日

(11) Yohei Yamamoto, Molecular Assembly for Organic Nano-photovoltaics, アルジェリアー日本学術会議 (オラン、アルジェリア) 2012 年 5 月 17 日

(12) 山本 洋平、電子・光・磁気機能を示す分子集合体の構築、高分子学会関東支部茨城地区若手の会 (つくばセミナーハウス) 2011 年 11 月 21-22 日

[その他]

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/Homepage_Japanese/toppu.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 洋平 (YAMAMOTO YOHEI)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：40589834