

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350055

研究課題名(和文) ナノスケールヘテロ接合構造の精密設計と機能開拓

研究課題名(英文) Precision design of functional materials with nanoscale molecular heterojunction

研究代表者

福島 孝典 (Fukushima, Takanori)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：70281970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子構造と分子間相互作用を利用し、電子的に異なる分子コンポーネントを、ナノスケールの精度で空間特異的に接合するための方法論の開拓を目的に研究を推進した。電子ドナーとアクセプター部位を組み込んだ新しい有機半導体を提案し、その分子を用い光電変換素子の作製と評価を行った。また、大面積でヘテロ接合界面を有する薄膜材料を構築するためのモチーフとして、自発的垂直配向性を示すカラムナー液晶や、電子系カラムナー液晶の垂直配向を実現するドーパントを見出した。分子レベルのヘテロ接合とその構造の大面積化を可能にする分子骨格の開発に着手し、極めて高い構造秩序を有する有機薄膜を得るための合理的な設計指針を見出した。

研究成果の概要(英文)：This research aimed at providing new design strategies to achieve controlled synthesis of organic materials with a nanoscale heterojunction of electronically different molecular units. We developed new organic semiconductors composed of electron donor and acceptor units as a component for donor/acceptor-type polymers applicable to organic solar cells. We found liquid crystalline molecules, having an extended pi-conjugated core and purposely-designed side chains, adopt homeotropic columnar orientation, beneficial for bilayer-type solar cells with a large-area heterojunction. We also showed that a particular space-filling design, relying on 2D nested hexagonal packing of a triptycene derivative allows the formation of large-area thin films with exceptionally long-range 2D structural integrity up to the centimeter length scale. Suitable modification of the triptycene building block would enable precision synthesis of new functional materials with molecular level heterojunctions.

研究分野：機能物質化学

キーワード：ヘテロ接合 自己組織化 分子集合体 有機半導体 有機薄膜太陽電池 分子性固体 超分子化学 有機化学

1. 研究開始当初の背景

異なる性質を有する物質の接合、すなわちヘテロ接合により生まれる物質は、それぞれ単独の物質ではなし得ない機能を発現する。無機半導体では、p型、n型半導体のヘテロ接合をデザインすることで、ダイオード、固体レーザー、トランジスタ、太陽電池デバイスが実現されている。一方、有機薄膜太陽電池など、有機エレクトロニクスにおけるヘテロ接合技術は未成熟であり、「有機半導体を精度良くヘテロ接合させる方法論」や「ヘテロ接合界面における光物理過程の理解」は重要な研究課題と位置付けられている。

このような背景のもと、研究代表者らは、ヘテロ接合構造を有するナノスケールの分子集合体の構築において、ドナー（ヘキサベンゾコロロン：HBC）とアクセプター（トリニトロフルオレノン：TNF）の分子層が、およそ1ナノメートルの精度で同軸状に接合したナノチューブの作製に成功している。このナノチューブに光を照射すると電子移動が誘起され、暗電流に比べて1万倍の光電流を発生する。さらにC₆₀を表面に導入したナノチューブにより、両極性電荷輸送による光起電力の発生を達成している。さらに研究代表者らは、HBCナノチューブをモチーフに、電子的性質が異なる二種類のナノチューブを空間特異的に接合した次元ヘテロ接合ナノチューブの構築も実現している。

しかしながら、同時に、一本の微小なナノチューブにヘテロ接合構造を精緻に作り込むだけでは、生じた光起電力をマクロスケールなデバイス機能として取り出すことの困難さを実感した。すなわち、分子レベルでデザインした構造規則性をマクロスコピックな物質で実現しない限り、技術的なアドバンテージは得られない。

2. 研究の目的

本研究では、「分子の立体構造と分子間相互作用を協同的に利用したデザイン戦略」に基づき、電子供与性（ドナー）および受容性（アクセプター）のコンポーネントをそれぞれ区画化して集積し、さらにそれらをナノスケールの精度で空間特異的に接合することにより、「ナノヘテロ接合構造体」を構築することを目的とした。さらに、高効率な光-電気エネルギー変換システムの開発を目指

し、構造制御された分子集合体をマクロスケールで実現するための合理的な分子設計を探索した。

3. 研究の方法

本研究では第一に、合成化学的アプローチにより、ヘテロ接合構造を可能にする汎用性の高い分子ビルディングブロックの開発を行った。第二に、それらのビルディングブロックを基盤とし、機能団の配列・配向が高度に制御された自己集合薄膜の作製を検討した。これら、新規に合成した分子の集合体の構造と相転移挙動について、偏光顕微鏡、示差走査熱量測定、偏光紫外可視分光分析、原子間力顕微鏡、シンクロトロン放射光を用いたX線回折法により、綿密に調べた。新規π電子系分子の開発段階で、π電子が重なって形成されるカラム状集積体が基板に対して巨視的にも垂直配向する系を見出した。この分子を用いて太陽電池素子に作製し、光電変換特性を評価した。さらに、配向制御された大きなドメインからなる有機薄膜を与える系も見出した。この薄膜の電気伝導性については、時間分解マイクロ波伝導度測定により検討した。

4. 研究成果

ドナーとアクセプターを自在にヘテロ接合することが可能な、高汎用性分子ビルディングブロックの開発において、まず、アクセプターユニットであるインダセンテトラオンを基本骨格とし、その両側にドナーユニットを結合した新規ドナー/アクセプター分子をデザインした。この分子は固体状態でπ平面同士が密に積層したカラム集積体を形成する。基板に展開したインダセンテトラオン誘導体の集合構造をX線回折測定により調査したところ、有機薄膜太陽電池に理想的なface-on配向が実現されることを見出した（図1）。またこの分子とドナー分子を積層させることで、実動可能な有機薄膜太陽電池の素子作製にも成功した。

一方、π共役骨格がらせん状に連結したオ

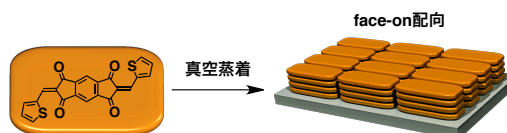


図1. インダセンテトラオン誘導体の face-on 配向.

ルトフェニレンオクタマーからなるポリマーとモノマーが、広いπ共役系を有する様々なディスコティック液晶のカラムを巨視的に垂直配向させるためのドーパントとして働くという新現象を見出した。

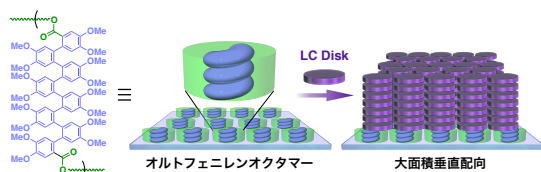


図 2. オルトフェニレンオクタマーをドーブしたディスコティック液晶カラムの大面積垂直配向。

ガラス基板に作製したモノマーフィルムの透過 X 線回折測定から、シリンダー状オルトフェニレン骨格のらせん軸がガラス表面に対して直交する方向で、モノマー分子が吸着することを明らかにした。この異方的に吸着したシリンダー状分子が、その上に展開したディスコティック液晶カラムの垂直配向を誘起すると考えられる (図 2)。

電子材料への応用が検討されているディスコティック液晶のメソゲンであるヘキサアルコキシトリフェニレンに代わる新しいコアモチーフを探求する過程で、研究代表者らは、コアの電子密度を減少させたエステル置換トリフェニレンの側鎖に単純なアルキル基を導入した誘導体が室温を含む広い温度範囲で Col_h 相を示すことを見出した。さらに、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシルエステル体が形成するカラムは、ガラス基板、ポリマー、金属などを含む様々な基板上で自発的に大面積ホメオトロピック配向するという特異な配向性を示した (図 3)。メチルエステル体の単結晶構造から、エステル基に由来する双極子—双極子相互作用がカラム間の二次元的な長距離相関をもたらし、この配向性を実現していることが示唆された。

同様に、カラム間の双極子—双極子相互作用によるカラムの二次元長距離相関をもたらすメソゲンとして、両親媒性ジベンゾフェナジン誘導体を見出した。この分子の液晶相では、メソゲンコアの head-to-head 配列により、大きなダイポールを生じるカラムが階層的に集積した二次元ヘキサゴナル超格子を形成し、カラムがガラス基板に対して垂直配向することを見出した。自発的に垂直配向したディスコティック液晶薄膜の電気伝導性

を時間分解マイクロ波伝導度測定により評価したところ、基板に対して水平方向に比べ、垂直方向は数倍大きな電荷輸送特性を示すことを見出した。

上記の結果は、分子集合体の配向制御に伴う、異方的な機能発現を示しており、ドナー／アクセプターヘテロ接合ナノ構造体を構築する上で、重要な知見である。しかし、分子配列・配向が制御された集合体の構築は、経験に基づく直感的な分子設計に頼ったものであり、この時点では、合理的な設計を見出したとは言い難い。

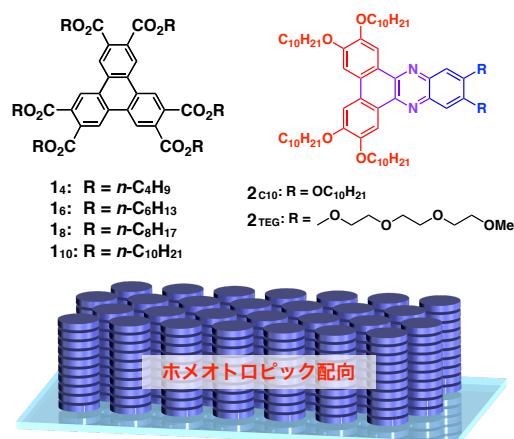


図 3. ディスコティック液晶カラムの大面積垂直配向。

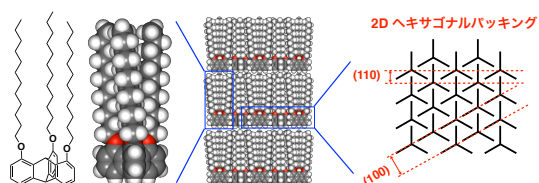


図 4. 三脚型トリプチセンの構造および集積構造の概念図。

そこで、合理的な設計指針を探求すべく、研究代表者らは、異なる機能団を高密度かつ面選択的に導入可能な新規分子骨格として、剛直な三枚羽構造を有する三脚型トリプチセンを考案した。トリプチセンは、入れ子状に密にパッキングすることで、回転・並進運動が抑えられた二次元薄膜を形成すると予想できる。そこで、トリプチセン骨格の 1,8,13 位に長鎖アルコキシ基を導入した誘導体の集合構造を放射光 X 線回折測定により評価した結果、トリプチセン部位の三枚羽状に配列したベンゼン環が入れ子状に密に集積した層と、長鎖アルキル基の層からなるユニークな層状構造体を形成することを見出した (図 4)。

さらに、このトリプチセン誘導体を基板に

展開し、得られた薄膜サンプルの分子集合構造と配向特性を検討した。シリコン、マイカ、ポリイミドなどの様々な基板上に展開した薄膜の微小角入射 X 線反射測定を行ったところ、out-of-plane 方向および in-plane 方向の反射として、それぞれ層構造およびトリプチセン部位の入れ子状ヘキサゴナル格子 (図 4) に由来する反射が観測された。この観測結果は、トリプチセン分子が基板に対して垂直方向に、極めて配向性の高い多層膜を大面積で形成していることを示している。また、粉末状のバルクサンプルをサファイア基板でサンドイッチし、210 °C で熔融させた後、室温まで冷却した薄膜試料の二次元 X 線回折測定を行い、このトリプチセン誘導体がセンチメートルオーダーでモノドメインの多層膜を形成することを明らかにした。すなわち、分子レベルの構造規則性がマクロスケールにまでおよび、単結晶状有機薄膜が得られたことになる。

上記のように、機能団の異方的大面積集積化を可能にする新規分子ビルディングブロックの開発に成功した。これを利用して、三脚型トリプチセンへの電子・光電子機能の付与を目的とし、様々なサイズの多環式芳香環を三枚羽にもつ π 拡張型トリプチセンを開発した。現在、それらの集合化挙動ならびに物性について検討中である。また、より多彩な機能団の空間特異的集積化を可能にする新規三つ又型トリプチセンビルディングブロックを構築した。その展開として、優れた電子輸送特性を有するフラレーンを導入したトリプチセンを用いることで、フラレーン部位が高密度かつ二次元的に集積化した有機薄膜を構築することにも成功している。この薄膜の電気伝導性を時間分解マイクロ波伝導度測定により調査したところ、基板に平行方向の電子伝導度が垂直方向に比べて顕著に高いことを見出しつつある。

本研究で提案した、分子レベルの構造規則性を巨視的レベルに伝搬する分子の新デザイン戦略により得られた薄膜サンプルの分子配向挙動および異方的電荷輸送特性は、ドナーおよびアクセプター機能団を規則正しく配列した、大面積分子超薄膜の創製に対しても重要な知見を与える可能性を秘めており、今後多角的な展開研究を実施する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件 : すべて査読有り)

1. "Rational Synthesis of Organic thin Films with Exceptional Long-Range Structural Integrity", Noriya Seiki, Yoshiaki Shoji, Takashi Kajitani, Fumitaka Ishiwari, Atsuko Kosaka, Takaaki Hikima, Masaki Takata, Takao Someya, Takanori Fukushima, *Science* **2015**, *348*, 1122–1126. DOI: 10.1126/science.aab1391
2. "Photoalignment of an Azobenzene-Based Chromonic Liquid Crystal Dispersed in Triacetyl Cellulose: Single-Layer Alignment Films with an Exceptionally High Order Parameter", Masaki Matsumori, Ayami Takahashi, Yasushi Tomioka, Takaaki Hikima, Masaki Takata, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11074–11078. DOI: 10.1021/acsami.5b02577
3. "An Electron-Accepting Molecular Unit Exhibiting an Orientational Preference Favorable for Organic Photovoltaic Applications", Kouki Akaike, Shinji Ando, Hideo Enozawa, Atsuko Kosaka, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, *Thin Solid Films* **2015**, *583*, 34–39. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.03.002
4. "Translation of Assembling Trajectory by Preorganization: A Study of the Magnetic Properties of 1D Polymeric Unpaired Electrons Immobilized on a Discrete Nanoscopic Scaffold", Vakayil K. Praveen, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Yoshihide Tsunobuchi, Koji Nakabayashi, Shin-ichi Ohkoshi, Kenichi Kato, Masaki Takata, Takuzo Aida, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1206–1209. DOI: 10.1039/C4CC08942A
5. "o-Phenylene Octamers as Surface Modifiers for Homeotropic Columnar Ordering of Discotic Liquid Crystals", Takashi Kajitani, Yuki Suna, Atsuko Kosaka, Terutsune Osawa, Shigenori Fujikawa, Masaki Takata, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14564–14567.
DOI: 10.1021/ja4087853
6. "Tetrathiafulvalene Hybridized with Indacenetetraone as a Visible-Light-Harvesting Electron Acceptor Applicable to Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaics", Kouki Akaike, Hideo Enozawa, Takashi Kajitani, Mari Koizumi, Atsuko Kosaka, Daisuke Hashizume, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1417–1419.
DOI: 10.1246/cl.130702
 7. "Effect of Acceptor Lamination on Photocarrier Dynamics in Hole Transporting Hexabenzocoronene Nanotubular Self-Assembly", Yusuke Wakikawa, Tadaaki Ikoma, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, Kimio Akiyama, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15295–15305.
DOI: 10.1021/jp402640k
 8. "Dynamic or Nondynamic? Helical Trajectory in Hexabenzocoronene Nanotubes Biased by a Detachable Chiral Auxiliary", Wei Zhang, Wusong Jin, Takanori Fukushima, Noriyuki Ishii, Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 114–117.
DOI: 10.1021/ja311738m
 9. "Amphiphilic Design of a Discotic Liquid-Crystalline Molecule for Dipole Manipulation: Hierarchical Columnar Assemblies with a 2D Superlattice Structure" Ming-Che Yeh, Yu-Lou Su, Mei-Chun Tzeng, Chi Wi Ong, Takashi Kajitani, Hideo Enozawa, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1031–1034.
DOI: 10.1002/anie.201207708
 10. "Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Excellent Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Anisotropic Soft Electrical Conductors" Jeongho Jay Lee, Akihisa Yamaguchi, Md. Akhtarul Alam, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Kenichi Kato, Masaki Takata, Norifumi Fujita, Takuzo Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8490–8494.
DOI: 10.1002/anie.201203284
 11. "Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnarly Assembled Triphenylene Hexacarboxylic Esters" Terutsune Osawa, Takashi Kajitani, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Ohsumi, Sono Sasaki, Masaki Takata, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Shu Seki, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7990–7993.
DOI: 10.1002/anie.201203077
 12. "Remarkable Effect of Terminal Groups and Solvents on Helical Folding of o-Phenylene Oligomers" Shinji Ando, Eisuke Ohta, Atsuko Kosaka, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Koshino, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11084–11087.
DOI: 10.1021/ja303117z
 13. "Interface Dependence of Charge Formation Dynamics in Hexabenzocoronene-C₆₀" Yutaka Moritomo, Kouhei Yonezawa, Minato Ito, Hayato Kamioka, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Takuzo Aida, *Appl. Phys. Express* **2012**, *5*, 062401.
DOI: 10.1143/APEX.5.062401
- [学会発表] (計 74 件のうち招待講演 24 件)
1. "セレンディピティー仮説—実証：新物質創製へのアプローチ", 福島孝典, 第 83 回高分子若手研究会 (関西) (2014 年 11 月 29 日, 甲南大学岡本キャンパス (兵庫県神戸市))
 2. "特異な構造形態と相挙動を示すソフトマター", 福島孝典, 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム (2014 年 10 月 27 日～10 月 28 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区))
 3. "π 電子集積型超分子・高分子のデザイン：偶然から必然へ", 福島孝典, 第 63

- 回高分子討論会 (2014 年 9 月 24 日～9 月 26 日, 長崎大学 (長崎県長崎市))
4. "機能発現に向けた分子集合体の巨視的配向制御", 福島孝典, 平成 26 年度化学系学協会東北大会 (2014 年 9 月 20 日～9 月 21 日, 山形大学米沢キャンパス (山形県米沢市))
 5. "Design of Supramolecular and Polymer Materials Featuring Large-Area Orientational Order", Takanori Fukushima, NIMS Conference 2014 -A Strong Future From Soft Materials- (2014 年 7 月 1 日～7 月 3 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市))
 6. "Triphenylene Hexacarboxylic Ester as a Classic yet New Discotic Mesogen", Takanori Fukushima, 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated pi-Space and Its Function (2013 年 10 月 24 日～10 月 26 日, 岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市))
 7. "Non-Covalent Nanostructures with Functional pi-Systems", Takanori Fukushima, The 15th Asian Chemical Congress (2013 15th ACC) (2013 年 8 月 19 日～8 月 23 日, シンガポール (シンガポール))
 8. "Non-covalent nanostructures with functional pi-systems", Takanori Fukushima, International Symposium on Advancing the Chemical Sciences (ISACS10) Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (2013 年 6 月 18 日～6 月 21 日, 京都大学 (京都府京都市))
 9. "π 電子ユニットが高密度・精密集積化したナノ構造体の構築と機能発現", 福島孝典, 平成 24 年度有機合成化学協会東海支部 若手研究者のためのセミナー (2012 年 7 月 14 日, 静岡県立大学 (静岡県静岡市))
 10. "Nanostructured Materials with Molecularly Engineered Functional π-Systems", Takanori Fukushima, The 23rd International Conference on Molecular Electronics & Devices Symposium (IC-MED) (2012 年 5 月 24 日～5 月 25 日, 水原 (韓国))
 11. "Nanostructured Materials Based on Molecular Engineering of Functional π-Systems", Takanori Fukushima, 2012 USA-Japan Seminar on Polymer Synthesis -From Monomers to Polymers to Materials to Applications- (2012 年 11 月 30 日～12 月 5 日, サンタバーバラ (米国))
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 1 件)
- 名称: 自己組織化膜形成材料として有用なトリプチセン誘導体、その製造方法、それを用いた膜、及びその製造方法
- 発明者: 福島孝典、庄子良晃、石割文崇、関谷毅、染谷隆夫
- 権利者: 同上
- 種類: 特許
- 番号: 特願 2014-145269
- 出願年月日: 2014 年 7 月 14 日
- 国内外の別: 国内
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
- ホームページ
- 東京工業大学資源化学研究所無機資源部門 (<http://fuku.res.titech.ac.jp>)
6. 研究組織
- (1)研究代表者
- 福島 孝典 (FUKUSHIMA TAKANORI)
東京工業大学・資源化学研究所・教授
研究者番号: 70281970
- (2)研究分担者
- 庄子 良晃 (SHOJI YOSHIKI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号: 40525573