

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620025

研究課題名(和文)単分子テンプレート法を用いた有機結晶の多形制御

研究課題名(英文)Morphology control of organic crystals by single-molecule template method

研究代表者

原野 幸治 (Harano, Koji)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70451515

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：溶液からの有機分子の核形成過程を化学的にコントロールすることで有機結晶の合目的な形態制御を実現した。導電性の酸性ポリマーであるPEDOT:PSS薄膜の表面をグラフェン様シートで修飾することにより、有機半導体化合物の結晶形態を変化させ、表面積を増大させることに成功した。このナノ結晶薄膜から作成した有機薄膜太陽電池はその性能が向上したことから、ナノ結晶生成による活性層内の界面面積の増大が高効率化に寄与していることが示された。また、数十～数百ナノメートルの直径を有する、疎水性低分子化合物からなる水分散性粒子の簡便かつ汎用的調製法を確立し、溶媒誘起熟成機構に基づく調製後サイズ制御を達成した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is to control crystal structure and morphology by chemical design. We thus demonstrated the concept of controlled nucleation on functionalized surfaces to the examination on how the PEDOT:PSS, a commonly-used buffer material, interacts with the neighboring layer of p-type organic semiconductors in an organic photovoltaic device. SEM analysis of crystals and aggregates of organic donor compounds showed that PEDOT:PSS effectively nucleates the crystallization of the donor material on its surface to form a uniformly thick film with polycrystalline nature. In contrast, a graphitic surface cannot induce structural order of the donor molecules when coated onto it. This study demonstrates that interaction at the organic-organic interface dominates the nucleation and the growth of phase-separated structure in thin-film devices.

研究分野：分子集合体科学

キーワード：結晶成長 超分子化学 有機結晶 結晶多形 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

固体の性質は、その構成要素である原子や分子が持つ固有の性質と、これらの構成要素がどのように配列するか、すなわち結晶構造によって決定づけられる。特に、一種類の分子から複数の結晶構造が得られる「結晶多形」と呼ばれる現象については、薬剤の体内動態や、有機半導体のキャリア輸送度など材料としての性能に大きく影響してきた。分子の結晶配列を思うままにコントロールすることが出来れば、一つの分子から多様な性質を持った固体材料を作り出せるだけでなく、その分子が持つ機能を最大限に発揮できる。しかしこれまで結晶構造の制御は数多くの試行に基づく経験的な手法に頼らざるを得なかった。これは結晶化が自然界において極めて普遍的な現象であるにもかかわらず、核形成および結晶成長の分子描像がほとんど明らかになっていないことに起因する。現在行われている結晶構造制御とよばれる研究も、結果論からその機構を推論しているに過ぎず、結晶構造の合理設計と呼ぶにはほど遠い状況にあった。

2. 研究の目的

申請者は、有機分子結晶化の機構解明という挑戦的課題にナノ炭素化学と電子顕微鏡を駆使した新しいアプローチで取り組んできた。その結果、カーボンナノホーンと呼ばれる直径 100 nm の粒子状カーボンナノチューブ集合体の突端に、結晶のテンプレートとなる分子(タネ分子)を結合することによって、類似した分子の過飽和溶液からの結晶成長がタネ分子を元として起こることを発見し、さらにそのタネ分子周辺を単分子実時間電子顕微鏡イメージングという手法で観察することで、結晶化の初期過程を初めて実験的に明らかにした。この発見における直接の成果は結晶化機構の実験的解明であるが、これを可能にする鍵となったのが、非周期性の単分子テンプレートが結晶化の核形成を誘起可能である事を初めて見いだしたことである。本研究ではこの発見に立脚して、テンプレートの構造デザインによって、結晶中における分子配列を制御し、結晶配向や形態の制御、さらには溶解性や物性などの性質をコントロールすることを目的とする。

3. 研究の方法

結晶形態をコントロールする方法として(1)固体表面の化学修飾、および(2)二液混合速度の制御による過飽和状態の作成という二種類のアプローチを用い、有機小分子からなる結晶形態の制御を目指す。

4. 研究成果

(1)表面の化学デザインによる有機半導体結晶のナノ形態制御と有機薄膜太陽電池への応用

有機薄膜太陽電池の設計においては、ドナ

ーおよびアクセプターとなる有機半導体分子間の界面面積を増やすことが効率的な電荷分離すなわち高性能化に直結することから、薄膜形成における相分離構造・結晶形態をナノレベルで制御することが重要である。しかしながら有機薄膜における結晶形態を合理的にデザインすることは未だ困難である。本研究では、固体表面における有機半導体分子の不均一核形成過程に着目し、結晶化分子と表面との相互作用の強弱で核形成頻度を調整し結晶形態の制御を行うことを目的とした。今回、導電性の酸性ポリマーである PEDOT:PSS 薄膜の表面をグラフェン様シートで修飾することにより、ドナー材料であるベンゾポルフィリン(BP)の結晶形態を変化させ、表面積を増大させることに成功した。

ITO 電極に塗布した PEDOT:PSS 表面上に、ベンゾポルフィリン前駆体(CP)からの塗布後熱転換により BP を結晶化させると厚さ 20-30 nm の平坦な多結晶性薄膜が得られた。¹一方で、PEDOT:PSS 上に酸化グラフェン誘導体 Ph-rGO 分散液を塗布後熱還元して還元型酸化グラフェン rGO で被覆したのち BP を結晶化させたところ、50-150 nm の高さを持つナノ結晶が表面上でまばらに成長することが明らかとなった。PEDOT:PSS 表面では BP との強い酸塩基相互作用により高い核形成頻度で密に三次元結晶化するのに対し、PEDOT:PSS 表面を rGO で覆うことで表面との相互作用が抑制され、核形成頻度が減少しまばらに結晶化したものと考えられる。この BP ナノ結晶薄膜の上にアクセプター分子として C₆₀ を蒸着して形成した有機薄膜太陽電池は、rGO 非存在時に比べて電流量および光電変換効率が向上したことから、ナノ結晶生成による C₆₀ との界面面積の増大がキャリア生成の高効率化に寄与していることが示された。

(2)結晶核形成の抑制による水分散性細部マイクロメートルサイズ有機粒子の調製

サイズの揃った溶媒分散性の有機サブマイクロメートルサイズ粒子(SMP)はバイオマテリアルや有機デバイスに資する材料として幅広い応用可能性を持つ。既に産業応用されている高分子の SMP に対して、有機低分子からなる SMP は化合物個々の性質・機能を集合化により活用できる点で重要な物質群である。しかし、有機低分子からなる SMP は汎用的な作製技術がまだ確立しておらず、特に疎水性の有機分子からなる分散性 SMP については一般的に分散剤の添加が必要であることに加え、形態やサイズの系統的な制御は困難とされてきた。

我々は、数十~数百ナノメートルの直径を有する、疎水性低分子化合物からなる水分散性 SMP の簡便かつ汎用的調製法を確立し、溶媒誘起熟成機構に基づく調製後サイズ制御を達成した。水に難溶性の有機化合物を溶解した THF 溶液を水中へ速やかに注入し、その後 THF を留去することで、再現性良く水分散

SMP を作製することに成功した。粒子径は注入速度や溶液濃度を変えることで調製することが可能である。種々の化合物を精査した結果、フラレン誘導体やペンタセンなど、化合物として極めて水に安定性が低い化合物ほど良好な分散液が得られることが明らかになった。興味深いことに、結晶性の高い有機化合物から調製した粒子でも、結晶にならずアモルファス状態を保ったまま水分散しており、さらには溶媒除去後もアモルファス状態が保たれたまま球形粒子として粉末が得られることが各種測定から示された。加えて、これらの SMP は狭いサイズ分布、室温で1年以上の分散安定性、熱安定性などの特長を有することも明らかとなった。さらに、いったん得られた SMP の水分散液に THF を加えて放置する事で、時間経過と共に粒子サイズが徐々に増大することを見いだした。この現象を利用して SMP の粒子径について調製後制御することにも成功した。

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1件)

K. Harano, S. Okada, S. Furukawa, H. Tanaka, E. Nakamura, Formation of a polycrystalline film of donor material on PEDOT: PSS buffer induced by crystal nucleation. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2014**, 52, 833-841. 査読有

[学会発表](計12件)

1. Satoshi Okada, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Surface and Inner Structure Imaging of Organic Semiconductors and Insulators by Scanning Electron Microscopy, Tateshina Conference on Organic Chemistry, 2014年11月8日, 蓼科フォーラム(長野県茅野市)
2. Chao Liu, Koji Harano, Eiichi Nakamura, Size-Controlled Preparation of Amorphous Submicrometer Particles Made of Hydrophobic Aromatic Compounds, International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic -Molecules and Materials (CURO-), 2014年10月19日, 京都大学(京都府宇治市)
3. 岡田賢, 原野幸治, 田中秀幸, 古川俊輔, 中村栄一, 基板表面の化学修飾による有機ナノ結晶の核形成および結晶形態制御と有機薄膜太陽電池への応用, 第4回CSJ化学フェスタ, 2014年10月16日, タワーホール船堀(東京都江戸川区)
4. 原野幸治, 劉超, 中村栄一, 疎水性有機化合物を用いた水分散性サブマイクロ粒子形成と粒径制御, 第23回有機結晶シンポジウム, 2014年9月16日, 東邦大学,

(千葉県船橋市)

5. 岡田賢, 原野幸治, 古川俊輔, 田中秀幸, 中村栄一, 基板表面の化学修飾による有機ナノ結晶の核形成および結晶形態制御, 第25回基礎有機化学討論会, 2014年9月7日, 東北大学(宮城県仙台市)
6. Koji Harano, Heterogeneous Nucleation of Organic Crystals: Mechanism and Morphology Control, Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 (ACTS-2014) and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials CGOM (CGOM11), 2014年6月20日, 奈良県新公会堂(奈良県奈良市)
7. 岡田賢, 古川俊輔, 田中秀幸, 原野幸治, 中村栄一, 低着地電圧 SEM による有機分子半導体の結晶形状観察, 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 2014年5月11日, 幕張メッセ(千葉県千葉市)
8. OKADA Satoshi, FURUKAWA Shunsuke, TANAKA Hideyuki, HARANO Koji, NAKAMURA Eiichi, Enhanced Nucleation in Thin Films of Organic Donor Materials on PEDOT:PSS, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月30日, 名古屋大学(愛知県名古屋市)
9. Koji Harano, Understanding and controlling heterogeneous nucleation of organic crystals, The 1st CMS International Symposium "New Waves in Self-Assembly for Optical/Electronic Functions", 2014年2月21日, 九州大学(福岡県福岡市)
10. 原野幸治, 岡田賢, 田中秀幸, 古川俊輔, 中村栄一, グラフェンを用いた表面改質による有機半導体結晶のモルフォロジー制御, 第22回有機結晶シンポジウム, 2013年11月1日, 北海道大学(北海道札幌市)
11. 原野幸治, 本間達也, 新見佳子, 越野雅至, 末永和知, LEIBLER Ludwik, 中村栄一, 単分子をテンプレートとした有機結晶の不均一核形成, 第24回基礎有機化学討論会, 2013年9月5日, 学習院大学(東京都豊島区)
12. Koji Harano, Nucleation of Organic Crystals Mediated by Single-Molecule Templates, Gordon Research Conference: Thin Film & Crystal Growth Mechanism, 2014年7月9日, Biddeford, USA

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 水分散性非晶質粒子及びその調製方法
 発明者: 中村栄一, 原野幸治, 劉超, 稲越直人
 権利者: 同上
 種類: 特許

番号：PCT/JP2015/56789
出願年月日：2015年3月9日
国内外の別：外国

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/commom/NakamuraLab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原野 幸治 (HARANO, Koji)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：70451515