

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06840

研究課題名(和文)有機半導体の板状ナノ粒子の生成機構解明に基づく連続製造プロセスの最適化

研究課題名(英文) Continuous-Flow Production and Growth Mechanism of Disk-Like Organic Semiconductor Nanoparticles

研究代表者

竹林 良浩 (Takebayashi, Yoshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70357416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体の薄い板状ナノ粒子を、マイクロミキサと呼ばれる内径が1mm以下の混合器を用いて、連続的に再現性良く製造するためのプロセス条件(溶媒の種類や混合比など)を検討した。また、粒子が板状へと異方的に成長する機構を、結晶構造と分子間相互作用に基づいて各結晶面の表面エネルギーを計算することにより明らかにした。さらに、ナノ粒子の製造時の溶媒の選定に重要である各種有機半導体の溶解度の溶媒依存性を、Hansenの溶解度パラメータを用いて定量的に相関・推算できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機ナノ粒子は、巨視的な固体や溶液状態とは異なる特性を持つことが知られているが、その生成機構や再現性の良い製造プロセスに関しては未解明の点が多い。本研究で検討した流通式の連続製造プロセスや、表面エネルギー計算を用いた成長異方性の評価手法、溶解度の予測手法は、有機半導体ナノ粒子の大量製造や物性予測、それを用いた有機薄膜デバイスの開発の助けになると考えられる。また、これらの手法は、医薬品など他の機能性化合物への展開も期待ができる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a continuous-flow process for the production of thin disk-like nanoparticles of organic semiconductors, such as NPB and tetracene, using a micromixer. We also clarified the mechanism of anisotropic growth of the thin nanoparticles via a surface energy calculation of each crystal face on the basis of crystal structure and molecular interactions. We further showed that the solubilities of organic semiconductors in various solvents can be correlated and predicted at a quantitative level using the three-dimensional Hansen solubility parameter.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ粒子 マイクロミキサ 有機半導体 貧溶媒晶析 結晶構造 計算化学 分子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

近年、軽量でフレキシブルなデバイスとして、有機ELや有機薄膜太陽電池などの有機薄膜デバイスが注目されている。これらのデバイスは、複数の種類の有機半導体の薄膜を、機能に応じて積層することで構成されており、その高性能化のためには有機半導体材料をできるだけ薄く成膜し、かつ、低コスト・大面積で積層する技術が求められている。

従来、こうした薄膜は、真空蒸着法や溶液塗布法により製造されているが、前者は高真空や高温が必要なために高コストで大面積化が難しく、後者は重ね塗りの際に下層が溶解するため積層が難しいという問題を抱えている。これに対して、有機半導体材料をナノ粒子化し、その分散液を塗布して成膜する手法が提案されている。しかし、既存のバッチ式の再沈法やレーザーアブレーション法では、それに適した薄いナノ粒子を量産することが困難であった。

研究代表者らは、マイクロミキサを用いて貧溶媒（有機半導体が溶けない溶媒）を迅速かつ均一に混合する流通式の晶析法により、有機半導体NPBのナノ粒子が析出した分散液を連続製造できることを示した。このナノ粒子は、直径約60 nmに対して厚さ数nmの非常に薄い板状であり、上記の薄膜形成プロセスに適すると考えられる。しかし、粒子が薄い板状に成長する理由や、他の有機半導体への汎用性、異方成長の発現に必要な調製条件などが明らかではなかった。

一方、研究分担者らはこれまで、計算化学的手法を用いて、有機半導体の分子構造から結晶構造を予測する技術を開発してきた。例えば、有機半導体ルブレンに対して理論予測した結晶構造が、実測の3つの結晶多形に一致することを示している。こうした構造予測手法を、結晶成長の異方性予測へと発展させ、実験結果と相補的に組み合わせることにより、形状選択的な有機半導体ナノ粒子連続製造プロセスが設計できると考えた。

2. 研究の目的

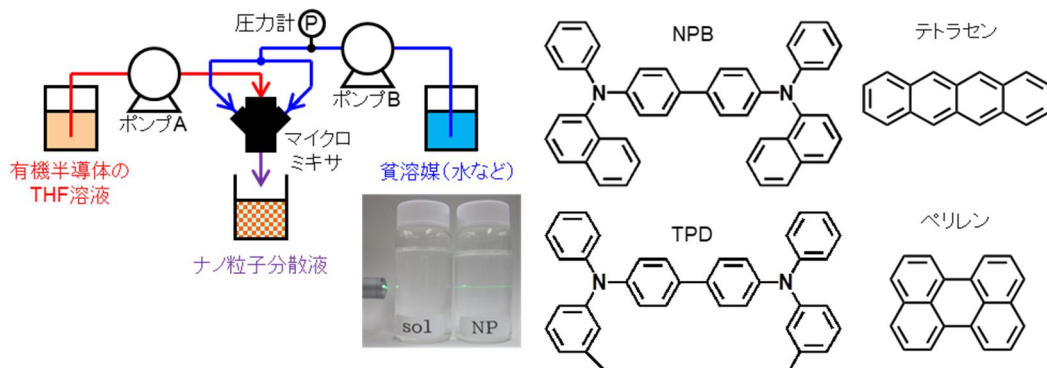
本研究では、薄い板状の有機半導体ナノ粒子を連続製造するための、実験的・理論的基盤の確立を目的とした。具体的には、これまで開発してきた2つの技術（マイクロミキサを用いて貧溶媒を急速混合することにより有機半導体ナノ粒子の分散液を連続的に製造する技術と計算化学を用いて有機半導体の結晶構造を理論予測する技術）を相補的に発展させ、ナノ粒子の異方的な成長機構を明らかにしつつ、それに基づいて、(1)有機半導体の板状ナノ粒子の連続製造時のプロセス条件を最適化することと、(2)ナノ粒子の成長異方性の理論予測法を開発することを目的とした。また、有機半導体ナノ粒子を晶析させる際に、溶媒選定や過飽和度の評価において必要となる、(3)溶解度の溶媒依存性についても、測定および熱力学的相関・推算方法の開発を進めた。

3. 研究の方法

(1) マイクロミキサを用いた有機半導体の板状ナノ粒子の連続製造プロセスの開発

本研究では、マイクロミキサと呼ばれる内径が1 mm以下の細い流路をもつ混合器を用いた流通式の貧溶媒晶析により、有機半導体のナノ粒子を連続製造した。すなわち、有機半導体の溶液と、その貧溶媒を、ポンプを用いて一定の流速でマイクロミキサに送り込み、急速に混合した。これにより高い過飽和状態を作り出し、瞬時に多数のナノ粒子を析出させ、その分散液を連続的に回収した。本法において主要なプロセスパラメータである良溶媒と貧溶媒の種類、マイクロミキサの形状、流速、板状ナノ粒子が得られる化合物の種類を検討した。

ナノ粒子の流体力学的直径の分布の測定には動的光散乱法(DLS)を利用した。ナノ粒子の形状の観測には原子間力顕微鏡(AFM)を利用した。ナノ粒子の分散液を劈開したマイカ(雲母)の平滑な基板の上に滴下し乾燥させて、タッピングモードで観測した。

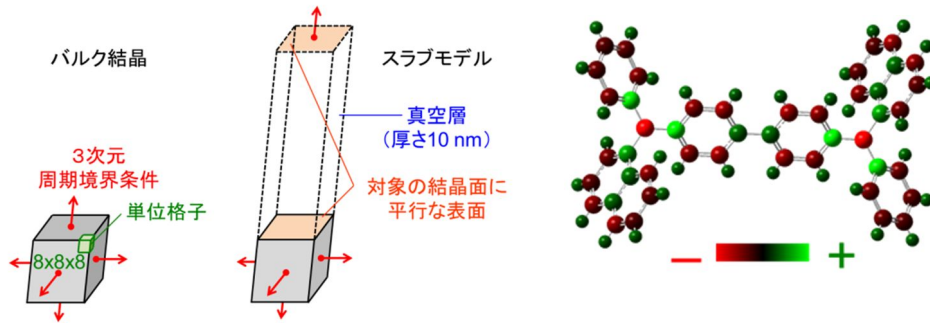


(2) 板状ナノ粒子の異方的成長機構の計算化学的解明

粒子の成長の異方性を定量的に評価するため、各結晶面での表面エネルギーを、結晶構造と分子間相互作用に基づいて計算した。平衡論的には、表面エネルギーの小さい面がより広がるように結晶成長することが知られている。

表面エネルギーの計算にはスラブモデルを利用し、バルク結晶とそれを対象の結晶面で切断してできるスラブの間のエネルギー差から、表面エネルギーを求めた。文献（CCDCデータベース）から得られた結晶構造をもとに単位格子を構成し、それを各結晶軸の方向に $8 \times 8 \times 8$ で積み上げたものに周期境界条件を適用して、バルク結晶を作成した。また、バルク結晶に 10 nm の真空層を所定の結晶面に平行に挿入することにより、スラブを作成した。

分子間の相互作用は、各原子ペア間に働くLennard-Jones (LJ) ポテンシャルと静電ポテンシャルの総和として計算した。LJポテンシャルには、生体分子等によく利用される一般化Amber力場(GAFF)を適用した。各原子上の電荷量は、密度汎関数法を用いた量子化学計算で得られた静電ポテンシャルを最も良く再現するように(RESP電荷)配置した。



(3)有機半導体の溶解度の溶媒依存性の相関・推算手法の開発

溶解度の測定は、飽和溶液を調製し、その濃度を高速液体クロマトグラフィ (HPLC) で分析することによりおこなった。飽和溶液は、溶媒に過剰量の有機半導体固体を加えて攪拌し、 25°C で保温した分散液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタで濾過して得た。測定は、有機半導体7種に加えて、インドメタシンなどの医薬品4種に対してもおこなった。

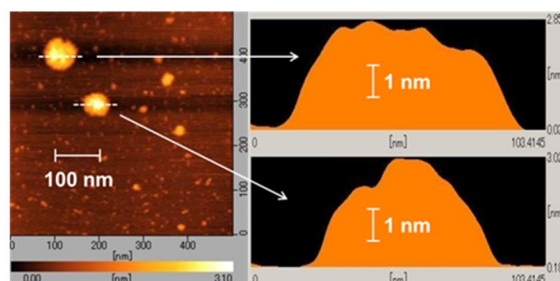
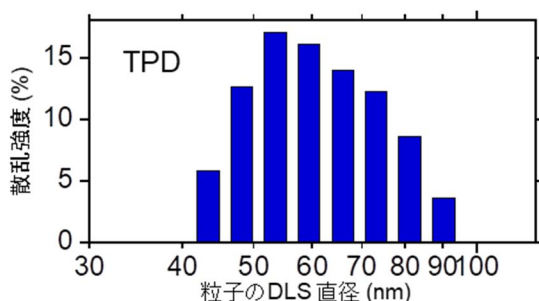
得られた溶解度の溶媒依存性を、Hansenの溶解度パラメータ(HSP)を用いて相関・推算した。HSPは3次元の溶解度パラメータであり、分子間に働く相互作用の大きさを、分散力・極性・水素結合の3種類に分けて表現したものである。これらの3つの相互作用を軸とした空間内における溶質と溶媒の間のHSP距離が大きいほど溶解度が低くなる。熱力学的には、モル分率で表現した溶解度の対数をとると、溶質-溶媒間のHSP距離の2乗に比例して溶解度が減少する。この関係を利用して、相互作用の種類が異なる代表的な7種類の溶媒(ヘキサン、アセトン、アセトニトリル、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン)中での溶解度を実測して理論式で相関し、得られた係数を用いて他の溶媒または混合溶媒中での溶解度を推算した。

4. 研究成果

(1)マイクロミキサーを用いた有機半導体の板状ナノ粒子の連続製造プロセスの開発(雑誌論文、学会発表)

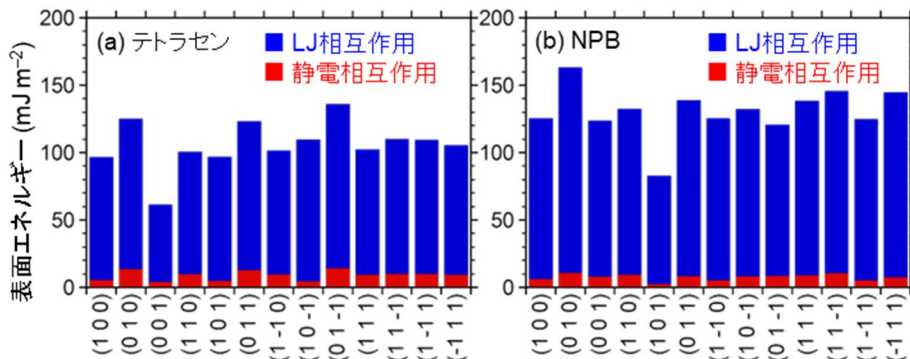
有機半導体NPBの類縁体およびテトラセンなどのポリアセン類を対象として、ナノ粒子の連続製造実験をおこなった。溶媒としては、後述の溶解度の溶媒依存性の解析や溶媒どうしの相溶性や粘性を考慮した結果、良溶媒としてTHF、貧溶媒として水またはアルコール水溶液が適切であり、多くの有機半導体に対して一般的に利用できることが分かった。

混合条件としては、渦流型のマイクロミキサーを使用し、レイノルズ数が乱流条件となる流速であれば、DLS粒径が 100 nm 以下のナノ粒子が析出し、その分散液を閉塞なく連続回収できた。渦流型のマイクロミキサーは、一般的なT字型のミキサーに比べて、背圧が小さいことが利点である。得られたナノ粒子のAFM観測の結果、NPBだけでなく類縁体であるCBPやTPD、多環芳香族であるテトラセンやペリレンなど多くの低分子有機半導体化合物においても共通に、薄い板状ナノ粒子が得られることを確認した。

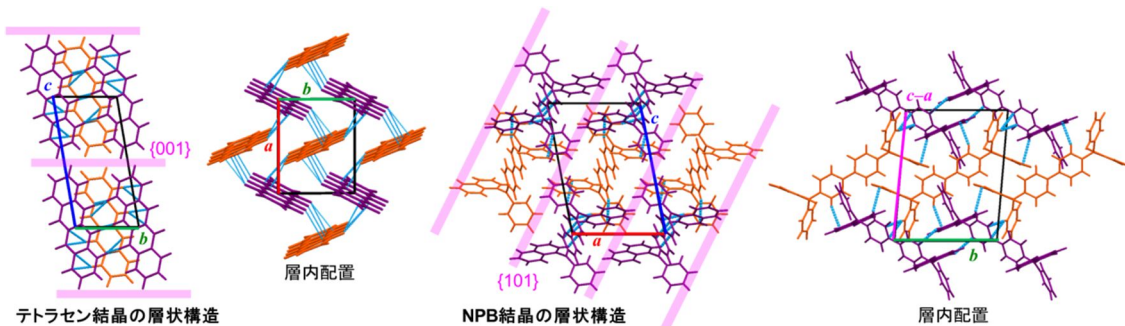


(2) 板状ナノ粒子の異方的成長機構の計算化学的解明 (雑誌論文、学会発表)

有機半導体テトラセンとNPBに対して、各結晶面での表面エネルギーを計算したところ、下図に示すように、テトラセンでは(001)面、NPBでは(101)面の表面エネルギーが、他の結晶面に比べて顕著に小さい値をとることが明らかになった。これらの結果は、上記の有機半導体が薄い板状に結晶成長するという実験結果と整合している。

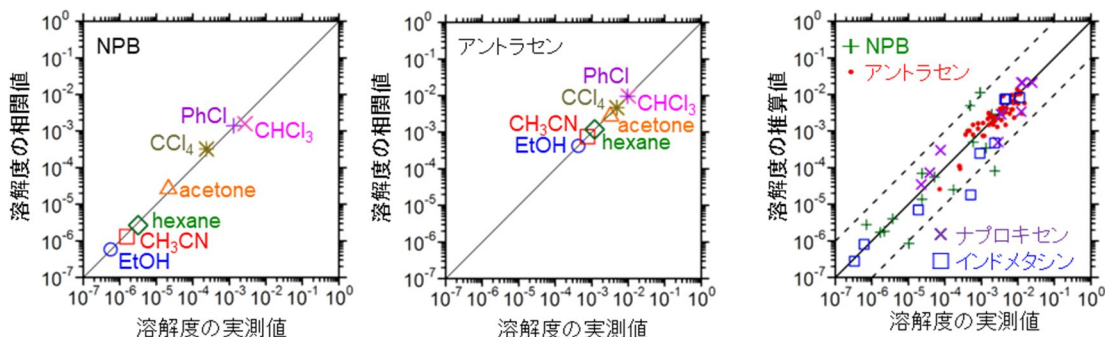


表面エネルギーをLJ相互作用と静電相互作用に由来する部分に分割すると、90%以上がLJ相互作用に由来することが分かった。したがって、表面エネルギーの異方性は、近接的な原子配置で主に説明できる。実際に結晶構造を見ると、テトラセンでは(001)面、NPBでは(101)面に平行な層状構造が図のように存在する。この層の間には、近接するC...Hなどの原子ペアが存在しないのに対し、層内にはT字配置した芳香環どうしにC-H...C()に相当する相互作用が形成され、2次元ネットワークを形成していることが分かった。一方、 π -スタッキングに相当する平行配置した芳香環どうしの相互作用は弱かった。さらに相互作用を分子ペアごとに分割したところ、強く相互作用している分子ペアは、全て層内に存在することが分かった。このように、結晶構造と分子間相互作用に基づいて、定量的な解析をおこなうことで、計算化学的に結晶成長の異方性について予測することができた。

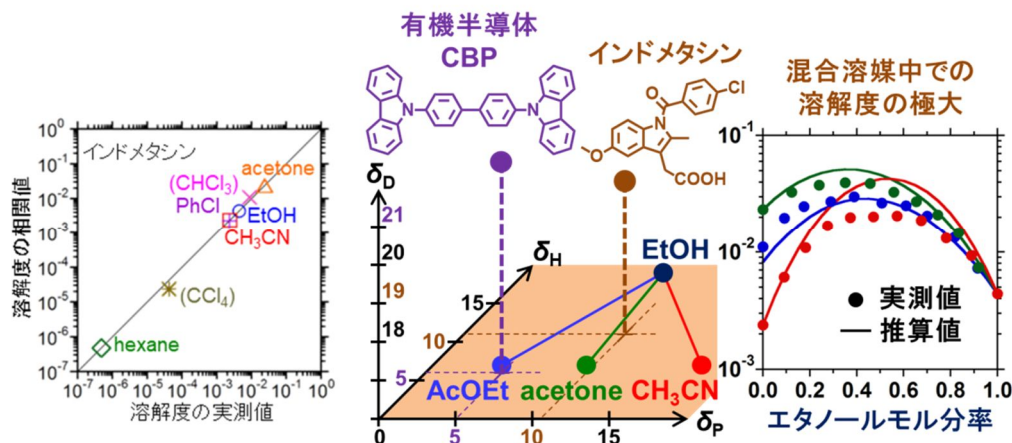


(3) 有機半導体の溶解度の溶媒依存性の相関・推算手法の開発 (雑誌論文、学会発表)

有機半導体NPBと、その類縁体であるCBP、多環芳香族であるアントラセン、テトラセン、ペリレンについて、7種類の代表的な溶媒で測定した溶解度をHSPを用いて相関したところ、モル分率で表現した溶解度 x に対して $10 \log x$ の誤差で0.1の良好な相関が得られた。決定されたこれらの有機半導体のHSPの値は、分散力が大きく(> 20) 極性と水素結合性が中程度(~ 5)であった。そのため、同様に分散力の大きいハロゲン系の溶媒や、中程度の極性・水素結合性をもつTHFによく溶けると理解できる。一方、分散力が小さく極性や水素結合性の大きいアセトニトリルやアルコール類には溶けない。得られたHSPを用いて、他の16種の溶媒中でのNPBとアントラセンの溶解度を推算したところ、 $10 \log x$ の根自乗平均誤差が、それぞれ0.7および0.2の収まることがわかった。これは、それぞれの溶解度が4桁および2桁にわたって大きく変化することから考えると十分に小さいといえる。



一方、イブプロフェンやナプロキセンなどの非ステロイド系抗炎症薬について同様にHSPを求めたところ、分散力が有機半導体に比べて小さく(～20)、極性と水素結合性が大きい(～12)ことが分かった。これらの医薬品のHSPは、エタノールとアセトンの間、あるいは、エタノールと酢酸エチルや、エタノールとアセトニトリルの間にあることから、これらの溶媒を混合すれば、HSPが近くなり、より高い溶解度が得られると予測できる。実際に、これらの混合溶媒中では、純溶媒中に比べて約1桁高い溶解度が得られており、その溶媒組成依存性も良好に推算することができた。以上の結果は、反応や晶析プロセスにおける良溶媒や貧溶媒を選定する指針として有用であり、特に難溶性である有機半導体や医薬品などの機能性化合物の良溶媒となる混合溶媒の組み合わせや組成を設計するのに役立つと考えられる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

竹林良浩、「有機ナノ粒子の流通式晶析および関連する溶解度と結晶内相互作用の解析」、*化学工業*、69巻、46～50頁(2018年4月)

竹林良浩、陶究、古屋武、依田智、「Solubilities of Organic Semiconductors and Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs in Pure and Mixed Organic Solvents: Measurement and Modeling with Hansen Solubility Parameter」、*Journal of Chemical & Engineering Data*、63巻、3889～3901頁(2018年9月)

〔学会発表〕(計6件)

竹林良浩、陶究、依田智、「マイクロミキサを用いたNPB類縁体の板状ナノ粒子の連続製造」、第25回有機結晶シンポジウム(2016年9月、京都大学)

竹林良浩、陶究、依田智、「流通式貧溶媒晶析で製造した有機半導体の板状ナノ粒子の構造解析」、化学工学会第49回秋季大会(2017年9月、名古屋大学)

竹林良浩、「流通式装置の物性測定・反応解析・粒子晶析への応用」、化学工学会マイクロ化学プロセス分科会第8回討論交流会(2017年10月、郡山市：招待講演)

竹林良浩、陶究、三浦俊明、下位幸弘、依田智、「有機半導体の板状ナノ粒子の構造異方性と表面エネルギー計算」、第26回有機結晶シンポジウム(2017年11月、山形大学)

竹林良浩、陶究、古屋武、依田智、「混合溶媒中での溶解度の極大とその出現条件」、分離技術会年会2018(2018年5月、日本大学)

竹林良浩、「有機半導体・医薬品の溶解度の溶媒依存性と混合溶媒中での極大」、「化学工学物性定数の最近の動向」講習会(2018年10月、日本大学：招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

出願状況(0件)

取得状況(0件)

〔その他〕

ホームページ等

https://unit.aist.go.jp/cpt/ja/groups/038_cpt-pmp.html

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：三浦 俊明

ローマ字氏名：(MIURA, toshiaki)

所属研究機関名：産業技術総合研究所

部局名：材料・化学領域 機能材料コンピュータシミュレーションデザイン研究センター

職名：主任研究員

研究者番号(8桁): 20358071

(2)研究協力者(連携研究者)

研究協力者氏名: 陶 究

ローマ字氏名:(SUE, kiwamu)

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 材料・化学領域 化学プロセス研究部門

職名: 主任研究員

研究協力者氏名: 下位 幸弘

ローマ字氏名:(SHIMOI, yukihiro)

所属研究機関名: 産業技術総合研究所

部局名: 材料・化学領域 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター

職名: 研究チーム長

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。