

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07363

研究課題名(和文)自己集積型有機半導体ナノヘテロ構造の設計・創製・機能開拓

研究課題名(英文)Self-assembled organic semiconductor nano-heterostructures

研究代表者

川畑 公輔(Kawabata, Kohsuke)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：10710212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：異種有機半導体からなるナノスケールのヘテロ構造およびヘテロ界面の構築と機能開拓を目的として、複数の異なる有機半導体分子を連結させた分子の合成、およびその自己集積挙動を調査した。電子構造の異なる電子ドナー性およびアクセプター性の二種の有機半導体骨格をアルキル鎖で連結した棒状分子の合成し、その固体中の構造を調査したところ、多くの棒状分子は数ナノメートル周期の積層構造を形成することが確認された。またこの積層構造中でドナー部とアクセプター部が分離積層構造を形成し、その界面における電荷移動の制御が分子設計によって可能であ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

有機光電変換技術において、二つの異なる有機半導体からなる界面の効率的な形成およびその機能の制御は重要な課題となっている。本研究における、自己集積可能な異種有機半導体連結分子は、分子レベルでの緻密かつ精密な異種半導体界面の構築、さらには界面における電荷移動を制御するための、新しい材料設計アプローチとなることが期待される。また、従来は結晶性の低い高分子材料を用いることが主流であった当該分野において、結晶性の高い低分子材料の可能性を示し、材料の選択肢を広げたことは意義深い。

研究成果の概要(英文)：The objective of the research is to create organic semiconductor-based nano-heterostructures and explore their functions at the interface. To this end, we designed and synthesized a series of molecules that have different organic semiconducting building units linked with spacers, and investigated their self-assembly and structure-property relationships. The rod-spacer-rod type molecules consisting of electron-donor and acceptor building units linked with alkyl spacers are self-assembled into well-ordered layer structures with a periodicity of several nanometers. In the layer structures, the donor and acceptor units were segregated each other to form two different layers and thus forming the interface. We found that the charge transfer between the donor and acceptor layers at the interface can be controlled by changing the length of the alkyl spacers.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 自己集積化 ドナーアクセプター界面

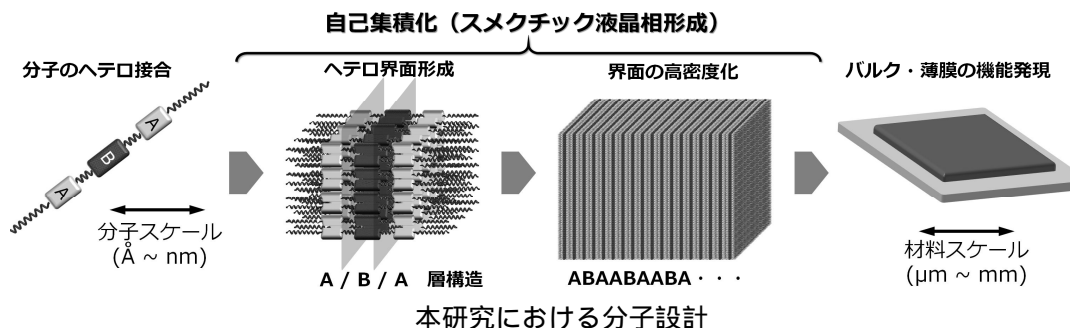
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料、とりわけ有機光電変換材料の開発において、異種半導体材料から成るヘテロ界面は、電荷分離や再結合が起こる場として重要であるにも関わらず、その構造や機能を精密に設計すること(界面での分子間相互作用、効率的な界面形成、パーコレーション等)は極めて困難である。当初(今なお)有機半導体ヘテロ界面を効率的に得る手法として、バルクヘテロ接合が主流であるが、これは異種材料のランダムな相分離過程をトラップした構造にすぎず、構造のムラや電極に到達しない途切れた部分が存在するため必ずしも理想的な構造とは言えない。また、電荷輸送に優れた結晶性の高い低分子有機半導体材料はマクロ相分離を起こしやすいことから、バルクヘテロ構造への適応は困難である。これに対し、ドナーとアクセプターを連結させた分子の自己集積化によって、より理想的なドナーアクセプター相互貫入型ナノヘテロ構造の構築が試みられているが、半導体特性と自己集積化能の両立は難しく、実用的な材料を生み出すには至っていない。これは、多くの先行研究の場合、ナノワイヤーやチューブやカラムなどの構造を用いているため、伝導パスは一次元系となりキャリア輸送に不利だけでなく、構造欠陥に大きく影響を受けてしまうことに因る。また、構造体形成のプロセスが溶液からの核形成および結晶成長を必要とする場合が多く、大きなグレインを得るために時間を要したり、電極基板に対して任意の向きに構造体を配置することが困難であることも実用上大きな問題点の一つである。

2. 研究の目的

本研究では、異種有機半導体からなるヘテロ構造の構築において、二次元的なキャリア輸送パスおよび効率的な界面形成が可能な、スメクチック相形成に基づく新しい自己集積化有機半導体材料の開発に取り組んだ。スメクチック相は分子レベルで積層構造を形成することが知られており、特に高次スメクチック相を示す有機半導体は、形成される層構造内において二次元的な強い分子間相互作用を有することから、層内方向への高い電荷輸送能が期待できる。本研究では、右図に示すように、異なる電子構造を有する有機半導体ユニットを共有結合で連結(分子レベルのヘテロ接合)した高次スメクチック液晶分子を設計し、それらを階層的に集積させることで、各有機半導体ユニットが分離積層したナノヘテロ構造の構築およびヘテロ界面における機能発現を目指すこととした。

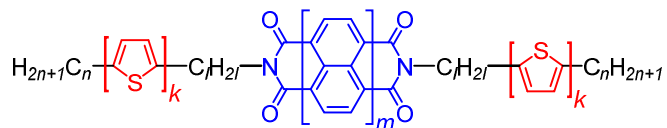


3. 研究の方法

異種有機半導体ユニットとして、電子ドナー性およびアクセプター性の有機半導体骨格を連結させた分子のライブラリーを合成し、それらの相転移挙動と薄膜構造を調べることで、各分子構造の要素(半導体骨格、側鎖、連結鎖)が相転移挙動および構造に与える効果を調査した。また、界面の形成によって発現する機能を評価することで、構造および物性の相関を調査した。

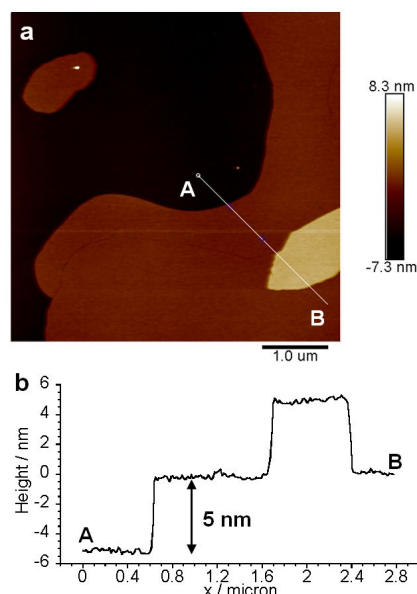
4. 研究成果

右図に示すように、ドナーおよびアクセプター半導体骨格として、それぞれオリゴチオフェンおよびリレンビスイミドを、またアルキル連結鎖および末端鎖を有する一連のドナー-アクセプター-ドナー型の棒状分子を合成した。



DSCや偏光顕微鏡、X線回折測定の結果から、これら全ての棒状分子が高次のスメクチック相を形成することを明らかにした。スメクチック相における層構造の周期は分子長のスケール(数nm程度)であり、AFM観察(下図)によって確認できるステップ構造の段差とも良い一致を示した。一分子がスメクチック相一層の厚みに対応していることが示唆され、層内で各半導体ユニットがナノ相分離構造を形成していることが考えられる。

興味深いことに、同じ半導体骨格の組み合わせ ($k = 2, m = 1$) を用いた分子であっても、連結鎖の長いものと短いものでは、室温下固体中で色が全く異なっており、長いものは無色であるのに対し、短いものは紫色を呈した。ドナーおよびアクセプターの HOMO/LUMO 準位を考慮すると、本来、基底状態における電荷移動は起きにくいと考えられるが、結晶中で各半導体層の距離が近接している（つまりは、界面において強く相互作用する）ことに因って、後者は部分的な電荷移動が起こることで呈色するものと考えられる。逆に前者は固体状態において、ドナーとアクセプターの層が十分離れていることから、相互作用が無く無色のままであると考えられる。以上の結果は、本来混じり合うことのない、異なる有機半導体材料をナノレベルで緻密に接合し、かつその界面機能の制御が分子設計によって可能であることを示唆する結果である。さらに、本アプローチにおいては、各半導体骨格が二次元的に広がる伝導パスを形成することが可能であることから、電荷輸送に優れたドナー-アクセプターヘテロ構造の構築が可能であると期待される。



D-A-D 分子の薄膜における AFM 像
(a) および断面プロファイル (b)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Takimiya Kazuo, Kawabata Kohsuke, Thienoquinoidal System: Promising Molecular Architecture for Optoelectronic Applications, Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan, 査読有, 2018, 76, pp1176-1184.

DOI: <https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaiishi.76.1176>

〔学会発表〕(計 4 件)

川畑公輔、瀧宮和男、Acenedithiophenediones: a new class electron-deficient -building blocks, 日本化学会第 98 春季年会

Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, Acenedithiophenediones as new electron-deficient -building units, CEMSupra 2018

Kohsuke Kawabata, Kazuo Takimiya, Acenedithiophenediones: a new class electron-deficient -building blocks, The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic semiconductors, conductors, and electronics, 2018

川畑公輔、瀧宮和男、Near-infrared absorbing organic semiconductors based on naphthodithiophenedione, 日本化学会・第 99 春季年会(2019)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.tohoku.ac.jp/ogchmii/publication.html>

<https://sites.google.com/site/kohsukekawabata/home>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当無し

(2)研究協力者
該当無し

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。