

平成22年5月15日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350094
 研究課題名（和文）
 革新的分子集積デバイスの開発を目指したパイ共役分子材料の組織化と機能探索
 研究課題名（英文）
 Surveys of functionalities of π -conjugated molecules aiming at the development of innovative molecular-based devices
 研究代表者
 播磨 裕（HARIMA YUTAKA）
 広島大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20156524

研究成果の概要（和文）：持続可能な社会の実現のためには、安価で環境負荷が小さい分子集積デバイスの開発が有効な手段となる。本研究では、革新的な高性能分子集積デバイスの開発を目指して、新規パイ電子共役分子の設計・合成を行うと共に、これら分子に内在する機能を探索するための新たな物性評価技術を開発することにより、いくつかの新規な現象を見出すと同時にその発現機構の詳細を解明することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In order to realize sustainable society, development of molecular-assembled electronic/optoelectronic devices that are low costs and low environmental loads is requisite. In this study, we aimed at developing molecular devices with innovatively high performances by designing and synthesizing novel π -conjugated molecules, and by establishing new techniques for exploring functionalities that have not been found so far. As a result, we made several findings and clarified the mechanisms in detail.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	12,900,000	3,870,000	16,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：分子集積デバイス，パイ電子共役分子，有機半導体，構造制御，色素増感太陽電池，組織化，変調分光法

1. 研究開始当初の背景

無機材料が原子の集団として機能を発現するのに対して、分子材料における機能発現の最小構成単位は個々の分子である。単独分子の持つ多彩な性質と、分子集積によって発現する機能（伝導性）を有機的に結合すること

によって分子集積材料の新しい展開が可能となる。機能分子材料への関心は近年増加の一途をたどっており、様々な機能デバイスへの展開が精力的に検討されてきている。国内外において、色素増感太陽電池や分子アクチュエータの開発・製造を主業務として企業す

る研究者も現れている。

2. 研究の目的

π 共役分子の新規合成とそこに内在する機能を探索し、コンフォメーション/分子配向制御技術の研究・開発を併せて推進することによって、高度に構造化/組織化された分子材料を創製し、機能デバイス/素子開発へと展開することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 高移動度分子材料の創製：酸化の程度によって絶縁体から金属伝導へと変化する π 共役高分子（導電性高分子）は、分子ワイヤーを始めとする広い用途に展開可能な線形 π 共役分子群である。移動度評価の手法と各種 in-situ 測定技術を駆使し、分子論的な視点から金属伝導発現機構を研究し、高移動度分子材料創製に有効な分子構造を決定する。また、開発した高移動度分子材料を各種分子集積デバイス作製へと展開し、機能評価を行う。

(2) 導電性分子材料の構造制御/組織化：電解重合によって N-methylaniline が自己組織化的に球状微粒子を形成することを見出している。また、化学重合法による大量合成を試み、粒径の揃った球状微粒子をテンプレート無しで合成することに成功した。これら π 共役高分子の構造制御の研究を進展させ、透明導電性薄膜の開発を目途に更に小さな高伝導性球状微粒子を作製する。また、グラファイトを単層化する新規技術とナノサイズ球状微粒子作製法を組合わせて、高伝導性/高比表面積を併せ持つ新規導電性ナノコンポジットを調製し、電気二重層キャパシタ材料への応用を検討する。

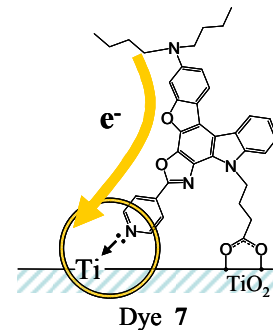
(3) コンフォメーション/分子配向制御：電圧や光などの外部刺激によって誘起される π 共役分子鎖のコンフォメーション変化の研究を進展させ、速度論的視点から現象の解明を行う。ナノ構造制御の場として用いるために、 π 共役オリゴマーを利用して機能分子を基盤面に平行かつ組織的に配列制御する技術（面内配向制御法）を開発する。また、これら2つの知見/技術を融合することにより、集団的・協調的に分子鎖の運動を制御することに基づく、新規なアクチュエータやナノマシンへの展開の可能性を検討する。

(4) 電荷輸送/発光・吸収特性の最適化：分子集積デバイスの高機能・高効率化には、分子薄膜中の電荷輸送機構の理解が必須である。有機半導体/金属界面のエネルギー構造に関する研究成果を基に、電荷輸送に関与するカチオン/アニオンラジカル種を高感度検出する測定法（電流変調スペクトル技術）を開発する。得られた成果を活かし、電子・正孔輸送特性/注入特性に優れた分子材料の設計/合成を行う。また、有機 EL 素子の高効率

化や色素増感太陽電池のカラーチューニングを目指し、分子会合制御をキーワードとして π 共役蛍光性色素を合成する。

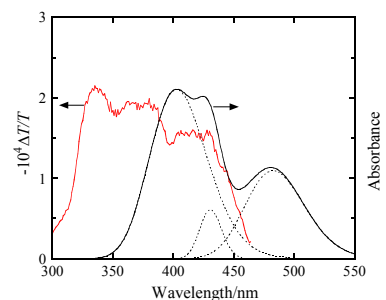
4. 研究成果

(1) 色素増感太陽電池の開発：ベンゾフラノカルバゾールの中から有望な色素を選び、有機薄膜太陽電池を試作し、機能評価を行った。また、色素増感太陽電池用色素としての可能性もあわせて検討した。機能評価の結果を分子設計にフィードバックすることによって高機能色素の開発を行った。さらに、 TiO_2 へのアンカー部位と電子注入部位とを分離した新しい分子設計に基づく色素を提案し、その有効性を実験的に検証した。

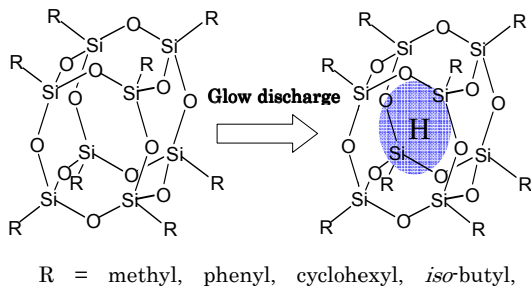


(2) 電荷変調分光(CMS)法：分子集積デバイスの駆動時には、分子薄膜中でカチオン種やアニオン種が生成し、電荷輸送を担う。これらの電荷担体の分光学的検出を目途に電荷変調分光法の開発を行った。その結果、有機 EL 素子のホール輸送層として用いられる TPD 分子や NPD 分子について、そのカチオン種の吸収スペクトル測定に成功した。また、薄膜中では IV-CT 帯が観測されないことや、絶縁層が厚い場合には光干渉効果と光学的 Karr 効果によるシグナルが観測されることを見出した。さらに、ペンタセン分子のカチオンラジカルの吸収スペクトルの測定にも成功した。

右図に CMS 法で得られたペンタセンラジカルのスペクトル（赤線）と量子化学計算に基づくスペクトル（黒線）を示す。

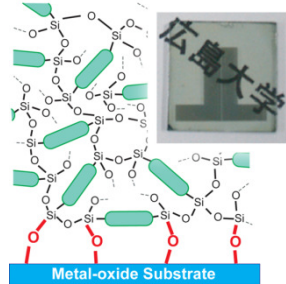


(3) 水素原子を包接した籠型分子：原子状水素を籠型ケイ素分子(POSS)に包接させる新規技術（グロー放電法）を開発した。従来の γ 線を用いる技術に比べて安全かつ簡便であり、さらに二桁程度高速であった。また、包接された水素原子は室温で約一年間安定であった。また、その脱離過程を ESR 法で調査した結果、 γ 線照射法とは異なる活性化エネルギーを有することを見出した。

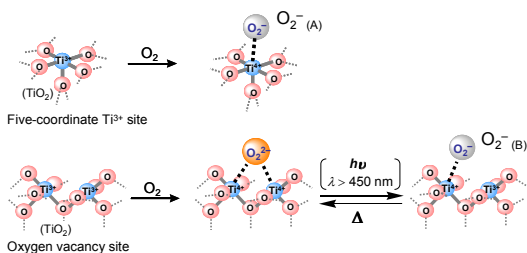


(4)電気二重層キャパシタ: グラファイトから単層グラファイト(グラフェン)を作成する手法を検討した。グラファイト酸化物の電気化学還元により、ヒドラジンを用いる従来の化学還元法よりも安全で短時間にグラフェンの凝集体が得られることを見出した。得られた導電性粉末を用いて電気二重層キャパシタを試作した。

(5)透明導電材料: オリゴチオフェンを有するアルコキシシランを合成し、ガラス表面のOH基との脱水縮合を利用して、可視領域で透明で、導電性を有する薄膜を作成することに成功した。薄膜はガラス基板と化学的に結合しており、機械的な強度を有していることから、ITO電極に代わる透明導電材料として期待される。

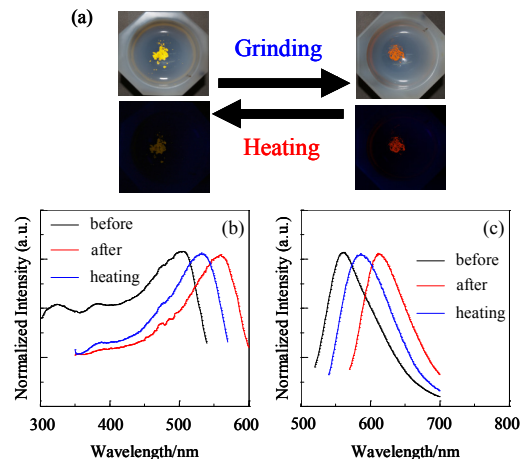


(6) ESR法によるTiO₂粒子表面の活性酸素種の研究: 光触媒として知られるTiO₂の触媒機能にはO₂が関与する。光触媒の高効率化を目途に、ESR法を用いて光照射時に発生する化学種の動的挙動を調査した。その結果、下図のスキームで電子移動反応が進行することを明らかにした。



(7)メカノフルオロクロミズムの発見: 強いdonor- π -acceptor性を有する一連の蛍光性色素を設計・合成した。これらの色素は磨砕により色調および蛍光色が赤色変化し、加熱や溶媒蒸気に接触させることにより元の状態に戻ることを見出した。この新規な現象をmechanofluorochromismと命名し、発現機構の

解明を行った。



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(全て査読あり)] (計42件)

① Y. Harima, K. Sanada, R. Patil, K. Komaguchi, Y. Ooyama, H. Mizota, and J. Yano, Monodisperse and isolated microspheres of poly(N-methylaniline) prepared by dispersion polymerization, *Euro. Polym. J.*, in press.

② Y. Harima, K. Komaguchi, K. Oka, T. Maruoka, I. Imae, and Y. Ooyama, Trapping of atomic hydrogens in cage-shaped silsesquioxanes by electric discharge, *Chem. Comm.*, 46(2010)2076-2078.

③ Y. Harima, Y. Ishiguro, Y. Fujikawa, T. Hashiguchi, K. Komaguchi, Y. Ooyama, I. Imae, and J. Ohshita, Absorption spectra of field-generated cation radical in triphenyldiamine film: Lack of intervalence-charge transfer band, *Chem. Phys. Lett.*, 485(2010)100-103.

④ X. Jiang, W. Xue, Y. Harima, Influence of electrochemical doping on low frequency noise of conducting poly(3-methylthio-phenylene) film, *Synth. Metals*, 160(2010)803-807.

⑤ G. Zhang, H. Chou, X. Jiang, P. Sun, C. Cheng, Y. Ooyama, and Y. Harima, Highly efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) based on an iridium complex with rigid cyclometalated ligand, *Org. Electronics*, 11(2010)632-640.

⑥ W. Xue, X. Jiang, and Y. Harima, New four-band electrode fabrication to measure in-situ electrical property of conducting polymers, *Anal. Chem.*, 81(2009)2364-2372.

⑦ E. Dmitrieva, Y. Harima, and L. Dunsch, The influence of the phenazine structure on the polaron formation in polyaniline: an in situ ESR-UV/Vis-NIR spectroelectrochemical study, *J. Phys. Chem. B.*, 113(2009)16131-16141.

- ⑧ Y. Harima, T. Hashiguchi, Y. Fujikawa, K. Komaguchi, Y. Ooyama, and I. Imae, Interference and electro-optical Kerr effects responsible for electroabsorption spectra of transparent Parylene-C films, Chem. Phys. Lett., 457(2008)115-118.
- ⑨ Y. Harima, K. Kawabuchi, S. Kajiwara, A. Ishii, Y. Ooyama, and K. Takeda, Improvement of photovoltages in organic dye-sensitized solar cells by Li-intercalation in particulate TiO₂ electrodes, Appl. Phys. Lett., 90(2007)103517-1-3.
- ⑩ Y. Harima, F. Ogawa, R. Patil, and X. Jiang, Correlation between mobility enhancement and conformational change in polyaniline and its derivatives: Polaron lattice formation, Electrochim. Acta, 52 (2007)3615-3620.
- ⑪ Y. Harima, X. Jiang, R. Patil, K. Komaguchi, and H. Mizota, Influence of film structure on mobilities of charge carriers in conducting polymers, Electrochim. Acta, 52(2007)8088-8095.
- ⑫ Y. Harima, K. Kishimoto, and H. Mizota, Light reflection at polyaniline films and its application to a kinetic study of polymer chain conformation, Electrochim. Acta, 53(2007)657-663.
- ⑬ Y. Harima, K. Kishimoto, F. Ogawa, X. Jiang, and R. Patil, A new technique to study kinetics of chain conformation in polyaniline films, Polymer J., 39(2007) 296-297.

[学会発表] (計 46 件)

- ① 永野 智也・井上 将吾・大山 陽介・駒口 健治・今榮 一郎・播磨 裕, 新規なピリジン系蛍光性色素を用いた色素増感太陽電池, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26 日, 大阪・近畿大学, 1H6-38
- ② 串本 弘平・大山 陽介・駒口 健治・今榮 一郎・播磨 裕, スピンローブ ESR 法による TiO₂ 上に吸着した TEMPO ラジカル導入ナフトオキサゾール系色素の凝集評価, 2009 年 11 月 7 日, 日本化学会西日本大会, 愛媛・愛媛大学, 1A09
- ③ 石黒 康志・大山 陽介・駒口 健治・今榮 一郎・播磨 裕, 変調分光法による分子薄膜内の電荷担体の光特性評価, 2009 年 11 月 7 日, 日本化学会西日本大会, 愛媛・愛媛大学, 1G14
- ④ 岡 和行・駒口 健治・今榮 一郎・大山 陽介・播磨 裕, グロー放電による分子カプセル中への原子状水素の挿入, 2009 年 11 月 7 日, 日本化学会西日本大会, 愛媛・愛媛大学, 2P016
- ⑤ 藤川 陽平・石黒 康志・大山 陽介・駒口 健治・今榮 一郎・播磨 裕, 電荷変調分光法を用いた TPD および NPD 分子薄膜中の電荷担体の吸収スペクトル測定, 2009 年 3 月 29 日, 日本化学会第 89 春季年会, 千葉・日本大学,

3L3-16

- ⑥ 益田 博考・今榮 一郎・大山 陽介・駒口 健治・播磨 裕, グラファイト酸化物 (GO) の電気化学的還元, 2008 年 11 月 15 日, 日本化学会西日本大会, 長崎・長崎大学, 1D-08
- ⑦ 石黒 康志・藤川 陽平・大山 陽介・駒口 健治・今榮 一郎・播磨 裕, TBD および NPD 分子薄膜を用いた MIS 型構造素子の変調分光スペクトル測定, 2008 年 11 月 16 日, 日本化学会西日本大会, 長崎・長崎大学, 2D-05
- ⑧ 石井 章弘・駒口 健治・今榮 一郎・大山 陽介・播磨 裕, 色素増感太陽電池の光起電圧への Li インターカレーション処理の影響, 2007 年 11 月 11 日, 日本化学会西日本大会, 岡山・岡山大学, 2I1-14
- ⑨ 丸岡 平周・駒口 健治・今榮 一郎・大山 陽介・播磨 裕, 還元 TiO₂ ナノ粒子に吸着したスーパーオキシドの光反応, 2007 年 11 月 11 日, 日本化学会西日本大会, 岡山・岡山大学, 2I1-15

[図書] (計 2 件)

- ① 大山 陽介, 播磨 裕, 蛍光性色素の色素増感太陽電池への応用, 化学工業, 2009, Vo.4, 38-44.
- ② 播磨 裕, 荷移動特性に及ぼすドーピング率の影響, 「最新 導電性材料 技術大全集 [上巻], 2007, 97-110.

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

- ① 名称: 蛍光発光性化合物およびこれを用いた水分検出方法
発明者: 大山 陽介, 播磨 裕
権利者: 大山 陽介, 播磨 裕
種類: 特許
番号: 特願 2009-249485
出願年月日: 平成 21 年 10 月 29 日
国内外の別: 国内
- ② 名称: 導電性積層体およびその製造方法
発明者: 播磨 裕, 大下 浄治, 今榮 一郎, 杉岡 尚, 金平 浩一
権利者: 播磨 裕, 大下 浄治, 今榮 一郎, 杉岡 尚, 金平 浩一
種類: 特許
番号: 特願 2009-118488
出願年月日: 平成 21 年 5 月 15 日
国内外の別: 国内
- ③ 名称: 包接化合物の製造方法
発明者: 播磨 裕, 駒口 健二
権利者: 播磨 裕, 駒口 健二
種類: 特許
番号: 特願 2009-15896
出願年月日: 平成 21 年 1 月 27 日
国内外の別: 国内
- ④ 名称: 光電極, その製造方法, 及び光電変換デバイス
発明者: 大下 浄治, 播磨 裕, 柿本 正也

権利者：大下浄治, 播磨裕, 柿本正也
種類：特許
番号：特願 2008-144112
出願年月日：平成 20 年 6 月 2 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/imaie/mpc/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

播磨 裕 (HARIMA YUTAKA)

広島大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20156524

(2)研究分担者

今栄 一郎 (IMAE ICHIRO)

広島大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90293399

大山 陽介 (OOYAMA YOUSUKE)

広島大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60403581

(3)連携研究者 ()

研究者番号：