

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月16日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350108

研究課題名（和文） 電子供与体/受容体ナノ相分離構造のデザインによる高効率有機薄膜太陽電池の創製

研究課題名（英文） Design of Nano-phase Segregation Structures of Electron Donors and Acceptors toward High-Performance Thin-Film Organic Solar Cells

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

研究成果の概要（和文）：高効率有機薄膜太陽電池へ向けた材料設計では、電子およびホール輸送性を示す分子をそれぞれナノサイズの集団として区画化し、広い接触面積をもって接合させる手法の開拓が鍵となる。本研究では、一つの理想系として、構造明確なナノスケールの異種分子集合体を一次元で精密接合した物質を世界で初めて実現した。さらに本研究過程において、複数の液晶発現基を側鎖に導入した高分子が大面積集積化する現象を偶然見出し、その発見に基づき、新たな光エネルギー変換材料を開発した。

研究成果の概要（英文）：For the realization of high-performance thin-film organic solar cells, a key issue is to develop self-assembly strategies that enable electron donor and acceptor molecules to form a heterojunction with a wide interface of hole and electron transporting nanoscale domains. Through the present work, we showed the first example of one-dimensionally connected organic nanostructures with dissimilar semiconducting properties. Along with this achievement, we serendipitously discovered that a polymer brush, bearing multiple mesogenic units in its side chains, can form a polymer film featuring a large-area homeotropic ordering of the polymer molecules. As an extension of this finding, we demonstrated a new photomechanical material, capable of converting light energy into a mechanical output.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

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：ナノ構造、自己組織化、超分子化学、電子供与体、電子受容体、太陽電池

1. 研究開始当初の背景

太陽電池を広く社会に普及させるための研究開発は、環境・エネルギー問題に深く関連する重要課題であり、世界的にも多くの検討がなされている。太陽電池にはいくつかの種類があるが、その中で有機薄膜太陽電池は、

無機半導体では実現困難な柔軟性と軽量性を備えており、溶液プロセスにより低コストで大量に作製できる利点を有している。高効率な有機薄膜太陽電池を作製するためには、電子供与体（ドナー）と受容体（アクセプター）の二つのコンポーネントを、光電荷分離

状態を高効率で達成するように広い接触面積で接合し、さらに、生成したホールと電子を独立に輸送するナノレベルで制御された経路を固体材料中に構築する必要がある。現在、この種の太陽電池を作製する方法として主流をなしているのは、バルクヘテロ接合法（図1）、すなわちドナーとアクセプター分子または高分子からなる混合物の溶液を基板に塗布し、対向する電極で挟む方法である。しかしこの手法では、半導体活性層における電荷キャリアの輸送経路の形成は偶然に頼らざるを得ない。より高性能なデバイスを実現するためには、優れた電荷輸送特性と光吸収特性を有するドナー・アクセプターを開発し、それらを混合して電極基板に塗布するだけで二つの成分が自発的にナノ相分離する仕組みを考案しなくてはならない。しかしこの二つの要請を満たす材料設計戦略はほぼ未開拓であった。

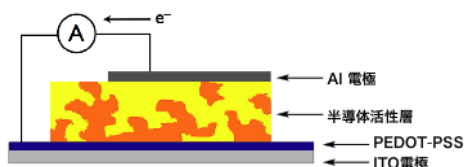


図1. バルクヘテロ接合太陽電池の模式図。

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、ドナー、アクセプター分子がナノスケールのセグメントへと自発的に集合化するための自己組織化プログラムを考案するとともに、得られた異種半導体セグメントを精密に接合（ヘテロ接合）させるための分子化学的方法を開拓することを第一の目的とした。加えて、優れた電荷輸送特性を示すドナー、アクセプター群の新規開発、および、有機薄膜太陽電池に必要な基板に対して π 平面をface-on配向（ホメオトロピック配向）させるための分子設計戦略の探求にも注力した。最終的には、本研究を通じて開発した物質群の光電変換特性を調べ、高効率薄膜太陽電池の作製へと展開することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 新規ドナーおよびアクセプター分子の合成研究

研究代表者らはこれまで、広い π 共役系と優れたホール輸送特性を有するヘキサペリヘキサベンゾコロネン（HBC）を基盤分子として利用し、光電変換を含む電子機能活性なナノチューブ状構造体を構築してきた。本研究では新たに、フッ素を置換基として導入することにより電子輸送特性を付与した誘導体の合成研究を行った。また、新たな有機半導体として、 π 電子がラセン状に高密度集積

した特異なシリンダー状分子を設計し、合成を検討した。

(2) 有機薄膜太陽電池の活性層に要求される分子配列構造を実現するための自己組織化プログラムの開拓

ドナー、アクセプターがそれぞれナノ相分離したセグメントを精密に接合させるための方法論を探求した。理想的な構造モチーフの構築を目指し、HBCをキーコンポーネントとし、異種の電子的特性を有するナノチューブセグメントが接合したナノチューブの作製法を検討した。また、固体基板上でホメオトロピック配向させるための分子設計として、極性と電子求引性を有するエステル基を導入したディスク状分子の自己集合挙動を調べた。上記の系に加え、ポリマーブラシと呼ばれる高分子形態と特徴を活かした全く新しい試みも検討した。このコンセプトの妥当性の評価を目的に、プロトタイプとして、電荷輸送特性は示さないものの、分子配向制御を促す機能団として知られるアゾベンゼンを側鎖に導入した系を設計し、集合挙動を綿密に調べた。

(3) 新規物質の構造解析

本研究を通じて開発した光電子機能活性な材料の構造について、低分子系では単結晶X線構造解析、液晶・高分子系物質については粉末X線回折法を駆使して検討した。また、ナノ材料の構造は、適宜電子顕微鏡を利用し明らかにした。

(4) 電荷輸送特性などの基礎物性の評価

新規材料の基礎物性については、共同研究者とともに、フラッシュフォトリソ時間分解マイクロ波伝導度測定およびタイム・オブ・フライト法（TOF法）を用いて評価した。材料の薄膜化と太陽電池としての機能評価は、デバイス評価装置のセットアップを終了し現在検討中である。

4. 研究成果

(1) ホールおよび電子輸送性の2つのナノチューブセグメントが一次元ヘテロ接合したナノチューブの開発と物性

HBCはしばしば分子グラフェンとも呼ばれるように、グラファイトの一部を切り出したホール輸送性の平板状分子である。研究代表者らは、HBCをナノチューブ構造へと自己組織化させる方法を見出し、これまで多彩な機能を有する有機ナノチューブを開発してきた。本研究では新たに、HBCコアの周辺に4つのフッ素原子を導入したFHBC（図2）を合成し、HBCとFHBCから得られるチューブを精度よく接合してヘテロ接合ナノチューブを作製することに挑戦した。一般に、HBCナノ

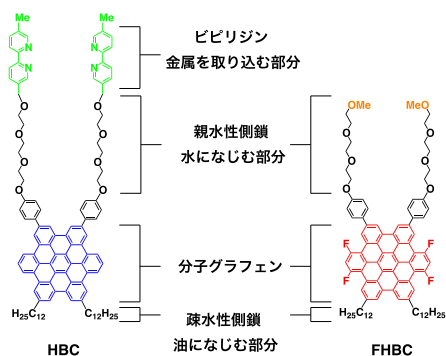


図2. ホール輸送性のHBCと電子輸送性のFHBCの分子構造.

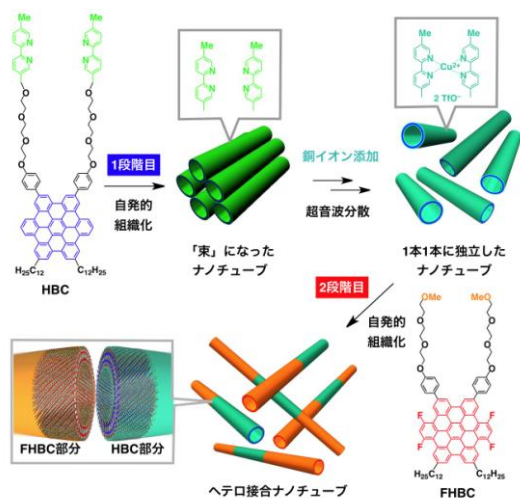


図3. 異種半導体セグメントが一次元ヘテロ接合したナノチューブの作製法.

チューブは強い凝集性を示すためヘテロ接合を得ることは困難である。しかし、チューブ表面にビピリジンが付与して銅イオンを加えると、チューブ表面で錯形成が起こり、生じた電荷の反発によりナノチューブの束がほどけて1本1本の独立したナノチューブが得られた(図2)。これにより、ナノチューブの断面部から接ぎ木をするように別のナノチューブを成長させることが可能になった。実際、HBCのナノチューブが分散している溶剤にFHBCの溶液を加えると、HBCの断面からFHBCのナノチューブがほぼ100%の確率で成長した。電子顕微鏡で観察すると、この2種類のナノチューブが真つすぐに接合し、分子構造の規則性を保ったまま1つのナノチューブとなっていることが明らかとなった(図3)。このナノチューブに光を照射し電気特性を調べたところ、接合界面で発生した電子とホールは効果的に分離し、接合構造を持たないナノチューブに比べて5倍も長寿命化することを見出した(図4)。これはホールと電子が精緻な接合面を境に別々のナノチューブ上に局在化するため、電荷再

結合による消滅が抑制されたためと考えられる。この炭素ナノチューブは高効率な光電変換機能にとって一つの理想的な構造モデルを実現したものであり、今後、有機薄膜太陽電池を作製する上で、非常に重要な知見を提供するものと期待している。本研究成果は、サイエンス誌に掲載された(発表論文③)。

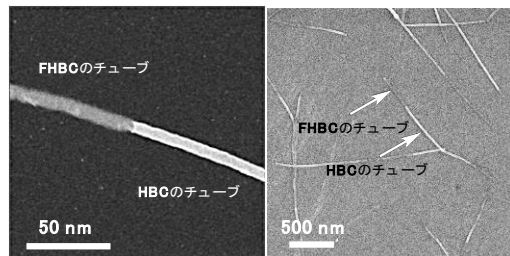


図4. HBCとFHBCからなるヘテロ接合ナノチューブの顕微鏡写真(左)透過型(右)走査型電子顕微鏡写真.

(2) オルトオリゴフェニレン高次オリゴマーの合成とその機能

オルトフェニレン類は、複数のベンゼン環が隣り合う炭素の位置で連結したラセン構造をとり、この中でベンゼン環同士は近接して重なり合う(図5)。このため、 π 電子が高密度で集積したシリンダー状分子ともみなすことができる。したがって、もし高次のオリゴマーを合成することができれば、この密な π 電子の重なりを通じて、電荷キャリアの効率的な輸送が実現でき、特異な構造特性を有する新たな有機半導体分子になるものと期待した。しかし、オルトフェニレンの合成は、1979年にノーベル化学賞を受賞した独の化学者ゲオルグ・ウィッティヒによって1952年に初めて試みられて以来、半世紀以上の間ほとんど合成例がない分子であった。また、少ない成功例の中でも、多数のベンゼン環をつなげることは至っておらず、結合させたベンゼン環の数は、最大でも12個にとどまっていた。これは、オルトフェニレンは立体的に非常に混み込んだ構造をしているため、ベンゼン環同士を連結させる反応を進行させることが困難だったためと考えられる。本研究では、その合成に挑み、最長48量体の単離に成功した。

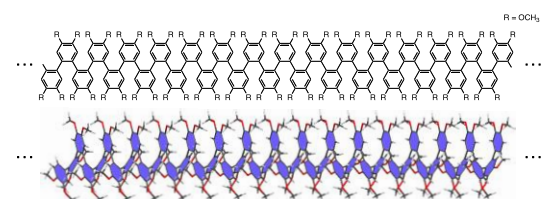


図5. オルトフェニレンの分子構造式と模式図.

合成したオルトフェニレン類の性質を検討していた過程で、偶然にも、末端部にニト

ロ基を導入した誘導体が結晶化の際に「キラル対称性の破れ」と呼ばれる珍しい現象が起り、右巻きと左巻きのラセンのうち、どちらか一方を優先して含む結晶が得られることを見出した(図6)。さらに、この結晶を溶液にすると、どちらか一方のラセンだけを含む状態から右巻きと左巻きがそれぞれ同じ量含まれる状態に変化(ラセミ化)していくことも円偏光二色性分光法(CD)から明らかとなった。

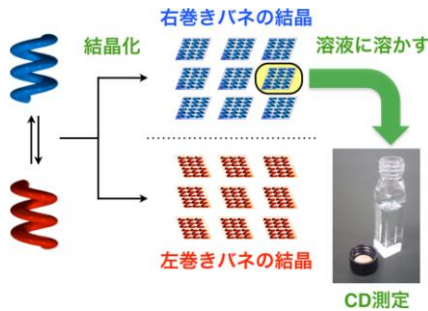


図6. 結晶化におけるキラル対称性の破れ。

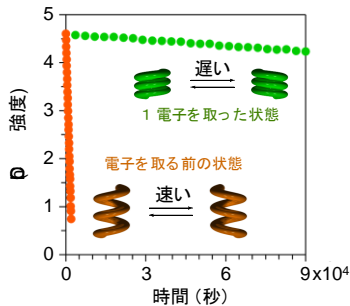


図7. オルトフェニレンの酸化前(橙)と酸化後(緑)のCDシグナルの減衰挙動

興味深いことに、このオルトフェニレンから電子を1つ取り去ると、ラセン反転速度が劇的に低下し、中性体と比較して約450倍も遅くなることを見出した(図7)。そこで、オルトフェニレンの中性体とカチオンラジカル体のX線回折により得られた分子構造を詳細に検討した結果、ベンゼン環3つで一巻するラセンピッチが酸化により短くなり、コンパクトなジオメトリをとっていることが示された。すなわち、生じた正電荷は骨格全体に共有され、高密度に含まれた電子の間に働く静電反発力が抑えられることでラセンが安定化してためと考えられる。この性質を利用すれば、分子ワイヤーへの展開も可能であると予想される。酸化還元に応答するラセン分子はこれまで実現されたことがなく、ナノテクノロジーの基礎となる応答性分子の分野に新たな設計指針をもたらすことが期待される。本研究成果は、ネイチャーケミストリー誌に掲載された(発表論文②)

(3) 光を感じて力学応答する高分子新素材

の開発

機能分子を大面積で規則正しく集積化させる技術開発は、有機デバイスへ向けた材料創製にとって重要課題である。しかし、分子の集積構造を、例えばセンチメートルスケールで精密に制御することは極めて難しく、これまで多くの挑戦がされてきたが、有効な手法はなかった。研究代表者らは、光応答性を示すアゾベンゼン分子を側鎖に組み込んだポリマーブラシを、市販の延伸テフロンシートに挟み込んでアイロンに似た熱と圧力を加える操作を施すと、3次元的な階層構造を一挙に形成することを見出した(図8)。大型放射光施設SPring-8の放射光X線を用いて、このポリマーブラシフィルムの内部構造を詳細に調べたところ、ポリマーブラシ1本1本が、規則性のある3次元集積構造を形成し、フィルム表面に対して垂直に配列しているという、特筆すべき分子配向構造をとっていることを見出した。さらに、この特異な分子配向構造によって、ポリマーブラシに組み込んだアゾベンゼン分子を光照射で構造変化させると、この分子レベルの微細な動きが一方方向に集約し、結果としてフィルムが湾曲するという巨視的変形を引き起こすことを見出した(図8)。すなわち、この新しい高分子材料は、光エネルギーを運動エネルギーに変換する、著しい光応答機能を持つことが明らかとなった。この作製手法は、極めて簡便に分子を大面積で階層的に配列させることができ、これまでの材料製造プロセスへの応用だけでなく、次世代の機能材料開発に革新をもたらすものと期待できる。本研究成果は、サイエンス誌に掲載された(発表論文①)

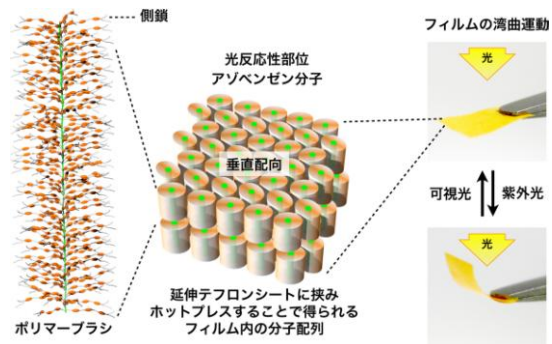


図8. 三つのアゾベンゼンを側鎖に組み込んだポリマーブラシの大面積集積化と、得られたポリマーフィルムの光屈曲運動の様子。

(4) 様々な基板上でホメオトロピック配向する π 共役ディスクティック液晶の開発

π 共役平面からなる円盤状(ディスクティック)分子が形成するカラムナー液晶は、電荷輸送能を有し、また簡便な溶液プロセスにより薄膜化が可能であることから、有機エレクトロニクス半導体材料として期待されている。これらを有機薄膜太陽電池に応用す

るためには、電荷輸送を担うカラムが、電極基板に対してホメオトロピック配向する必要がある。しかし、液晶を塗布するだけで、基板全体にわたり液晶カラムをホメオトロピック配向させることは難しい。本研究では、極性基であるエステルを介して側鎖を導入すれば、液晶カラムを大面積でホメオトロピック配向させられる可能性を示した。具体的に検討した分子は、ディスコティック液晶を代表するトリフェニレンである。これまで多くの誘導体が報告されているが、エステル基を直結させたものは意外にも全く報告されていなかった。そこで側鎖の長さを系統的に変化させた誘導体を新規合成し、その液晶挙動を調べたところ、これらの液晶分子の全てが、ガラス、酸化物、金属、プラスチックなど材質を問わず様々な基板上で巨視的なホメオトロピック配向することを見出した。さらに、これらの液晶は導電性においても顕著な異方性を示した。詳しい構造解析から、エステル基に由来するダイポールがこのユニークな配向特性に寄与していることが示唆されている（論文投稿中）。

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 3 件）

① Eisuke Ohta, Hiroyasu Sato, Shinji Ando, Atsuko Kosaka, Takanori Fukushima, Daisuke Hashizume, Mikio Yamasaki, Kimiko Hasegawa, Azusa Muraoka, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, Takuzo Aida, Redox-responsive molecular helices with highly condensed π -clouds, *Nature Chemistry*, 3, 68–73, 2011, 査読有

② Wei Zhang, Wusong Jin, Takanori Fukushima, Akinori Saeki, Shu Seki, Takuzo Aida, Supramolecular Linear Heterojunction Composed of Graphite-Like Semiconducting Nanotubular Segments, *Science*, 334, 340–343, 2011, 査読有

③ Nobuhiko Hosono, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Kazuki Ito, Sono Sasaki, Masaki Takata, Takuzo Aida, Large-Area Three-Dimensional Molecular Ordering of a Polymer Brush by One-Step Processing, *Science* 330, 808–811, 2010, 査読有

〔学会発表〕（計 5 件）

① 福島孝典, Photoresponsive Materials by Large-Area Hierarchical Molecular Ordering of a Functional Polymer Brush, The 12th Chitose International Forum on Photonics Science &

Technology (CIF'12), 2011年10月13–14日、千歳科学技術大学

② 福島孝典, 分子プログラミングによる静・動の機能を示す π 電子系分子集積体の構築、第43回 構造有機若手の会夏の学校、2011年8月3–5日、大久野島（広島）

③ 福島孝典, 有機分子・高分子の動的特性を利用したエネルギー変換、第51回 高分子学会湘北地区懇話会、2011年6月10日、NTT厚木研究開発センター

④ 福島孝典, π 電子系分子・高分子の集積化による静と動の機能開拓、新学術領域「配位プログラミング」第1回 若手フォーラム、2011年5月20日、東京大学本郷キャンパス

⑤ 福島孝典, 光・電子機能性を有する有機・高分子材料：静と動の応答機能開拓へ向けて、第59回高分子討論会、2010年9月15–17日、北海道大学

〔図書〕（計 1 件）

① 山本洋平, 福島孝典, エヌ・ティー・エス、超分子サイエンス&テクノロジー —基礎からイノベーションまで—（分担執筆）、2009、315–322

〔その他〕

<http://www.asi.riken.jp/jp/laboratories/departments/gmd/green-soft/green-ecrt/index.html>
<http://fuku.res.titech.ac.jp/fukushima-cv.html>

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

岡本 敏宏 (OKAMOTO TOSHIHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・特任准教授
研究者番号：80469931

(3) 研究分担者

安藤 伸治 (ANDO SHINJI)
理化学研究所・エネルギー変換研究チーム・基幹研究所研究員
研究者番号：10525348

(4) 連携研究者

藤川 茂紀 (FUJIKAWA SHIGENORI)
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・准教授
研究者番号：60333332