

分子の自己組織化のタイミング・構造・機能すべてを容易に制御

～有機エレクトロニクス分野に不可欠な材料作成法に新技術～

平成26年6月23日

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）の中西 尚志独立研究者とMartin J. Hollamby研究員（現：イギリス・キール大学講師）らは、大阪大学、産業技術総合研究所、ポーランド・ワルシャワ工科大学、オランダ・アインドホーヘン工科大学、フランス・マックスプランク-コロイド界面研究所の研究者らとの国際共同研究において、有機エレクトロニクス¹⁾材料分野の重要技術とされる π 共役系分子²⁾の自己組織化³⁾のタイミングおよび得られる構造・機能を容易に制御できる新技術を開発した。その制御方法は、自己組織化させたい π 共役系分子の一部のパーツを添加するのみである。
2. 有機エレクトロニクス材料の開発において、分子同士が自発的に組織立って配列する現象「自己組織化」は重要なプロセスである。しかしながら、有機エレクトロニクスの主要な分子材料とされる π 共役系分子はその強い分子凝集力のため、自己組織化の際に、適切な分子の並び方や最終的に得られる構造を精密に制御することは難しい。また、自己組織化させるタイミングに関しても、簡便で有用な方法は開発されていなかった。今回の方法では、これらの問題を解決し、 π 共役系分子において一般的に適用できる分子設計および自己組織化技術の概念を見出した。
3. 今回は、 π 共役系分子の代表例であるフラーレン (C_{60})⁴⁾に、分岐したアルキル鎖⁵⁾を結合させた。つまり、あたかも界面活性剤⁶⁾（石鹸分子）の親水部が C_{60} に置き換わったような分子である。この分子は室温で液状であるが、自身的一部分（パーツ）である C_{60} を添加すると自己組織化して多層シート構造を形成した。逆にもう片方のパーツであるアルキル鎖を添加すると球状ミセルもしくはファイバー状構造を形成した。つまり、この分子の異なるパーツを添加するだけで、自己組織化の起こるタイミングを制御し、得られる構造体も容易に制御できた。この現象は、 π 共役系部位が C_{60} 以外の分子でも確認しており、 π 共役系分子一般に適用できる自己組織化の新技法と言える。
4. 自己組織化に用いる π 共役系分子を常温液体⁷⁾にしておけば、予め様々な形状の基材表面に直接塗布できる。その後タイミングを図って分子パーツを添加することで、その場で自己組織化が可能となる。組織化して得られた多層シート状、あるいはファイバー状の構造体は、 C_{60} に由来する光導電性を示すことから、用途に合わせて必要な構造体の選択を行うことができる。本研究の成果は、目的に合わせた有機エレクトロニクスデバイスなどの作製を可能とする新たな自己組織化技法として広く応用が期待できる。
5. 本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究「柔らかな分子系」（領域代表：理化学研究所 田原 太平）の一部として行われ、英国科学雑誌「*Nature Chemistry*」オンライン版（DOI: 10.1038/nchem.1977）で日本時間平成26年6月23日2:00（現地時間22日18:00）に公開される。

研究の背景

有機エレクトロニクス材料の光・電子機能を司る π 共役系分子群は、分子の π 骨格表面間で π - π 相互作用が生じることから、大半の場合はランダムな凝集構造を形成してしまう。理論的には単結晶のように π 共役部位が適正且つ厳格に配列、配向することで、意図する光導電（半導体）性や発光性能を見出すことができるが、有機単結晶物質をそのままデバイス上に組み込むことは、サイズ、形状、加工性、力学安定性の観点から極めて難しい。

一方、エレクトロニクス分野において有機材料に最も期待されている特性とは、軽量、高い柔軟性（フレキシブル、時には折り畳み状況にも対応）、ウェットプロセスを利用できる加工性などが挙げられる。ウェットプロセスによる加工性とは、並べたい分子を揮発性有機溶媒に溶かした状態から、基板やデバイス上へ塗布（スピコートやキャスト）し、溶媒乾燥を経て、分子自らの凝集・組織力により自己配列させる、いわゆる自己組織化技法を応用したものである。用いる π 共役系分子の自己集合性を保ったまま、有機溶媒に高濃度で溶かす手段として、一般的にはアルキル鎖により π 共役系分子を化学修飾する方法がある。

しかしながらこの方法においては、得られる分子組織構造が基となる π 共役系分子の凝集性（性質）に強く依存する。また、自己組織化を実現する方法が揮発性の有機溶媒を用いる塗布法（歩留まりの発生；環境対策面では最良ではない；複雑な形状の基板への対応困難）に限定されるなどの問題点がある。さらに、自己組織化させるタイミングに関しては、簡便かつ有用な方法は開発されていなかった。したがって、これらの問題を解決し、 π 共役系分子一般に適用できる分子設計および自己組織化技術の概念の創出が求められていた。

今回の研究成果

分子の自己組織化が最も効果的に発揮されているのは、自然界であり、DNA の二重らせんや生体二分子膜など、分子が自発的に組織化して特異な構造および機能を生み出している。生体二分子膜の人工模倣体でありながら我々の生活にも密接に関連している分子群として、界面活性剤（石鹸分子）が知られている。界面活性剤は、その分子骨格の典型として、アルコール、アミン、イオン性部位からなる親水部に、疎水的な長鎖アルキル基が連結しており、水と（非極性）有機溶媒の両溶媒へ溶解（親和）性を示す両親媒性分子となっている。これら両親媒性分子が水中で形成する自己組織化構造は、球状ミセル、棒状ミセル、多層二分子膜など、分子成分の親水-疎水のバランス、溶液条件（濃度、温度など）に依存して決定される。

我々は、この界面活性剤の示す溶媒親和性から生じる自己組織化の特性を、 π 共役系成分とアルキル鎖成分のみからなる分子（アルキル- π 共役系分子）に適応した。このアルキル- π 共役系分子は、一見完全に疎水性成分からなる分子として考えられるが、本質的には π 共役系分子はアルキル鎖とは混ざらない。この π 共役系とアルキル鎖の異なる疎水性からなる特異な両親媒性を自己組織化現象に応用し、所望する組織構造と機能を、意図するタイミングで制御できる新技法の開発を行った。

この一般化できる分子設計（アルキル- π 共役系分子）および自己組織化技術の概念を証明するために、 π 共役系成分にフラレーン (C_{60})、アルキル鎖成分に分岐のアルキル鎖を採用したアルキル- C_{60} 分子（図 1a）を用いた。ここで C_{60} とアルキル鎖は、一般の π 共役系分子と同様で一様には混

ざらない。さらに導入した分岐アルキル鎖は、柔軟性が高くかつ嵩高い構造であるため、隣接の C_{60} 間で生じる π - π 相互作用を効果的に阻害する。結果として分子の結晶性を低下させ、自己集合性が自身では生じない室温で液状の物質となる (図 1b)。このアルキル- C_{60} 分子に、自身の構成成分 (パーツ) である C_{60} (π 共役系パーツ) を添加した場合、 C_{60} 部位が層状化し、アルキル鎖の層で隔てられた多層シート構造を形成した (図 1c)。一方、アルキル鎖のパーツとしてアルカン溶媒 (ヘキサン、オクタン、デカンなど) を添加すると、 C_{60} 部位が凝集し、その周りをアルキル鎖が取り囲むナノメートルサイズの球状ミセルを形成した (図 1d)。さらに球状ミセルは棒状ミセルへ発達させることもでき、マイクロメートルサイズにネットワーク化したファイバー状ゲルを形成した (図 1e)。自己組織化の起こるタイミングと得られる構造体を、アルキル- π 共役系分子の一部のパーツを添加するのみで容易に制御できるこの現象は、異なるアルキル- C_{60} 分子や C_{60} 以外のアルキル- π 共役系分子でも確認しており、 π 共役系分子一般に適用できる自己組織化の新技法と言える。

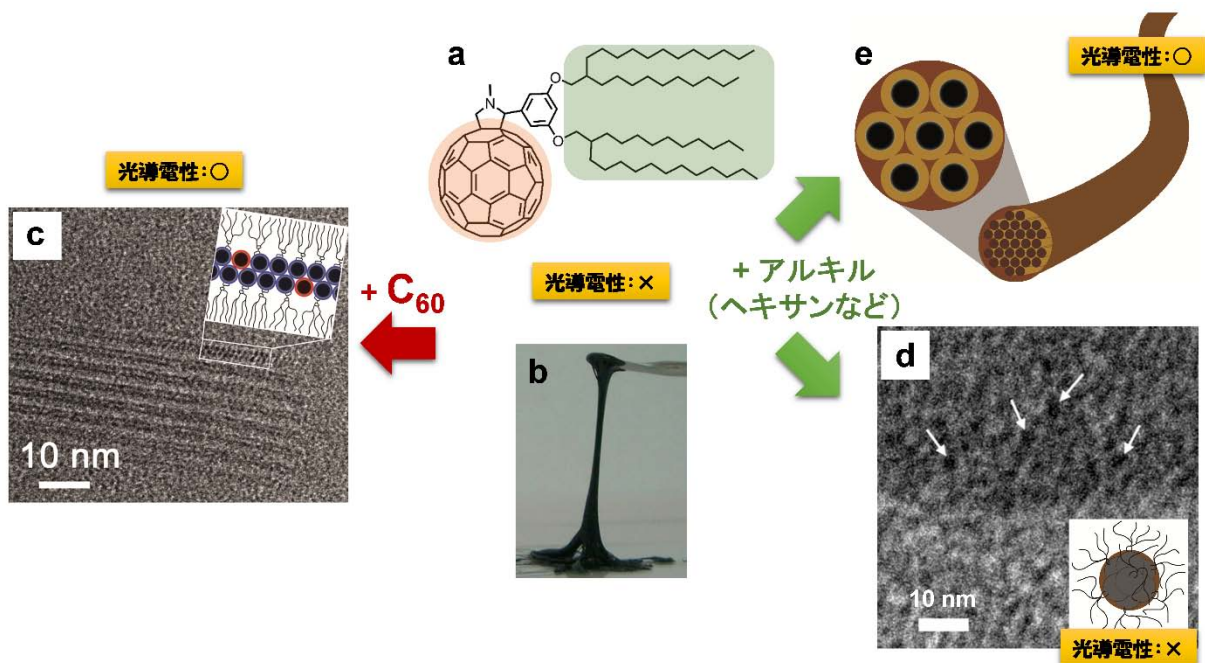


図 1. 液状のアルキル- π 共役系分子の自己組織化および光導電性制御の典型例. (a) 本研究で用いたアルキル- C_{60} 分子の化学構造. (b) アルキル- C_{60} 分子の写真 (無溶媒下、室温で液状). (c) C_{60} 添加後の多層シート構造の高分解能TEM像 (画像中の濃いスポットは配列した個々の C_{60} 部位に相当.) および模式図. (d) アルキル成分としてデカン溶媒を添加後のミセル構造の低温高分解能TEM像および模式図. (e) ヘキサン溶媒添加で得られるファイバー状構造の模式図 (棒状ミセルがヘキサゴナル状に組織化し、さらにバンドル化してファイバー・ゲル化. 黒塗り円部分: C_{60} ナノワイヤの断面に相当.).

さらに、この研究で得られた多層シート状およびファイバー状の構造体は、組織化された C_{60} (ナノワイヤ、ナノシート) に由来する優れた光導電性を示した。基となる分子群は常温“液体” (折り曲げても断裂、破断しない連続層) として仕立ててあるため、予め様々な形状の基材表面に直接塗布でき、構成分子パーツの添加を引き金 (スイッチとして) に、望みの組織構造と光導電性を同時

に制御できる。したがって本手法は、用途に合わせて構造体の選択が必要となる有機エレクトロニクスデバイスの作製など、新たな自己組織化技法として広く応用が期待できる。

今後の展開と波及効果

本研究で見出したアルキル- π 共役系分子の自身の構成パーツの添加による自己組織化技法は、従来の自己組織化によるデバイスプロセスとは異なる。従来は事前に自己組織化させた構造体をデバイスに組み込む方式、また現在主流のウェットプロセス塗布過程よりデバイス上で分子を自己組織化させる方式であり、今回開発された手法では意図するタイミングで意図する構造へ自在に自己組織化を制御できる点で優れている。基となる材料を「常温液体」としていることで、様々な素材、形状（例えば、非平面や複雑な3次元形状）の基板に直接塗って準備できるため、簡便性、環境面への配慮、歩留まりが生じないなど従来に比べ本技法の利点は多い。また、その後タイミングをみて分子パーツを添加することで、その場で自己組織化が可能となる。したがって、簡便かつ低コスト・省エネルギーなエレクトロニクスデバイスなどの作製法として普及していくことが期待される。

この新技法を可能にする分子設計戦略は、非常にシンプルなアルキル鎖と π 共役系分子の組合せからなる。何れも様々な種類・性質（アルキル鎖：長さ、分岐度、導入数； π 共役系分子：光吸収、発光、光導電性などの機能）があることから、目的に合わせてテーラーメイド的に材料を設計できる。分子内に導入した嵩高いアルキル鎖により機能活性部位である π 共役系ユニットは保護されており、光分解や酸化による材料性能の劣化（有機材料の弱点）が極力抑制できることも、有機エレクトロニクスデバイス（有機太陽電池や発光デバイスなど）の長寿命化に繋がる重要な利点となる。

備考

本研究の一部は、科学研究費補助金・新学術領域研究「柔らかな分子系」（領域代表：理化学研究所 田原 太平）の援助を受けて行われた。また、(独)物質・材料研究機構、大阪大学、(独)産業技術総合研究所、ポーランド・ワルシャワ工科大学、オランダ・アインドホーヘン工科大学、フランス・マックス-フォン-ラウエ-ポール-ランジュバン研究所、イギリス・ブリストル大学、キール大学およびドイツ・マックスプランク-コロイド界面研究所の計6カ国、9つの研究機関の研究者らとの国際共同研究の成果になります。

掲載論文

題目：Directed assembly of optoelectronically active alkyl – π -conjugated molecules by adding *n*-alkanes or π -conjugated species

著者：Martin J. Hollamby,* Maciej Karny, Paul H. H. Bomans, Nico A. J. M. Sommerdijk, Akinori Saeki, Shu Seki, Hiroyuki Minamikawa, Isabelle Grillo, Brain R. Pauw, Paul Brown, Julian Eastoe, Helmuth Möhwald, and Takashi Nakanishi*

掲載誌：英国科学雑誌「Nature Chemistry」 オンライン版 (DOI: 10.1038/nchem.1977) で日本時間平成26年6月23日2:00（現地時間22日18:00）に公開されます。

<用語解説>

1) 有機エレクトロニクス

有機半導体材料を基に太陽電池、有機 EL、電界効果トランジスタ (FET) などを作製するエレクトロニクス技術の総称。有機エレクトロニクス技術を用いることで、軽く、薄く、曲げられる、さらには低価格で大面積化可能なデバイスが作製できる。

2) π 共役系分子

隣接し整列した p 軌道に渡って π 電子が非局在化している分子群の総称。ベンゼンが最も一般的な例であり、球状のフラーレンも π 共役系化合物の代表とされている。二重結合が増えるにつれ、共役系は長波長の光子を吸収し、化合物は呈色する。また、 π 共役系分子の特徴としては、発光機能や有機半導性がある。

3) 自己組織化

DNA の二重らせん、タンパク質の高次構造や生体二分子膜などに見られる分子が自発的に組織化して特異な構造および機能を生み出す現象。界面活性剤 (石鹸分子) が、油や汚れを良く落とす現象も、石鹸分子の自己組織化現象から成っている。石鹸分子は、アルコール、アミン、イオン性部位からなる親水部に、疎水的な長鎖アルキル基が連結しており、水と (非極性) 有機溶媒の両溶媒へ溶解 (親和) 性を示す両親媒性分子となっている。したがって、水中では水に馴染まない疎水性のアルキル鎖が集合し、親水部は水と接するように構造化 (自己組織化) する。結果的に、石鹸分子は水中で球状ミセル、棒状ミセル、二分子膜などの構造を形成している。油汚れが石鹸で良く落とせるのは、油成分が水とは馴染まないアルキル鎖の集合した部分に取り込まれ、例えば球状ミセルとして水に良く溶け込むからである。有機エレクトロニクスの分野では、 π 共役系分子を素材にボトムアップ的に様々な機能システムを構築できる手法として、その有用性が期待されている。

4) フラーレン (C_{60})

1985 年にサッカーボール型炭素分子として発見された、60 個の sp^2 炭素からなる I_h 対称性 (切頂二十面体) の球面状分子。球面状に広がる π 共役骨格をもち、優れた電子受容能、半導体性を示すことから、有機薄膜太陽電池における電子輸送材料として有用とされている。

5) アルキル鎖

炭素と水素から構成される鎖状の有機分子の総称。直鎖状や分岐状のアルキル鎖が一般的。

6) 界面活性剤

一般的には、同一分子内に極性溶媒 (水など) に馴染む親水基と有機溶媒 (油) に馴染む疎水基 (親油基: 一般的にはアルキル鎖) の両方を持つ分子の総称で、両親媒性分子ともいう。代表的な物として石鹸分子のほか、生体内で見られるリン脂質がある。界面活性剤の自己組織化の典型として、水中で疎水基を内側に凝集してミセルや二分子膜を形成する。

但し、疎水性にも様々な性質があり、本研究では π 共役系分子 (π - π 相互作用を誘起) とアル

キル鎖の二種類の疎水性を使い分けており、ある種の両親媒性分子としている。

7) 常温液体

π 共役系分子は常温において固体であるが、柔軟性が高く、粘性の低い分岐アルキル鎖を結合することで、融点が室温以下、低粘性、不揮発性、秩序性のない等方性の液体材料として合成される。これまで当機構より、常温液体フラーレン、白色発光液体やフルカラー発光液体が開発されている。常温液体フラーレンに関して、

<http://www.nims.go.jp/news/press/2006/07/p200607250.html>

白色発光液体に関して、

<http://www.nims.go.jp/news/press/2012/05/p201205140.html>

フルカラー発光液体に関して、

<http://www.nims.go.jp/news/press/2013/06/p201306050.html>

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 (WPI-MANA)

独立研究者

中西 尚志 (なかにし たかし)

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail : NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

Tel : 029-860-4740 Fax : 029-859-2101

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

Tel : 029-859-2026 Fax : 029-859-2017