先端研究助成基金助成金(最先端·次世代研究開発支援プログラム) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	全有機分子サイリスタ・ソレノイドのデザインと実証
研究機関· 部局·職名	大阪大学・大学院工学研究科・教授
氏名	関 修平

1. 研究実施期間 平成23年2月10日~平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受け た額	利息等収入 額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	124,000,000	124,000,000		124,000,000	124,000,000	0	
間接経費	37,200,000	37,200,000		37,200,000	37,200,000	0	
合計	161,200,000	161,200,000	0	161,200,000	161,200,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

_						\ <u> </u>
費	間	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
	物品費	604,378	52,869,480	2,529,214	12,983,811	68,986,883
	旅費	0	2,637,610	3,748,660	3,729,567	10,115,837
	謝金・人件費等	0	18,799,083	16,081,046	4,216,038	39,096,167
	その他	0	1,359,854	1,757,341	2,683,918	5,801,113
直	接経費計	604,378	75,666,027	24,116,261	23,613,334	124,000,000
間]接経費計	0	12,522,770	10,926,025	13,751,205	37,200,000
台	計	604,378	88,188,797	35,042,286	37,364,539	161,200,000

4. 主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性 能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
高精度5軸モータ駆動試料ステーシ゛	日本電子(株製 SM-71480	1	4,242,000	4,242,000	H23. 5.24	大阪大学
超高真空走査型トンネル顕微鏡用制御システム	日本電子(株製 TM-51524	1	3,255,000	3,255,000	H23. 5.24	大阪大学
半導体特性評価システム	米国ケースレーインスプルメンフ社製 4200-SCS/F	1	3,192,840	3,192,840	H23. 6.14	大阪大学
リサイクル分取HPLC	日本分析工業業製 LC-9210NEXT他	1	4,696,650	4,696,650	H23. 6.16	大阪大学
デジタル・フォスファ・オシロスコーフ ゚	テクトロニクス製 TDS5054	1	714,000	714,000	H23. 6.14	大阪大学
電子スピン共鳴装置	日本電子構製 JES-FA200 ESR他	1	20,475,000	20,475,000	H23. 7.29	大阪大学
ESR用クライオスタット	英国オックスフォード・インストゥルメンツ製 ESR900-OS	1	1,998,150	1,998,150	H23.12.22	大阪大学
全自動製氷機	ホシサ [*] キ電機 FM−120K	1	561,750	561,750	H25. 9.13	大阪大学
デスクトップX線回折装置	㈱リガク製 MiniFlex600sd	1	4,872,000	4,872,000	H26. 2.24	大阪大学
デスクトップX線回析装置用送水装置	リガク社製 型番なし	1	588,000	588,000	H26. 3.27	大阪大学

5. 研究成果の概要

本研究において、平成23年度には、全有機サイリスタ・ソレノイドのデザインの完成に向けた共役電子構造を有する有機高分子・分子性導体について、さまざまな環境下で電荷輸送特性評価技術の確立を進めた。変調可能とした環境因子は、①温度、②用いる電磁波の周波数を変調することによる測定対象空間範囲の限定、③0.5 Gpalに達する圧力、④光励起下、発生するキャリアの挙動を弁別することを目的とした光励起波長、⑤さまざまな半導体-絶縁体界面環境、での5項目である。これらの手法は、温度を除けばいずれも電荷輸送特性の評価においてこれまで制御の難しかった因子であり、本年度開発した手法が、世界的に見ても唯一無二のシステムとして注目を集めている。補助期間終了後、これらの評価技術は引き続き本研究協力者をはじめとする国内外との研究者とともに、さまざまな材料の本質的伝導特性を明らかにするための強力なツールとして展開してゆきたいと考えている。

本研究によって得られた知見に基づく新たな展開としては、単一・少数分子で構成される電荷輸送材料の最適化に向けた分子構造、特に少数分子系の熱力学的の制御の重要性と、効率的な電荷輸送を実現するための分子設計が挙げられる。本研究の目標である非等方伝導特性に基づく素子を、室温下で実際に動作する素子へと展開するためにも、局所的な分子の熱運動を抑制し、かつ有効に利用する必要が強く指摘されている。

特に、圧力印可下の非接触定量測定法と、さまざまな界面における局所電荷輸送性非接触・非破壊計測システムは、単に唯一無二のシステムであるだけでなく、全有機サイリスタ・ソレノイドの候補材料として、ひずんだπ電子系を有する分子積層状態が、非等方電荷輸送性を示すことを、構造変調に関する圧力印可下X線構造解析システムとの協調により明らかとし(圧力印可計測システム)、また、これら分子性半導体材料の電荷輸送を阻害・決定する因子について、これらが実際に電荷輸送する「接触界面」における輸送特性のみを、初めて取り出し、非接触・非破壊・完全実験的定量分析することに成功した(界面電子輸送計測システム)。ヘテロ接合界面における局所電荷輸送特性の評価法としては、他に全く類を見ない計測手法であり、特に後者は全有機サイリスタの支配因子を決定する強力な知見を得るに至った。

課題番号 GR070

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	全有機分子サイリスタ・ソレノイドのデザインと実証				
(下段英語表記)	Design and characterization of molecular/macromolecular/supramolecular thyristors and solenoids				
研究機関・部局・	大阪大学・大学院工学研究科・教授				
職名 (下段英語表記)	Osaka University, Graduate School of Engineering, Professor				
氏名 (下段英語表記)	関 修平				
	Shu Seki				

研究成果の概要

(和文):

この研究では、有機電子材料として期待される物質を、世界で最も迅速に、非接触・非破壊で分析する技術を開発し、どのような有機分子を設計・合成し、どのように積み上げ、どのように曲げたり潰したりすれば、効果的な電子輸送が可能かどうかについて、速やかにデータを蓄積・解析するシステムの構築に成功した。分子を積み上げた軸に沿って電荷の流れやすさが異なる材料の発見、数万気圧で分子にひずみを与えた時の大きな伝導特性の向上、またこれまで誰もとらえることのできなかった素子の内部の界面における電荷の輸送を「触らず・壊さず」に測定する技術が確立されている。(268字)

(英文):

Non-contact non-destructive screening system of intrinsic charge carrier conductivity and mobility measurement systems have been establishes in the present study with extremely high throughput under a variety of environmental conditions such as ultra-high pressure, temperature, interfaces, leading to optimal designs of semiconductor organic molecules and their assemblies. The system has screened electrical conducting pathways in over 100 organic conductors in the present project period, accumulated as the knowledge databases of the materials. This is the unique technique to access the charge transport properties in bulk and at interfaces where we

have never provided any direct approaches.

1. 執行金額 161,200,000 円

(うち、直接経費 124,000,000 円、間接経費 37,200,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日~平成26年3月31日

3. 研究目的

近年、多くの有機・無機電子材料(Organic Photovoltaic Cells: OPC・Organic Field Effect Transistor: OFET Organic Light Emitting Diode: OLED)の提案が活発になされており、それら 無定形固体・結晶・超分子集合体など、さまざまな状態において電荷輸送特性の評価がなされてい る。既にアモルファスシリコン材料に匹敵する電荷移動度を示す有機材料の報告が何例かなされて おり、有機材料をベースとした上記素子の実用化も視野に入りつつあるが、対象となっている有機分 子はきわめて多様であると同時に、Try and Errors による特性評価が行われているのが現状である。 たとえば、半導体としてのもっとも基礎的な特性である支配的キャリア種(p型・n型)を考えてみても、 分子論的な HOMO・LUMO の準位を基礎とした議論の限界が指摘されている。分子積層の構造・様 式によって価電子・伝導バンドは大きく影響を受け、電荷キャリアの有効質量が大きく変化することか ら、従来 p 型と思われてきた有機半導体でも、分子構造・積層構造によっては、ある程度の電子移動 度が期待できることが明らかとなってきた。これは、発達した共役系を有する有機分子が、構造的に 高い自由度を有し、かつ制御可能な真性半導体となりうることを意味しており、<mark>①分子骨格の化学構</mark> <mark>造に依存した本質的な特性の理解、②分子積層構造と電子輸送特性の定量的な相関</mark>、の解明が強 く望まれている。一方で、数多くの発達共役を有する有機分子及びその集合体材料において、その 設計・合成の後、煩雑な精製・素子形成・評価法そのものなど、最適化プロセスを徹底的に詰めた評 価は極めてハードルが高く、既に現存している有機・無機材料の中でも、 "見逃されている"材料は 極めて多い。

「材料を作った後、すぐにその材料の潜在能力を知る」

ことができる手法の意義は大きく、研究代表者は多くの合成化学者・材料研究者が「これぞ」というアイデアに基づいて提案する材料を、「特段の前処理無しに」、「極めて迅速に」、「完全に実験的に」、「どんな材料でも」、その内部における電荷輸送性能(電荷移動度)を明らかにする手法である光分解時間分解マイクロ波吸収伝導度測定法(FP-TRMC 法)の開発を行ってきた。この過程で、今一度共役分子材料の積層構造の徹底的な探索・制御を行う必要性が示唆されたことから、「分子の積層構造・外部磁場によって、電子輸送特性を制御できる有機分子で構成された材料を探し出す」ことを本研究の主目的と設定した。

4. 研究計画・方法

本研究では、研究代表者が開発を進めている、①マイクロ波過渡吸収測定における位相変調検出法、②環境制御型マイクロ波過渡吸収測定と位相変調同時測定、を中心に、次に示すスケジュールで進行した。

平成22年度	平成23年度	平成24年度	平25年度
マイクロ波過渡吸収位相変	評価開始		
調検出法			
1 軸非等方分子積層構造の			
探索と伝導特性評価			
環境制御型位相変調同時	圧力制御評価開始		
測定法		界面制御評価開始	>
分子らせん集合体・らせん			
共役高分子の物性評価			

研究開始時に、すべての基礎となるマイクロ波位相変調検出システムの確立を先行して行った。平成23年よりこれを用いた評価を開始し、同時に環境制御型位相変調同時測定法について、平成23年終盤に、このうち圧力制御下の位相変調計測法による測定を可能とした。平成24年度には、磁場印可下・界面制御下測定法による評価を開始し、大阪大学を物性評価集中ラボとしたすべての物性データの集約を進めるに至った。

5. 研究成果 · 波及効果

電荷移動度の測定において、重要な指標となる材料の示す複素電気伝導度 σ と物質の複素誘電率 ε の間には、測定における周波数 ω の関数として、

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + i \frac{\sigma_{ij}}{\omega \varepsilon_{0}} \tag{1}$$

なる関係が成立し(δ は誘電率の実部)、複素誘電率の虚部は電気伝導率の実部に対応する。 したがって電磁波と物質中のキャリアの相互作用の結果引き起こされる誘電損失を正確に測定 することは、電磁波をプローブとして非接触で電気伝導率を測定することに、原理的には対応する はずである。

さて、具体的には高周波と物質の相互作用による誘電損失を高感度で計測する場合、高周波のエネルギーをため込み、相互作用回数を極端に大きくとった空洞共振器が用いられることが多い。本稿で紹介するマイクロ波伝導度測定法も、約10GHzを中心とした共振空洞を用いて測定を行っている。7

ここで空洞共振器そのものの Q 値(空洞共振器内に蓄えられたマイクロ波エネルギー:W / 単位時間当たりの空洞共振器内の損失)、空洞共振器内に試料を設置し、空洞共振器内の試料による損失とマイクロ波供給の導波管との結合による反射損失を含めた Q 値、並びに試料に一定量の電荷キャリアを注入した場合の損失による Q 値をそれぞれ、 Q_{U} , Q_{S} , Q_{C} とする。したがって、共振空洞の Q 値は、キャリア注入前後で、

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\rm LL}} + \frac{1}{Q_{\rm S}} \tag{2}$$

$$\frac{1}{Q'} = \frac{1}{Q_{\rm U}} + \frac{1}{Q_{\rm C}}$$
 (3)

の関係にある。測定試料の設置後のキャリア注入に伴うQ値の変化は十分に小さいので、

$$\frac{1}{Q'} \approx \frac{1}{Q} \tag{4}$$

と仮定できる場合が多い。さて空洞共振器に一定のマイクロ波 P_1 を供給し、試料を共振器内に設置して共振条件を満たすようにマイクロ波の周波数を $\omega = \omega_0 + \Delta \omega$ とする。このとき、空洞共振器とマイクロ波導波管との接合条件によって、反射されるマイクロ波の電力 P_R は、反射波の複素共役をとることにより、

$$P_{R} = \frac{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_{0}}\right)^{2} + \left(\frac{1}{Q_{U}} - \frac{1}{Q_{S}}\right)^{2}}{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_{0}}\right)^{2} + \left(\frac{1}{2Q}\right)^{2}}$$
(5)

のように表される。ここで、 Q_S には結合による反射損失を含むので、多くの場合、空洞共振器と導波管の結合を調整することにより、 $Q_U = Q_S$ の条件を満たすようにすることが可能で、この場合、 ω = ω_0 であれば空洞共振器からの反射マイクロ波電力を $P_R = 0$ とすることができる。同様に、試料に電荷キャリアを注入した場合の反射マイクロ波電力は、

$$P_{\rm R}' = \frac{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{Q_{\rm U}} - \frac{1}{Q_{\rm C}}\right)^2}{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \tag{6}$$

と表すことができる。いま、試料へキャリア注入に伴うマイクロ波電力の損失が、試料そのものに よる損失に比べて十分に小さい場合を考える。この時、

$$\frac{1}{Q_{\rm U}} - \frac{1}{Q_{\rm S}} \approx \frac{1}{Q_{\rm U}} - \frac{1}{Q_{\rm C}} \approx \Delta \left(\frac{1}{Q}\right) \tag{7}$$

が成立し、共振点付近で $Q_U = Q_S$ の時、 $\Delta(1/Q) = 0$ となるが、同時に(5)式によれば、

$$\frac{\partial P_{\rm R}}{\partial \left(\Delta \frac{1}{Q}\right)} \propto \Delta \left(\frac{1}{Q}\right) \tag{8}$$

であるため、反射電力を 0 とすると著しく電力損失の変調が小さく観測される。そのため、実際の測定においては、導波管と空洞共振器の接合を調整し、有意な P_R が存在する条件で測定を実施する。したがって、試料に一定濃度のキャリアが注入され、それに伴う空洞共振器からの反射マイクロ波電力(ΔP_R) は次式で与えられるはずである。

$$\Delta P_{\rm R} = P_{\rm R} - P_{\rm R}' = \frac{\frac{1}{Q_{\rm S}} - \frac{1}{Q_{\rm C}}}{4\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \left\{ \frac{1}{Q_{\rm S}} + \frac{1}{Q_{\rm C}} - \frac{2}{Q_{\rm U}} \right\}$$
(9)

ここで、

$$\frac{1}{Q_{\rm s}} - \frac{1}{Q_{\rm c}} = \Delta \Delta \left(\frac{1}{Q}\right) \tag{10}$$

とおけば、(7)式および(10)式より、

$$\Delta P_{\rm R} = \frac{\Delta \left(\frac{1}{Q}\right)}{2\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2Q}\right)^2} \Delta\Delta \left(\frac{1}{Q}\right) \tag{11}$$

が得られる。さて、空洞共振器中に一定の電気伝導性を示す物質が挿入された場合、その物質中の電子によるマイクロ波の電力損失が、空洞共振器のQ値並びに共振周波数に与える影響は次式で与えられている。1

$$\Delta\Delta \left(\frac{1}{Q}\right) - i\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} = F\left(\sigma_{\rm r} + i\sigma_{\rm i}\right) \tag{12}$$

さて、(11)及び(12)式を眺めれば、空洞共振器からの反射電力の変化量△P_R は空洞共振器内の 試料に生じたキャリアによる複素電気伝導度の実部に対応することが明らかで、同時に共振周波 数のシフト量は伝導度変化の虚部に一致する。このことから、空洞共振器からの反射マイクロ波 電力を精密に測定し、その比例係数 Kを実験的に求めることによって、(5)(11)(12)より、簡便な次 式の関係が得られる。

$$\Delta \sigma' = K \frac{\Delta P_{\rm R}}{P_{\rm p}} \tag{13}$$

(13)式は、本最先端次世代研究において開発したマイクロ波過渡吸収位相変調検出法の根幹をなす関係式であり、本研究を通じて、すべての計測環境下に用いられている。

A) 平成22~23年度にかけた研究成果

マイクロ波伝導度測定法は異方伝導特性評価強力なツールとなる。 Fig. 1 は位相変調型マイクロ波伝導度測定法により、共役低分子材料共結晶中の異方伝導特性評価結果について示したものである。² 軸異方性を強調する手法として共結

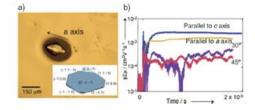


Figure 1. a) Photograph of a La@C82-Porphyrin co-crystal. b) Conductivity transients observed for a co-crystal. The blue and orange lines show transients observed along the direction parallel to the stacking axis (blue: c axis; orange: a axis) of the crystal. Violet and red lines are along the direction rotated 30°and 45°to the a axis. The transients were recorded under excitation with 1.5 × 10¹⁶ cm². (Angew. Chem. Int. Ed., 51, 1589, 2012)

晶かは有効であることが示され、高い伝導性を示す軸では、電子移動度 1 cm²V⁻¹s⁻¹ 程度、異方 伝導比~10 を達成できることが明らかとなった。異方伝導特性を対象としてこのほかに得られた代 表的な材料として、BODIPY 分子,³ BN-Fused Polycyclic Aromatics,⁴ methanofullerene 結 晶,⁵ Hexabenzocoronene Nanotube,⁶ CNT,⁷ 液晶分子系^{8,9,10,11} などを挙げておく。

異方伝導特性を示す材料の中で、特に高移動度と 1 軸内で構造的なポテンシャル変調の両立が可能な材料系についても大変興味深い伝導特性を示すことが明らかとなりつつある。すでに湾曲した π 分子である Sumanene はその積層構造に沿って高い電子移動度を示し、かつ非常に高い異方性を有していることが明らかとなっている。 12 これに加えてこれまで非等方的な積層が難しかった Corannulene 分子が、有機置換基の導入によりその積層構造と LUMO の最適化が同時に可能となった事を踏まえ、この結晶中での電子輸送特性の検討を行った。

Fig. 2 は CF_3 基で置換された corannulene 分子の結晶構造と、この中での過渡伝導特性を非積層型の corannulene 固体中を対象として比較したものである。 13 安定な積層構造を示さない Corannulene 分子をこのように規則配列することで、その積層軸に沿った強い異方伝導が発現し、かつ大きな位相変調成分を示すことから、 14 1軸内伝導異方性が発現し得ることが示された。

1次元軸内伝導特性の評価については、現在までにその対象を低分子積層構造だけでなく、共役高分子材料系についても拡張して行っており、その成果は上述の創

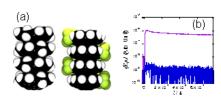


Figure 2. a) ORTEP representation of crystal structure of (CF₃)₂corannulene. b) Conductivity transients observed in polycrystalline film of (CF₃)2Col (violet) and in a Col solid film. Excitation was carried out at 355 nm, 2.1 x 10¹⁵ and 2.8 x 10¹⁵ photons cm², respectively. (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 11385, 2012)

設を参照されたい。特に高い電荷輸送性能を示す候補骨格として、Thienoisoindigo, ¹⁴ Dicyanofluorene, ¹⁵ Bithiazole-Benzothiadiazole ¹⁶などの指摘を行ったが、現在までにアモルフ

rスシリコン中の電荷移動度 (μ = 1~10 cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$)を凌駕する高分子共役骨格には至っていない。高分子骨格内電荷移動度は本研究の目標値には依然届かないものの、上述の fullerene 誘導体ではほぼ目的の輸送特性に近づきつつあるため、これらを組み合わせてナノ p/n 接合構造形成と整流特性評価へ向けた研究を進めている。 Fig. 3 はこの一例を示したもので、 17 p 型半導体である PFO 中の電荷輸送が律速であるものの、サイリスタ特性を示し得ることを報告した。

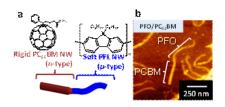


Figure 3. a) Schematic showing of p/n nano junction of poly(fluorene) (PFO, p) and fullerene (PCBM, n) units. b) AFM micrograph of produced p/n nanojunction structures. (Scientific Rep. 2, 600, 2012)

B) 平成24~現在に至る研究成果

位相変調マイクロ波伝導度測定法の展開を図るうえで、評価の迅速化は非常に重要な開発要素となる。このため、計測に要する時間と測定におけるダイナミックレンジの拡大を意図して、測定システムの高感度化を研究開始時より精力的に行ってきた。この結果得られた位相変調マイクロ

波伝導度測定法の展開例について述べる。

(1) 爆発物高感度検知システムとして

伝導特性評価におけるの高感度化の過程で、分室の最終的な伝導特性評価には大きく影響しないものの、光励起に伴う電荷キャリア注入効率が不純物の存在によって強く影響をうけ、伝導度測定信号そのものの減衰定数が大きく変化する材料系が存在することが明らかとなった。添加物効果としてこれを定量的に解析した結果、特に強い電子受容性を示す DNT・TNT といった爆発

性化学物質に対して超高感度検出が可能背ることが明らかとなり、 非接触測定であることの利点を生 かして、この実証を行った。¹⁸

Fig. 4 は共役高分子で構成された試験片を、DNT・TNTの希薄溶液に暴露した場合に観測される光過渡伝導度信号の時間依存性と強度を示したものである。このように、位相変調マイクロ波伝導度測

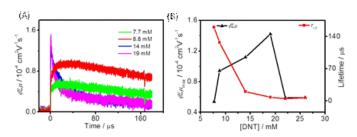


Figure 4. (A) FP-TRMC transients of **CPDT-BT** alone and in presence of increasing concentrations of DNT. (B) Peak value of the transient photoconductivity ($\phi\Sigma\mu_{\text{max}}$) and lifetime ($\tau_{\text{1/2}}$) as a function of concentration of DNT. (*J. Phys. Chem. B*, **116**, 10371, 2012).

定法の最適化・高感度化により、非接触物質検出システムへの応用が可能であることを明らかとした。

(2) さまざまな環境制御下の迅速・普遍的な伝導特性計測 システムとして

物質の状態・構造を変調させる ための環境制御因子として、本 研究では室温・常圧・大気下を再 迅速評価のためのプラットフォー ムとして主に用いてきたが、物質 の相構造や電荷移動のメカニズ ムの解明のためには熱力学的

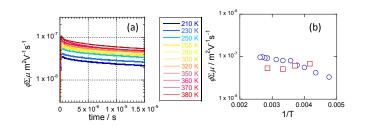


Figure 5. (a) Temperature dependence of conductivity transients observed upon excitation of 355 nm at 7.0×10^{15} photons cm⁻² in casted films of cyclodextrin-covered polyphenyleneethynylene. (b)

因子の制御が不可欠である。そこで本研究開始時より温度変調非接触伝導度測定システムの高度化を継続的に行ってきた。この結果の一例を Fig. 5 に示す。¹⁹ さまざまな共役電子系を有する分子軸が提案され、その単分子素子特性が報告されているが、室温で動作が可能な単分子素子の報告例はこれまでにない。多くの単分子素子構造中の電荷輸送がトンネル電子移動によって支配されており、安定な素子構造と高い電子輸送特性を実現するためには、分子の熱力学的な状態と電子輸送特性の相関を正確に把握する必要がある。従来の手法では、電極接合の影響が

きわめて大きいため、これを定量的に解析することは難しく、本研究において開発した温度変調下非接触伝導度測定法の適用を行った。Fig. 5 に示すように、共役骨格構造の違いを反映して、非常に小さな熱活性化エネルギーではあるが、直線状につながれた共役構造では Band 伝導が支配的である挙動を、ジグザグに配置した骨格構造では Hopping 伝導が支配的である挙動を観測し、このクロスオーバ温度は、骨格の周辺の化学構造による徹底的な固定化により、200 K 程度まで向上させることが可能であることが明らかとなった。特に後者での Hopping 伝導は室温下でほぼ Hopping 伝導の理論的乗電である 9 cm 2 V 1 s 1 に達し、高分子鎖の熱運動を抑制・有効利用するための設計指針が明らかとなった。

環境制御下における測定は通常の手法では決して 測定できない伝導特性を明らかにするポテンシャル を有している。本研究の目標である非等方伝導・外 場依存性の考慮すべき材料は、多くの場合、素子形 成を必要とする通常の time-of-flight 法, field-effect-transistor 法 , Space-charge limited-current 法などでは測定できない材料である ケースが散見される。Fig. 6 には代表例として、 Metal-Organic-Framework 中で重合された Poly(vinylcarbazole)鎖上の正孔に由来する伝導度 信号の観測例を示した。²⁰ 高分子骨格の構造は、こ

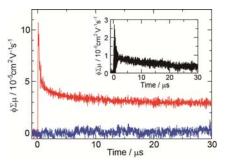


Figure 6. Transient conductivities observed for bulk PVCz (blue), MOF⊃PVCz (red), and PVCz isolated from MOF (inset). The transients were recorded under 355 nm laser pulse excitation at 4.6 × 10¹⁵ photons cm⁻². (*J. Am. Chem. Soc.*, 134, 8360, 2012).

のような Framework 中ではバルク固体中と大きく異なることが予測されてきたものの(界面高分子鎖構造の統計理論)、これまでその電子輸送特性との直接的な相関にまで踏み込んだ研究例はきわめて少なく、加えてこのような Framework 中に"埋め込まれた"孤立分子鎖の伝導特性を評価する方法は、本研究で開発した手法を置いて他に存在しない。ここに示した評価の結果、バルク固体中でランダムに配列した Carbazole 基に由来する長距離並進 Hopping 伝導特性はこれまで、 μ = 10^{-7} cm 2 V $^-$ 1s $^-$ 1程度であると報告されてきたのに対し、規則配列した構造下では μ = 10^{-3} cm 2 V $^-$ 1s $^-$ 1 に達し、高分子骨格の高次構造制御が電子輸送の向上にとってきわめて重要であることを指摘した。特に本研究の最終目標であるらせん共役伝導軸の実現に対して、骨格の熱運動の抑制と高い鎖内移動度の実現は互いに矛盾しないことを示唆し、このような系での電荷移動度の計測が重要な分子設計指針となることが明らかである。

同様に常温・常圧下では実現し得ない低分子積層構造に関する評価結果も重要な知見を与える。古くから有機導体を志向した材料として注目をされてきた tetrathiafulvalene(TTF)を中心とする有機錯体はその特異な積層構造と電子輸送特性の相関について非常に多くの研究例が報告されているが、その構造制御性については結晶学的な解析結果からの検討に多大な時間が割かれてきた。また電子輸送に有利とされる構造が実現されても、一般の伝導度測定法では界面構造等の因子の影響が大きく、これまで効果的な評価が行われてきていない。一例として上述のFramework 中でのみ実現できる TTF 分子の積層構造に沿った電子輸送特性の測定は困難を極

め、本研究によって初めてその評価が可能となった21。

潜在的な伝導特性を示すらせん軸の形成に関 しては、伝導性共役有機分子軸に沿って観測され た最大移動度が約 μ = 10 cm²V⁻¹s⁻¹ 程度であるこ とを踏まえて、対象材料を安価な金属を含む錯体 材料系に拡張して検討を行っている。Fig. 7 には 古くから半導体性を示す化学結合軸として指摘さ れている-Fe-S-・-Mn-S-孤立軸に沿った異方伝導 特性評価の結果を示した。²² 電荷移動度は μ = 10⁻¹ cm²V⁻¹s⁻¹ 程度と比較的良好であったものの 完全な1次元バンド構造を形成するには至ってい ない。MOFに代表される多孔質材料は、非常に高 い分子吸着能を示すために、厳密な環境制御下 での計測が不可欠であり、従来は電子物性に関す る定量分析が極めて困難であった。このような材 料系に対しても、本手法は伝導特性の定量評価 法として適用可能であり、さまざまな新しい材料の 提案に行かされている。^{23,24,25,26}

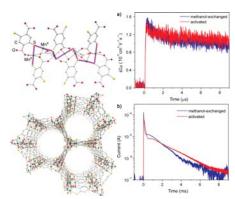


Figure 7. (a) Conductivity transients observed by FP-TRMC upon excitation at 355 nm with 1.4 \times 10 16 cm $^{-2}$ photons per pulse for methanol-exchanged Mn₂(DSBDC) and activated Mn₂(DSBDC). (b) Photocurrent transients observed by TOF upon excitation at 355 nm with 1.9 \times 10 14 cm $^{-2}$ photons per pulse for methanol-exchanged Mn₂(DSBDC) and activated Mn₂(DSBDC). The transients were observed with a terminate resistance of 10 kΩ under applied bias at 3 \times 10 4 Vcm $^{-1}$ (*J. Am. Chem. Soc.,* 134, 8360, 2012).

「分子の積層構造と電荷輸送の相関」へのより直接的なアプローチとして、温度・雰囲気制御に加えて圧力印可下非接触伝導特性解析手法について述べる。外部刺激として物質に高圧を印可

しつつ、非接触測定であることの特色を最大限に生かし、接触における圧力依存を完全に無視できるシステムの構築を行ってきた。Fig. 8には、運用を開始した高圧印可下時間分解マイクロ波伝導度(HP-TRMC)測定システムとそれを用いたP3HT薄膜中の過渡伝導特性の測定結果を示した。高圧印可下における固体高分子構造の決定は、本研究により開始したSPring-8 BL-10XUでの高圧下構造解析グループとの共同研究により行い、圧力印可にともなう構造変調についての定量的解析を同時に

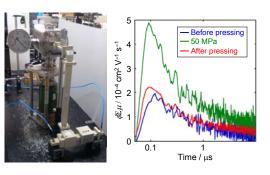


Figure 8. (a) Ultra-high pressure microwave resonant cavity system. (b) Conductivity transients observed in a poly(3-hexylthiophene) thin film under ultra high pressure.

進めている。一例を示すと、0.2 GPa 印可時における代表的な共役高分子鎖である P3HT の共役面間距離の短縮は 1%未満であるにもかかわらず、HP-TRMC 測定では最大 100%以上の伝導度の向上を認めた。圧力印可に伴う高分子骨格の高次構造、特に骨格弾性率の向上と持続長の延長を明確に支持する結果が得られており、従来の Flory-Huggins 理論をもとにした共役骨格設計の重要性を強く示唆する結果が得られている。

特異環境における電荷輸送特性評価への展開として、界面での電荷輸送メカニズムの解明に

も取り組んでいる。Fig. 9 は、この反射電力変化を正確に測定するための立体回路、並びに増幅・検出システムのブロック図を示したものである。装置は基本的に、マイクロ波反射電力の直接増幅部を除いて、ほぼすべて導波管を用いた立体回路で構成されている。ターゲットとする絶縁体・半導体界面については、先に述べたようにMIS型素子を作成し、これを空洞共振器内

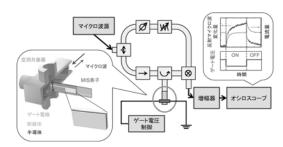


Figure 9. Conceptual illustration of field-induced time-resolved microwave conductivity (FI-TRMC) technique...

に適切な方向・位置で導入することによって実験を行う。この際、金属電極のような自由電子を多く持つ材料(導体)の存在により、絶縁体・半導体界面に対してマイクロ波の遮蔽が起こる懸念がある。しかし、十分に薄い(数 10 nm)電極を用いれば問題が起こらないことが、表皮効果の式によって定量的に導かれる。 さて、用いるマイクロ波としてはおよそ 9.0 GHz の周波数を持つ X 帯を適用し、MIS 素子の電極間にパルス電圧(10 Hz)を印加することで電荷キャリアの注入を行う。電荷キャリアが絶縁体・半導体界面に注入されていく過程は、電流量としてオシロスコープでモニタリングすることが可能である。観測された電流量を時間で積分することによって電荷キャリア数の推移を求めることができ、これにより定常状態となった際までの電荷キャリア数変化(ΔN)を計算することが可能である。

観測されたマイクロ波反射電力は、(13)式で述べた関係式により、電気伝導度変化の実部に変換される。一方、電気伝導度変化の実部はその定義から素電荷量 e、電荷キャリア移動度 μ 、キャリア密度変化 Δn を用いて(14)式のように表される。

$$\Delta \sigma' = e\mu \Delta n \tag{14}$$

したがって、キャリア密度変化 Δn をキャリア数変化 ΔN に変換した際、(13)(14)式より以下の関係式(15)が導かれ、この比例定数 A をあらかじめ実験的に求めることで、観測された ΔP_R より移動度 μ を導出することが可能である。

$$\Delta P_{\rm R} = A(\Delta N \mu) \tag{15}$$

(15)式における A を求めるため、既に電気伝導率の知られている材料として、金(σ = 4.52 × 10^5 S cm $^{-1}$)、マンガン(σ = 6.94 × 10^3 S cm $^{-1}$)、p-ドープシリコン(σ = 10 S cm $^{-1}$)を標準試料として選択し $^{15)}$ 、6.で述べるペンタセン MIS 素子と同様の素子を作成した。膜厚の異なるこれらの材料薄膜を、空洞共振器内にそれぞれ導入した際の反射マイクロ波強度 ΔP_R を記録した。一方、 $\Delta N\mu$ に関しては、まず(15)式を物質の密度 d と質量変化 Δm とを用いて(16)式のように変形した後、上記 3 種類の材料についてそれぞれ、既知の値である e, d, σ 、さらに膜厚の値から Δm を代入することで求めた。

$$\frac{\Delta m \, \sigma'}{de} = \Delta N \mu \tag{16}$$

得られた ΔP_R と $\Delta N\mu$ の Log-Log プロットが**図4**である。フィッティングを行うと、2種類の直線を描くことができる。伝導度の小さい領域では、この直線の傾きは1であり、すなわち ΔP_R が $\Delta N\mu$ に比例することを意味する。これは、 ΔP_R の値が小さく、Q 値の変化も小さいことを反映した結果であり、理論と良い一致を見せる。 ΔP_R のには、式(17)のような相関式が得られた。

$$\Delta P_{\rm R} = 2.4 \times 10^{-23} \left(\Delta N \mu \right) \tag{17}$$

一方、伝導度の大きい領域では、この直線の傾きは1とならなかった。これについての物理的解釈ついては発表論文により詳細な議論を行ったので紹介されたい。²⁸ この領域において有効な相関式として(18)が得られている。

$$\Delta P_{\rm R} = 1.0 \times 10^{-14} \left(N \mu \right)^{1/2} \tag{18}$$

今回は、半導体-絶縁体界面における電荷輸送をターゲットとしているため、伝導度の小さな式 (18)の領域における測定となるため、こちらを以後用いることとした。

これらの準備により、本研究では環境制御下伝導特 性評価法の一環として、有機半導体-絶縁体界面にお ける新しい非接触伝導特性評価法: field-induced time-resolved microwave conductivity (FI-TRMC) 法 の 開発を行った。Metal-Insulator-Semiconductor (MIS)型の簡便な素子を作成し、電極間にゲート電圧 を印加する FET 素子と同様の仕組みにより電荷キャリ アを生成させる。生じた電荷キャリアの輸送評価に関し ては、上記2種の測定法と同様、空洞共振器とマイクロ 波を用いた方法によりプローブを行う。したがって、 FI-TRMC 法では、『絶縁体・半導体界面における電荷 キャリアの局所輸送をとらえる唯一の方法』であると同 時に、上記2種の測定では不可能であった『正電荷・負 電荷のいずれかを選択的に発生させ、完全実験的な定 量分析と同時に、その移動度を評価する』ことが可能で あるという今までにはない特徴を有している。従来まで、 電極として Au、絶縁体として SiOっとポリメタクリル酸メ チル (PMMA) を用い、真空熱蒸着によりペンタセンを 成膜することにより Metal-Semiconductor-Insulator (MIS) デバイスを作製し測定試料とした。FI-TRMC 測

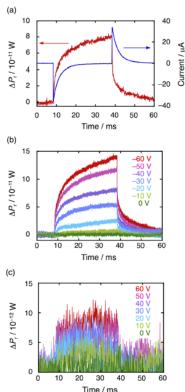


Figure 10. (a) Kinetic traces of FI-TRMC signal (red) and current flow (blue) detected in the pentacene/PMMA MIS device. A gate bias voltage of –40 V was applied from 9 to 39 ms. (b) Gate bias effect on FI-TRMC signals for holes. (c) Gate bias effect on FI-TRMC signals for electrons. (Sci. Rep., 3, 3182, 2013).

定では、この MIS デバイスを X バンドマイクロ波空洞共振器内に挿入し、ゲート電極にパルス電圧 Vg を印加したとき、界面蓄積キャリアの局所運動に伴うマイクロ波吸収を、空洞共振器からのマイクロ波反射電力の変化量 ΔP_r として定量した。ペンタセン MIS デバイスの FI-TRMC 測定結果を Fig. 10 に示す。ゲート電圧 Vg の印加により有機-絶縁体界面にホールまたは電子が蓄積され、これに応じてマイクロ波反射電力の変化量 ΔP_r と Vg に良い相関がみられた。さらに、デバイスに流れる電流値から蓄積電荷キャリア数 N を求めることが可能であり、。これはペンタセン MIS デバイスの半導体-絶縁体界面におけるホールまたは電子移動度を完全実験的に見積ることが可能であることを示唆している。

J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., 18, 441 (1946).

² S. Sato, H. Nikawa, S. Seki, L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, and T. Akasaka; A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C82 and a Nickel Porphyrin with High Electron Mobility; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(7), 1589 –1591 (2012).

³ Y. Hayashi, N. Obata, M. Tamaru, S. Yamaguchi, Y. Matsuo, A. Saeki, S. Seki, Y. Kureishi, S. Saito, S. Yamaguchi, and H. Shinokubo; Facile Synthesis of Biphenyl-Fused BODIPY and Its Property; *Org. Lett.*, 14 (2012) 866-869.

⁴ T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, and M. Nakamura; Synthesis of BN-Fused Polycyclic Aromatics via Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation; *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 18614–18617.

⁵ J. H. Choi, T. Honda, S. Seki, and S. Fukuzumi; Relationship between crystal packing and high electron mobility in the single crystal of thienyl-substituted methanofullerene; *Chem. Commun.*, 47 (2011) 11213-11215.

⁶ A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki; Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales; *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 2549–2554.

⁷ T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, S. Seki, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori; Carbon Nanotube Wiring of Donor-Acceptor Nanograins by Self-Assembly and Efficient Charge Transport; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 4615-4619.

8 T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, and T. Aida; Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed pi-Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers; J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 6537-6540.

⁹ Q. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, and T. Aida; Propeller-Shaped Fused Oligothiophenes: A Remarkable Effect of the Topology of Sulfur Atoms on Columnar Stacking; J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 18268-18271.

B. Dong, T. Sakurai, Y. Bando, S. Seki, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, and H. Maeda; Ion-Based Materials Derived from Positively and Negatively Charged Chloride Complexes of π-Conjugated Molecules; J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 14797-14805.

B. Dong, T. Sakurai, Y. Honsho, S. Seki, and H. Maeda; Cation Modules as Building Blocks Forming Supramolecular Assemblies with Planar Receptor—Anion Complexes; J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 1284-1287.

S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, and H. Sakurai; Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85 (2012) 450-467.

B. M. Schmidt, S. Seki, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, and D. Lentz; Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11385-11388.

Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamotoa, and S. Seki; Thienoisoindigo-based low-band gap polymers for organic electronic devices; *Polym. Chem.*, 4 (2013) 484-494.

¹⁵ C. Vijayakumar, A. Saeki, and S. Seki; Optoelectronic Properties of Dicyanofluorene-Based n-Type Polymers; *Chem. Asian J.*, 7 (2012) 1845-1852.

B. Balan, C. Vijayakumar, A. Saeki, Y. Koizumi, and S. Seki; p/n Switching of Ambipolar Bithiazole-Benzothiadiazole-Based Polymers in Photovoltaic Cells; *Macromolecules*, 45 (2012) 2709-2719.

Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki; Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics; *Sci. Rep.*, 2 (2012) 600.

B. Balan, C. Vijayakumar, M. Tsuji, A. Saeki, and S. Seki; Detection and Distinction of DNT and TNT with a Fluorescent Conjugated Polymer Using the Microwave Conductivity Technique; J. Phys. Chem. B, 116 (2012) 10371-10378.

J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, and Y. Tsuji; Design principle for increasing charge mobility of π-conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals; *Nature Commun.*, 4 (2013) 1691.

- T. Uemura, N. Uchida, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, M. Tsujimoto, S. Isoda, and S. Kitagawa; Highly Photoconducting pi-Stacked Polymer Accommodated in Coordination Nanochannels; *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 8360-8363.
- ²¹ T. C. Narayan, T. Miyakai, S. Seki, and M. Dincă; High Charge Mobility in a Tetrathiafulvalene-Based Microporous Metal-Organic Framework; J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 12932-12935.
- L. Sun, T. Miyakai, S. Seki, and M. Dincă; Mn₂(2,5-disulfhydrylbenzene-1,4-dicarboxylate): A Microporous Metal−Organic Framework with Infinite (−Mn−S−)_∞ Chains and High Intrinsic Charge Mobility; *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 8185−8188.
- J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, and D. Jiang; Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds; *Nature Commun.*, 4 (2013) 2736.
- X. Ding, X. Feng, A. Saeki, S. Seki, A. Nagai, and D. Jiang; Conducting metallophthalocyanine 2D covalent organic frameworks: the role of central metals in controlling π-electronic functions; *Chem. Commun.*, 48 (2012) 8952-8954.
- ²⁵ X. Feng, L. Chen, Y. Honsho, O. Saengsawang, L. Liu, L. Wang, A. Saeki, S. Irle, S. Seki, Y. Dong, and D. Jiang; An Ambipolar Conducting Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering; *Adv. Mater.*, 24 (2012) 3026-3031.
- ²⁶ X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, and D. Jiang; High-Rate Charge-Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron to Ambipolar Conduction; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 2618-2622.
- ²⁷ Electrical Resistivity of Pure Materials. In *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS*, 81st, Lied, David R. CRC, 2000–2001. Section 12.
- ²⁸ Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, and S. Seki; Evaluation of Intrinsic Charge Carrier Transport at Insulator-Semiconductor Interfaces Probed by a Non-Contact Microwave-Based Technique; *Sci. Rep.*, 3 (2013) 3182.

6. 研究発表等

雑誌論文 (掲載済みー査読有り) 計 105 件

計 114 件

- L. Tong, S. Kushida, J. Kuwabara, T. Kanbara, N. Ishii, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, S. Furumi, and Yohei Yamamoto, Tetramethylbithiophene in π-conjugated alternating copolymers as an effective structural component for the formation of spherical assemblies, *Polym. Chem.*, 5(11), 3583-3587 (2014).
- 2) A. Saeki, M. Tsuji, S. Yoshikawa, A. Gopala, and <u>S. Seki</u>, Boosting photovoltaic performance of benzobisthiazole based copolymer: a device approach using a zinc oxide electron transport layer, *J. Mater. Chem. A*, 2(17), 6075-6080 (2014).
- 3) M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, and <u>S. Seki</u>, Fabrication of enzyme-degradable and size-controlled protein nanowires using single particle nano-fabrication technique, *Nature commun.*, 5, 3718 (2014).
- 4) Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, S. Yamamoto, H. Ohkita and Y. Aso, Electron-donor function of methanofullerenes in donor–acceptor bulk heterojunction systems, *Chem. Commun.*, 50 (31), 4123-4125 (2014).
- H. Masai, J. Terao, <u>S. Seki</u>, S. Nakashima, M. Kiguchi, K. Okoshi, T. Fujihara, and Y. Tsuji, Synthesis of One-Dimensional Metal-Containing Insulated Molecular Wire with Versatile Properties Directed toward Molecular Electronics Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (5), 1742-1745 (2014).
- 6) J. Terao, K. Homma, Y. Konoshima, R. Imoto, H. Masai, W. Matsuda, <u>S. Seki</u>, T. Fujihara, and Y. Tsuji, Synthesis of functionalized insulated molecular wires by polymerization of an insulated π-conjugated monomer, *Chem. Commun.*, 50 (6), 658-660 (2014).
- 7) S. Kuwabata, H. Minamimoto, K. Inoue, A. Imanishi, K. Hosoya, H. Uyama, T. Torimoto, T. Tsuda, and <u>S. Seki</u>, Three-dimensional micro/nano-scale structure fabricated by combination of non-volatile polymerizable RTIL and FIB irradiation, *Sci. Rep.*, 4, 3722 (2014).
- 8) M. Tsuji, A. Saeki, Y. Koizumi, N. Matsuyama, C. Vijayakumar and <u>S. Seki</u>, Benzobisthiazole as Weak Donor for Improved Photovoltaic Performance: Microwave Conductivity Technique Assisted Molecular Engineering, *Adv. Funct. Mater.*, 24 (1), 28-36 (2014).
- 9) M. Ide, Y. Koizumi, A. Saeki, Y. Izumiya, H. Ohkita, S. Ito, and <u>S. Seki</u>, Near-Infrared Absorbing Thienoisoindigo-Based Copolymers for Organic Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, 117 (51), 26859-26870 (2013).
- 10) Q. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, Propeller-Shaped Fused Oligothiophenes: A Remarkable Effect of the Topology of Sulfur Atoms on Columnar Stacking, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (49), 18268-18271 (2013).
- 11) J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, <u>S. Seki</u>, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, and D. Jiang, Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds, *Nature Commun.*, 4, 2736 (2013).
- 12) Y. Honsho, T. Miyakai, T. Sakurai, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Evaluation of Intrinsic Charge Carrier Transport at Insulator-Semiconductor Interfaces Probed by a Non-Contact Microwave-Based Technique, *Sci. Rep.*, 3, 3182 (2013).
- 13) A. Fukazawa, D. Kishi, Y. Tanaka, <u>S. Seki</u>, and S. Yamaguchi, Diarylated Bi(thieno[2,3-c]thiophene)s: A Ring-Fusing Strategy for Controlling the Molecular Alignment of Oligoarenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (46), 12091-12095 (2013).
- 14) K. Akaike, H. Enozawa, T. Kajitani, M. Koizumi, A. Kosaka, D. Hashizume, Y. Koizumi, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and T. Fukushima, Tetrathiafulvalene Hybridized with Indacenetetraone as Visible-light-harvesting Electron Acceptor Applicable to

- Bulk-heterojunction Organic Photovoltaics, Chem. Lett., 42 (11), 1417-1419 (2013).
- 15) H. Shigemitsu, I. Hisaki, E. Kometani, D. Yasumiya, Y. Sakamoto, K. Osaka, T. S. Thakur, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, F. Kimura, T. Kimura, N. Tohnai, and M. Miyata, Crystalline Supramolecular Nanofibers Based on Dehydrobenzoannulene Derivatives, *Chem. Eur. J.*, 19 (45), 15366-15377 (2013).
- 16) Y. Inada, T. Amaya, Y. Shimizu, A. Saeki, T. Otsuka, R. Tsuji, <u>S. Seki</u>, and T. Hirao, Nitrogen-doped Graphitic Carbon Synthesized by Laser Annealing of Sumanenemonoone Imine as a Bowl-shaped π-Conjugated Molecule, *Chem. Asian J.*, 8 (11), 2569-2574 (2013).
- 17) E. Kayahara, T. Iwamoto, H. Takaya, T. Suzuki, M. Fujitsuka, T. Majima, N. Yasuda, N. Matsuyama, S. Seki, and S. Yamago, Synthesis and physical properties of a ball-like three-dimensional π-conjugated molecule, *Nature Commun.*, 4, 2694 (2013).
- 18) B. Dong, T. Sakurai, Y. Bando, <u>S. Seki</u>, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, and H. Maeda, Ion-Based Materials Derived from Positively and Negatively Charged Chloride Complexes of π-Conjugated Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (39), 14797-14805 (2013).
- 19) Y. Bando, T. Sakurai, S. Seki, H. Maeda, Corannulene-Fused Anion-Responsive π-Conjugated Molecules that Form Self-Assemblies with Unique Electronic Properties, Chem. Asian J., 8(9), 2088-2095 (2013).
- 20) H. Maeda, R. Akuta, Y. Bando, K. Takaishi, M. Uchiyama, A. Muranaka, N. Tohnai, <u>S. Seki</u>, Formation and Geometrical Control of Polygon-Like Metal-Coordination Assemblies, *Chem. Eur. J.*, 19(35), 11676-11685 (2013).
- 21) K. Tahara, Y. Yamamoto, D. E. Gross, H. Kozuma, Y. Arikuma, K. Ohta, Y. Koizumi, Y. Gao, Y. Shimizu, S. Seki, K. Kamada, J. S. Moore, and Y. Tobe, Syntheses and Properties of Graphyne Fragments: Trigonally Expanded Dehydrobenzo[12]annulenes, *Chem. Eur. J.*, 19(34), 11251-11260 (2013).
- 22) S. Ota, S. Minami, K. Hirano, T. Satoh, Y. Ie, <u>S. Seki</u>, Y. Aso, and M. Miura, Synthesis and properties of a benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene core π -system that bears alkyl, alkylthio and alkoxy groups at 3,7-positions, *RSC Adv.*, 3(30), 12356-12365 (2013).
- 23) M. Ide, Y. Koizumi, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Ambipolar Low-bandgap Copolymers Consisting of Dithienoketopyrrole for All-Polymer Solar Cells, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 26(2), 217-221 (2013).
- 24) S. Suwa, Y. Maeyoshi, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Fullerene Nanowires Produced by Single Particle Nanofabrication Technique and Their Photovoltaic Application, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 26(2), 193-197 (2013).
- 25) Y. Terashima, T. Sakurai, Y. Bando, <u>S. Seki</u>, and H. Maeda, Assembled Structures of Anion-Responsive π□Systems Tunable by Alkyl/Perfluoroalkyl Segments in Peripheral Side Chains, *Chem. Mater.*, 25(13), 2656-2662 (2013).
- 26) H. Maeda, K. Chigusa, T. Sakurai, K. Ohta, S. Uemura, and <u>S. Seki</u>, Ion-Pair-Based Assemblies Comprising Pyrrole–Pyrazole Hybrids, *Chem. Eur. J.*, 19(28), 9224-9233 (2013).
- 27) H. Shigemitsu, I. Hisaki, H. Senga, D. Yasumiya, T. S. Thakur, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, N. Tohnai, and M. Miyata, Structural Transformation between Supramolecular Nanofibers with Drastic Change of Conductivity by Heat and Ultrasound, *Chem. Asian J.*, 8(7), 1372-1376 (2013).
- 28) S. S. Babu, M. J. Hollamby, J. Aimi, H. Ozawa, A. Saeki, S. Seki, K. Kobayashi, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, H. Mohwald, and T. Nakanishi, Nonvolatile liquid anthracenes for facile full-colour luminescence tuning at single blue-light excitation, *Nature Commun.*, 4: 1969 (2013).
- 29) X. Lin, M. Hirono, T. Seki, H. Kurata, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Ohba, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, S. Yagai, Covalent Modular Approach for Dimension-Controlled Self-Organization of Perylene Bisimide Dyes, *Chem. Eur. J.*, 19(21), 6561-6565 (2013).
- 30) L. Sun, T. Miyakai, <u>S. Seki</u>, and M. Dincă,

- $Mn_2(2,5-disulfhydrylbenzene-1,4-dicarboxylate)$: A Microporous Metal-Organic Framework with Infinite $(-Mn-S-)_{\infty}$ Chains and High Intrinsic Charge Mobility, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (22), 8185–8188 (2013).
- 31) T. Okubo, H. Anma, N. Tanaka, K. Himoto, <u>S. Seki</u>, A. Saeki, M. Maekawa, and T. Kuroda-Sowa, Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand., *Chem. Commun.*, 49(39), 4316-4318 (2013).
- 32) T. Suzuki, T. Okamoto, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, H. Sato, and Y. Matsuo, Formation of Photoconductive Nanowires of Tetracene Derivative in Composite Thin Film, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(6), 1937-1942 (2013).
- 33) J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, T. Fujiwara, <u>S. Seki</u>, and Y. Tsuji, Design principle for increasing charge mobility of π-conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals, *Nature Commun.*, 4, 1691 (2013).
- 34) B. Balan, C. Vijayakumar, A. Saeki, Y. Koizumi, M. Tsuji and <u>S. Seki</u>, Optical and electrical properties of dithienothiophene based conjugated polymers: medium donor *vs.* weak, medium, and strong acceptors, *Polym. Chem.*, 4(7), 2293-2303 (2013).
- 35) A. Asano, Y. Maeyoshi, S. Watanabe, A. Saeki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, H. Nanto, S. Tsukuda, S. Tanaka, <u>S. Seki</u>, Sugar nanowires based on cyclodextrin on quartz crystal microbalance for gas sensing with ultra-high sensitivity, *Radiat. Phys. Chem.*, 84, 196-199 (2013).
- 36) S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Idesaki, A. Asano, <u>S. Seki</u>, S. Tanaka, Poly(vinylphenol) nanowires including Au nanoparticles formed by single particle nanofabrication technique, *Radiat. Phys. Chem.*, 84, 39-41 (2013).
- 37) H. Wang, T. Fukumatsu, Y. Liu, W. Hu, <u>S. Seki</u>, and X. Zhan, A D-A-D swivel-cruciform oligothiophene based on 5,5'-bibenzothiadiazole, *J. Mater. Chem. C*, 1(3), 414-417 (2013).
- 38) J. Takaichi, K. Ohkubo, H. Sugimoto, M. Nakano, D. Usa, H. Maekawa, N. Fujieda, N. Nishiwaki, <u>S. Seki</u>, S. Fukuzumia, and S. Itoh, Copper complexes of the non-innocent β-diketiminate ligand containing phenol groups, *Dalton Tran.*, 42(7), 2438-2444 (2013).
- 39) Y. Matano, H. Ohkubo, Y. Honsho, A. Saito, <u>S. Seki</u>, and H. Imahori, Synthesis and Charge-Carrier Transport Properties of Poly(phosphole *P*-alkanesulfonylimide)s, *Org. Lett.*, 15(4), 932-935 (2013).
- 40) Y. Koizumi, M. Ide, A. Saeki, C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kawamotoa, and <u>S. Seki</u>, Thienoisoindigo-based low-band gap polymers for organic electronic devices, *Polym. Chem.*, 4(3), 484-494 (2013).
- 41) B. Dong, T. Sakurai, Y. Honsho, <u>S. Seki</u>, and H. Maeda, Cation Modules as Building Blocks Forming Supramolecular Assemblies with Planar Receptor–Anion Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(4), 1284-1287 (2013).
- 42) T. Adachi, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and Y. Yamamoto, Spherical Assemblies from π-Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(2), 870-876 (2013).
- 43) M.-C. Yeh, Y.-L. Su, M.-C. Tzeng, C. W. Ong, T. Kajitani, H. Enozawa, M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and T. Fukushima, Amphiphilic Design of a Discotic Liquid-Crystalline Molecule for Dipole Manipulation: Hierarchical Columnar Assemblies with a 2D Superlattice Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52(3), 1031-1034 (2013).
- 44) Y. Matsuo, H. Oyama, I. Soga, T. Okamoto, H. Tanaka, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and E. Nakamura, 1-Aryl-4-Silylmethyl[60]fullerenes: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance, *Chem. Asian J.*, 8(1), 121-128 (2013).
- 45) Y. Yasutani, A. Saeki, T. Fukumatsu, Y. Koizumi, and <u>S. Seki</u>, Unprecedented High Local Charge-carrier Mobility in P3HT Revealed by Direct and Alternating Current Methods, *Chem. Lett.*, 42(1), 19-21 (2013).
- 46) Y. Honsho, A. Saeki, and S. Seki, Effects of Molecular Structure on Intramolecular

- Charge Carrier Transport in Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-based Conjugated Copolymers, *Int. J. Spectroscopy*, Volume 2012, Article ID 983523, 7 pages
- 47) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, and <u>S. Seki</u>, A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(46), 19035-19042 (2012).
- 48) H. Yamada, C. Ohashi, T. Aotake, S. Katsuta, Y. Honsho, H. Kawano, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, <u>S. Seki</u>, and K. Nakayama, FET performance and substitution effect on 2,6-dithienylanthracene devices prepared by photoirradiation of their diketone precursors, *Chem. Commun.*, 48(90), 11136-11138 (2012).
- 49) T. J. Kramer, S. S. Babu, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, J. Aimia, and T. Nakanishi, CdSe Nanocrystal/C60-liquid composite material with enhanced photoelectrochemical performance, *J. Mater. Chem.*, 22(42), 22370-22373 (2012).
- 50) B. M. Schmidt, <u>S. Seki</u>, B. Topolinski, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Sakurai, and D. Lentz, Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(45), 11385-11388 (2012).
- 51) S. Seki, A. Saeki, W. Choi, Y. Maeyoshi, M. Omichi, A. Asano, K. Enomoto, C. Vijayakumar, M. Sugimoto, S. Tsukuda, and S. Tanaka, Semiconducting Cross-Linked Polymer Nanowires Prepared by High-Energy Single-Particle Track Reactions, J. Phys. Chem. B, 116(42), 12857-12863 (2012).
- 52) M. Omichi, H. Marui, K. Takano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Kuwabata, and <u>S. Seki</u>, Temperature-Responsive One-Dimensional Nanogels Formed by the Cross-Linker-Aided Single Particle Nanofabrication Technique, *Appl. Mater. Interfaces*, 4(10), 5492–5497 (2012).
- 53) S. Kervyn, T. Nakanishi, J. Aimi, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, B. Champagne, and D. Bonifazi, Nanostructured Cocrystals of a Borazine with [60]Fullerene, *Chem. Lett.*, 41(10), 1210-1212 (2012).
- 54) Y. Yasutani, Y. Honsho, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, Polycarbazoles: Relationship between intraand intermolecular charge carrier transports, *Synthetic Metals*, 162(17-18), 1713-1721(2012).
- 55) A. Asano, Y. Maeyoshi, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tsukuda, S. Tanaka, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, Fabrication of Nanowires Based on Polystyrene Derivatives by Single Particle Nano-Fabrication Technique, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25(5), 685-688 (2012).
- 56) T. Fukumatsu, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Separation of Intra- and Inter-Molecular Charge Carrier Mobilities of Poly(3-hexylthiophene) in Insulating Polystyrene Matrix, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25(5), 665-668 (2012).
- 57) X. Ding, X. Feng, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, A. Nagai, and D. Jiang, Conducting metallophthalocyanine 2D covalent organic frameworks: the role of central metals in controlling π-electronic functions, *Chem. Commun.*, 48(71), 8952-8954 (2012).
- 58) M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, and <u>S. Seki</u>, Visualization of Focused Proton Beam Dose Distribution by Atomic Force Microscopy Using Blended Polymer Films Based on Polyacrylic Acid, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(9), 7401-7404 (2012).
- 59) B. Balan, C. Vijayakumar, M. Tsuji, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Detection and Distinction of DNT and TNT with a Fluorescent Conjugated Polymer Using the Microwave Conductivity Technique, *J. Phys. Chem. B*, 116(34), 10371-10378 (2012).
- 60) Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and <u>S. Seki</u>, Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics, *Scientific Reports*, 2: 600 (2012).
- 61) C. Vijayakumar, B. Balan, A. Saeki, T. Tsuda, S. Kuwabata, and <u>S. Seki</u>, Gold Nanoparticle Assisted Self-Assembly and Enhancement of Charge Carrier Mobilities of a Conjugated Polymer, *J. Phys. Chem. C*, 116(33), 17343-17350 (2012).
- 62) A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, and <u>S. Seki</u>, Comprehensive Approach to Intrinsic Charge Carrier Mobility in Conjugated Organic Molecules, Macromolecules, and

- Supramolecular Architectures, Acc. Chem. Res., 45(8), 1193-1202 (2012).
- 63) S. Tanaka, T. Sakurai, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, A. Osuka, and T. Aida, Toward Ultralow-Bandgap Liquid Crystalline Semiconductors: Use of Triply Fused Metalloporphyrin Trimer–Pentamer as Extra-large π-Extended Mesogenic Motifs, Chem. Eur. J., 18(34), 10554-10561 (2012).
- 64) C. Vijayakumar, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Optoelectronic Properties of Dicyanofluorene-Based n-Type Polymers, *Chem. Asian J.*, 7(8), 1845-1852 (2012).
- 65) A. Asano, M. Omichi, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Fabrication and Arrangement of "Clickable" Nanowires by the Single-Particle Nanofabrication Technique, *J. Phys. Chem. C*, 116 (32), 17274-17279 (2012).
- 66) T. C. Narayan, T. Miyakai, <u>S. Seki</u>, and M. Dincă, High Charge Mobility in a Tetrathiafulvalene-Based Microporous Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(31), 12932-12935 (2012).
- 67) T. Osawa, T. Kajitani, D. Hashizume, H. Ohsumi, S. Sasaki, M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki, T. Fukushima, and T. Aida, Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnarly Assembled Triphenylene Hexacarboxylic Esters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(32), 7990-7993 (2012).
- 68) K. Takano, A. Asano, Y. Maeyoshi, H. Marui, M. Omichi, A. Saeki, S. Seki, T. Satoh, Y. Ishii, T. Kamiya, M. Koka, T. Ohkubo, M. Sugimoto, H. Nishikawa, Microprocessing of Arched Bridge Structures with Epoxy Resin by Proton Beam Writing, J. Photopolym. Sci. Technol., 25(1), 43-46 (2012).
- 69) S. Sato, <u>S. Seki</u>, G. Luo, M. Suzuki, J. Lu, S. Nagase, and T. Akasaka, Tunable Charge-Transport Properties of *I*_h-C₈₀ Endohedral Metallofullerenes: Investigation of La₂@C₈₀, Sc₃N@C₈₀, and Sc₃C₂@C₈₀, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(28), 11681-11686 (2012).
- 70) S. Yagai, Y. Goto, X. Lin, T. Karatsu, A. Kitamura, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Kikkawa, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Self-Organization of Hydrogen-Bonding Naphthalene Chromophores into J-type Nanorings and H-type Nanorods: Impact of Regioisomerism, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(27), 6643-6647 (2012).
- 71) T. Fukumatsu, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Charge Carrier Mobilities in Amorphous Triphenylamine-Fluorene Copolymers: Role of Triphenylamine Unit in Intra- and Intermolecular Charge Transport, *Appl. Phys. Express*, 5(6), 061701/1-061701/3 (2012)
- 72) X. Feng, L. Chen, Y. Honsho, O. Saengsawang, L. Liu, L. Wang, A. Saeki, S. Irle, <u>S. Seki</u>, Y. Dong, D. Jiang, An Ambipolar Conducting Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering, *Adv. Mater.*, 24(22), 3026-3031 (2012).
- 73) Y. Haketa, Y. Honsho, S. Seki, and H. Maeda, Ion Materials Comprising Planar Charged Species, *Chem. Eur. J.*, 18(23), 7016-7020 (2012).
- 74) T. Uemura, N. Uchida, A. Asano, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, M. Tsujimoto, S. Isoda, and S. Kitagawa, Highly Photoconducting pi-Stacked Polymer Accommodated in Coordination Nanochannels, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(20), 8360-8363 (2012).
- 75) S. Yagai, M. Usui, T. Seki, H. Murayama, Y. Kikkawa, S. Uemura, T. Karatsu, A. Kitamura, A. Asano, and <u>S. Seki</u>, Supramolecularly Engineered Perylene Bisimide Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(18), 7983-7994 (2012).
- 76) S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, <u>S. Seki</u>, T. Ishikawa, S. Toyota, and H. Sakurai, Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85(4), 450-467 (2012).
- 77) J. Kumagai, K. Hirano, T. Satoh, <u>S. Seki</u>, and M. Miura, Effect of the Substitution Pattern of Alkyl Side Chain in a Benzodithiophene Core pi-System on Intra and Inter-Molecular Charge Carrier Mobility (vol 115, pg 8446, 2011), *J. Phys. Chem. B*, 116(13), 4115-4115 (2012).

- 78) Y. Morisaki, S. Ueno, A. Saeki, A. Asano, S. Seki, and Y. Chujo, π-Electron-System-Layered Polymer: Through-Space Conjugation and Properties as a Single Molecular Wire, *Chem. Eur. J.*, 18(14), 4216-4224 (2012).
- 79) S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa, N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, H. Möhwald, and T. Nakanishi, Solvent-Free Luminescent Organic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(14), 3391-3395 (2012).
- 80) Y. Maeyoshi, K. Takano, A. Asano, H. Marui, M. Omichi, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Fabrication of Poly(9,9'-dioctylfluorene)-Based Nano- and Microstructures by Proton Beam Writing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51(4-1), 045201/1-045201/4 (2012).
- 81) B. Balan, C. Vijayakumar, A. Saeki, Y. Koizumi, and <u>S. Seki</u>, p/n Switching of Ambipolar Bithiazole-Benzothiadiazole-Based Polymers in Photovoltaic Cells, *Macromolecules*, 45(6), 2709-2719 (2012).
- 82) X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, and D. Jiang, High-Rate Charge-Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron to Ambipolar Conduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(11), 2618-2622 (2012).
- 83) S. Yagai, K. Ohta, M. Gushiken, K. Iwai, A. Asano, S. Seki, Y. Kikkawa, M. Morimoto, A. Kitamura, T. Karatsu, Photoreversible Supramolecular Polymerisation and Hierarchical Organization of Hydrogen-Bonded Supramolecular Co-polymers Composed of Diarylethenes and Oligothiophenes, *Chem. Eur. J.*, 18(8), 2244-2253 (2012).
- 84) S. Sato, H. Nikawa, <u>S. Seki</u>, L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, and T. Akasaka, A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ and a Nickel Porphyrin with High Electron Mobility, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(7), 1589 -1591 (2012).
- 85) R. Charvet, Y. Yamamoto, T. Sasaki, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and T. Aida, Segregated and Alternately Stacked Donor/Acceptor Nanodomains in Tubular Morphology Tailored with Zinc Porphyrin–C60 Amphiphilic Dyads: Clear Geometrical Effects on Photoconduction, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(5), 2524-2527, (2012).
- 86) Y. Hayashi, N. Obata, M. Tamaru, S. Yamaguchi, Y. Matsuo, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, Y. Kureishi, S. Saito, S. Yamaguchi, and H. Shinokubo, Facile Synthesis of Biphenyl-Fused BODIPY and Its Property, *Org. Lett.*, 14(3), 866-869 (2012).
- 87) J. Terao, K. Kimura, S. Seki, T. Fujihara, Y. Tsuji, Synthesis of an insulated molecular wire by click polymerization, *Chem. Commun.*, 48(10), 1577-1579 (2012).
- 88) I. Hisaki, E. Kometani, H. Shigemitsu, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, N. Tohnai, and M. Miyata, Polymorphism of Dehydrobenzo[14]annulene Possessing Two Methyl Ester Groups in Noncentrosymmetric Positions, *Cryst. Growth Des.*, 11(12), 5488-5497 (2011).
- 89) Y. Shen, J. S. Reparaz, M. R. Wagner, A. Hoffmann, C. Thomsen, J.-O Lee, S. Heeg, B. Hatting, S. Reich, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, K. Yoshida, S. S. Babu, H. Mohwald, and T. Nakanishi, Assembly of carbon nanotubes and alkylated fullerenes: nanocarbon hybrid towards photovoltaic applications, *Chem. Sci.*, 2(11), 2243-2250 (2011).
- 90) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, <u>S. Seki</u>, and M. Nakamura, Synthesis of BN-Fused Polycyclic Aromatics via Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(46), 18614-18617 (2011).
- 91) W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, T. Aida, Supramolecular Linear Heterojunction Composed of Graphite-Like Semiconducting Nanotubular Segments, *Science*, 334(6054), 340-343 (2011).
- 92) A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki, Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(20), 2549-2554 (2011).
- 93) J. H. Choi, T. Honda, S. Seki, and S. Fukuzumi, Relationship between crystal

- packing and high electron mobility in the single crystal of thienyl-substituted methanofullerene, *Chem. Commun.*, 47(40), 11213-11215 (2011).
- 94) X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saengsawang, J. Guo, A. Saeki, S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, and D. Jiang, An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework, J. Am. Chem. Soc., 133(37), 14510-14513 (2011).
- 95) S. Wan, F. G. Andara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, <u>S. Seki</u>, J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier Mobility, *Chem. Mater.*, 23(18), 4094-4097 (2011).
- 96) H. Hayashi, W. Nihashi, T. Umeyama, Y. Matano, <u>S. Seki</u>, Y. Shimizu, and H. Imahori, Segregated Donor-Acceptor Columns in Liquid Crystals That Exhibit Highly Efficient Ambipolar Charge Transport, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(28), 10736-10739 (2011).
- 97) A. Saeki, M. Tsuji, and <u>S. Seki</u>, Direct Evaluation of Intrinsic Optoelectronic Performance of Organic Photovoltaic Cells with Minimizing Impurity and Degradation Effects, *Advanced Energy Materials*, 1(4), 661-669 (2011).
- 98) J. Kumagai, K. Hirano, T. Satoh, <u>S. Seki</u>, and M. Miura, Effect of the Substitution Pattern of Alkyl Side Chain in a Benzodithiophene Core pi-System on Intra and Inter-Molecular Charge Carrier Mobility, *J. Phys. Chem. B*, 115(26), 8446-8452 (2011).
- 99) H. Maeda, K. Naritani, Y. Honsho, <u>S. Seki</u>, Anion Modules: Building Blocks of Supramolecular Assemblies by Combination with pi-Conjugated Anion Receptors, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(23), 8896-8899 (2011).
- 100) A. Saeki, T. Fukumatsu, <u>S. Seki</u>, Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity, *Macromolecules*, 44(9), 3416-3424 (2011).
- 101) J. Terao, K. Ikai, N. Kambe, S. Seki, A. Saeki, K. Ohkoshi, T. Fujihara, Y. Tsuji, Synthesis of a head-to-tail-type cyclodextrin-based insulated molecular wire, *Chem. Commun.*, 47(24), 6816-6818 (2011).
- 102) T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, T. Aida, Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed pi-Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers, J. Am. Chem. Soc., 133(17), 6537-6540 (2011).
- 103) T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, <u>S. Seki</u>, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, Carbon Nanotube Wiring of Donor-Acceptor Nanograins by Self-Assembly and Efficient Charge Transport, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50(20), 4615-4619 (2011).
- 104) T. Okamoto, K. Nakahara, A. Saeki, S. Seki, J. H. Oh, H. Akkerman, Z. Bao, Y. Matsuo, Aryl-Perfluoroaryl Substituted Tetracene: Induction of Face-to-Face pi-pi Stacking and Enhancement of Charge Carrier Properties, *Chem. Mater.*, 23(7), 1646-1649 (2011).
- 105) Y. Ie, K. Nishida, H. Tada, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, Y. Aso, Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-Processable Electronegative Oligomers Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene, Chem. Eur. J., 17(17), 4750-4758 (2011).

(掲載済みー査読無し) 計0件

(未掲載) 計9件

H. Li, T. Earmme, G. Ren, A. Saeki, S. Yoshikawa, N. Murari, S. Subramaniyan, M. Crane, <u>S. Seki</u>, and S. A. Jenekhe, Beyond fullerenes: Design of non-fullerene acceptors for efficient organic photovoltaics, *Nature Commun.*, in press.

- 2) W. Nakanishi, N. Matsuyama, D. Hara, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, and H. Isobe, Disilanyl double-pillared bisternaphthyl (SiDPBT): Synthesis and interfused packing structures with herringbone and π -stack motifs, *Chem. Asian J.*, in press. DOI:10.1002/asia.201402290.
- 3) M. J. Hollamby, M. Karny, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, H. Minamikawa, I. Grillo, B. R. Pauw, P. Brown, J. Eastoe, H. Möhwald, and T. Nakanishi, Order from disorder: directed assembly of alkyl π-conjugated molecules, *Nature Chem.*, in press. DOI:10.1038/nchem.1977
- 4) T. Amaya, Y. Inada, Y. Shimizu, A. Saeki, R. Tsuji, <u>S. Seki</u>, and T. Hirao, Sumanenemonoone Imine Compounds Bridged by Redox-active π-Conjugated Unit: Synthesis, Stepwise Coordination to Pd(II), and Laser-induced Formation of Nitrogen-doped Graphitic Carbon, *Chem. Asian J.*, in press. DOI: 10.1002/asia.201402242
- 5) J. Terao, T. Hosomi, H. Masai, W. Matsuda, <u>S. Seki</u>, T. Fujihara, and Yasushi Tsuji, Synthesis and Redox Response of Insulated Molecular Wire Elongated through Iron-Terpyridine Coordination Bonds, *Chem. Lett.*, in press. DOI:10.1246/cl.140365
- 6) A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, and H. Kaji, On-Top π-Stacking of Quasiplanar Molecules in Hole-Transporting Materials: Inducing Anisotropic Carrier Mobility in Amorphous Films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. DOI: 10.1002/anie.201400068.
- 7) L. Wu, M. Ohtani, M. Takata, A. Saeki, <u>S. Seki</u>, Y. Ishida, and T. Aida, Magnetically induced anisotropic orientation of graphene oxide locked by in situ hydrogelation, *ACS Nano*, in press. DOI: 10.1021/nn5003908.
- 8) <u>S. Seki</u>, A. Saeki, T. Sakurai, and D. Sakamaki, Charge carrier mobility in organic molecular materials probed by electromagnetic waves, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press. DOI: 10.1039/c4cp00473f.
- 9) S. Jin, T. Sakurai, T. Kowalczyk, S. Dalapati, F. Xu, H. Wei, X. Chen, J. Gao, <u>S. Seki</u>, S. Irle, and D. Jiang, Two-Dimensional Tetrathiafulvalene Covalent Organic Frameworks: Towards Latticed Conductive Organic Salts, *Chem. Eur. J.*, in press. DOI: 10.1002/chem.201402844

会議発表 専門家向け 計 101 件

計 104 件

<招待講演>

- 1) <u>Shu Seki</u> and Tsuneaki Sakurai, "Electrode-less measurement of charge carrier mobility in liquid crystalline materials" 第2回液晶性有機半導体国際シンポジウム, 東京, 2014.2.27-28
- 2) <u>関修平</u>, "1つの荷電粒子によるものつくり 一新しい材料形成のためのツールとしての原子力技術・放射線と再生可能エネルギーへのつながりー"第49回 RI・放射線利用促進セミナー、愛知, 2014.2.14
- 3) <u>Shu Seki</u>, "Single Particle Nanofabrication Technique: a Versatile Tool for Nanomaterials with Ultra-high Aspect Ratio" the 23rd Annual Meeting of MRS-J, Yokohama, Japan, 2013.12.9-11
- Plenary: <u>Shu Seki</u>, "nm-Scaled Motion of Charge Carriers Probed by Microwaves" International Conference On Recent Trends in Materials and Devices (ICRTMD-2013), India, 2013.10. 30-31
- Shu Seki, "Single Particle Induced Chemical Reactions as Versatile Tools for Nanofabrication" International Conference on Nanostructuring by Ion Beams (ICNIB 2013), India, 2013.10.23-25
- 6) Plenary: <u>Shu Seki</u>, "Intra- and Inter-Molecular Local Motion of Charge Carriers Probed by Electromagnetic Waves" the third symposium on "Carbon Nanoforms", Spain, 2013.9.26-27
- 7) <u>関 修平</u>, "局所電荷輸送の非接触定量評価と電荷輸送機構" 2013 年 第 74 回応用 物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013.9.16-20

- 8) Shu Seki, "Intrinsic Charge Carrier Transport in Organic Semiconductor Materials Probed by Microwave Transient Absorption Measurement" KANEKA/SKKU Incubation Center International Symposium, Korea, 2013, 2013.6.21
- 9) <u>関 修平</u>, "1 つの粒子による多機能複合ナノ材料の形成"第 50 回放射線科学研究会、大阪、2013.4.19
- 10) <u>関 修平</u>, "共役分子上における電荷輸送状態への定量的・包括的なアプローチ" 日本化学会第93春季年会2013、草津、2013.3.22-25
- 11) <u>関 修平</u>, "誰も測ることのできない電荷輸送現象の測定"第1回物質と光作用 シンポジウム, 福岡, 2013.3.20-21
- 12) <u>関 修平</u>, "有機電子材料中の長距離・短距離電荷輸送特性評価法とその解釈" 平成 24 年度 名古屋コンファレンス『有機電子機能化学の最前線』,名古屋, 2013.3.11
- 13) <u>Shu Seki</u>, "Non-contact Measurement of Charge Carrier Mobility in Organic Semiconductor Materials and Interfaces" The 16th SANKEN International The 11th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka, January 22-23, 2013
- 14) <u>Shu SEKI</u>, "Nano-Scale Charge Carrier Transport in Organic Semiconductor Materials and Their Interfaces Probed by Microwaves" The 6th Japan–China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki, Aichi, January 18-21, 2013
- 15) <u>Shu Seki</u>, "Single Particle Track Reaction as a Versatile Tool for 1D Nanostructures" Japan-Taiwan Bilateral Workashop on Nano-Science 2012, Osaka, December 4-7, 2012
- 16) <u>Shu Seki</u>, "Functional Nanowires Produced by High Energy Charged Particles" 10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers symposium (IRaP' 2012), Cracow, Poland, 14th-19th October, 2012
- 17) <u>Shu Seki</u>, "Single Particle Track Reaction as a Versatile Tool for 1D Nanostructures" International Conference on Swift Heavy lons in Materials Engineering and Characterization (SHIMEC2012), New Delhi, India, 9th-12th October, 2012
- 18) <u>関 修平</u>, "ソフトマテリアル中電荷輸送特性の包括的評価と解釈" 2012 年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012.09.11-14
- 19) <u>関 修平</u>, "共役高分子骨格内の電荷輸送と分子デザイン"第 57 回高分子夏季大学、滋賀、2012.07.18-20
- 20) <u>関 修平</u>, "MeV クラスターイオンによる材料の創製・加工" 第 14 回放射線プロセスシンポジウム、東京、2012.6.28-29
- 21) <u>Shu Seki</u>, "Intrinsic Charge Carrier Transport in Conjugated Materials Probed by Electrode-less Conductivity Measurement Technique" BIT'S 1st Annual World Congress of Advanced Materials-2012 (WCAM-2012), Beijing, China, 2012.6.6-8
- 22) <u>Shu Seki</u>, "Polymer-based One Dimensional Nanostructure Formation by Single Particle Nanofabrication Technique", 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 神奈川, 2011.12.19~12.21
- 23) Shu Seki, "Polymer-based OneDimensional Nanostructure Formation by Single Particle Nanofabrication Technique", China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Beijing, China, 2011.10.6~10.10
- 24) <u>関修平</u>, "電荷輸送に最適な共役分子集積構造の探索", 有機 FET 研究会, 東京, 2011.7.20, 高分子学会
- 25) <u>Shu Seki</u>, "Comprehensive Approach for Charge Carrier Mobility and Dynamics in Conjugated Macromolecules, Organic Crystals, Inorganic Nanostructures and Supramolecular Architectures", 第 28 回国際フォトポリマーコンファレンス (ICPST-28), 千葉, 2011.6.21~6.23, ICPST

<一般発表>

- 26) 筒井祐介・櫻井庸明・佐伯昭紀・<u>関修平</u>, "非混和性側鎖を用いたディスコチック液晶の構造制御と電子機能"日本化学会第94春季年会(2014)、愛知、2014.3.27-30
- 27) 小橋紀之・酒巻大輔・<u>関修平</u>, "2 つのラジカルを導入した窒素置換多環芳香族 炭化水素の合成と電子的性質"日本化学会第 94 春季年会(2014)、愛知、 2014.3.27-30

- 28) 井出茉里奈, 佐伯昭紀, 小泉美子, 和泉谷勇太, 大北英生, 伊藤紳三郎, <u>関修</u>平, "近赤外吸収チエノイソインディゴ高分子の太陽電池特性" 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2014.3.17-20
- 29) 三木江 翼, 佐伯 昭紀, 増田 寛之, 伊熊 直彦, 小久保 研, <u>関</u>修平, "バルクへテロジャンクション型有機薄膜太陽電池における優れた N型半導体材料を志向したスピロアセタールおよびチオアセタールフラーレンの太陽電池特性評価"第46回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京, 2014.3.3-5
- 30) 宮階智代,本庄義人,崔 旭鎮,櫻井庸明,佐伯昭紀,<u>関 修平</u>,"マイクロ波 法による有機半導体-絶縁体界面の電荷輸送特性評価"2013 年 第 74 回応用物 理学会秋季学術講演会、京都、2013.9.16-20
- 31) 野口友貴・山中 翔・佐伯昭紀・<u>関修平</u>, "高圧下による共役高分子の構造変化と電荷輸送特性"第62回高分子討論会、金沢大学、石川、2013.9.11-13
- 32) 竹下友輝・麻野敦資・櫻井庸明・佐伯昭紀・<u>関修平</u>・杉本雅樹,"単一粒子ナノ加工法によるπ共役系低分子ナノワイヤーの創成"第62回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 33) Marina Ide·Yoshiko Koizumi·Akinori Saeki·Shu Seki, "Photoelectric conversion function of planar thienoisoindigo-based copolymers" 第 62 回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 34) 吉川 紗耶・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "高結晶性ポリマー: PCBM 混合膜中の局所 的電荷キャリア移動度と電荷生成効率の評価"第62回高分子討論会、石川、 2013.9.11-13
- 35) 米田 聡・櫻井庸明・佐伯昭紀・<u>関 修平</u>, "フタロシアニンポリシロキサンを主 鎖構造とする光導電性ポリマーブラシの開拓"第 62 回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 36) 福松 嵩博・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "高分子マトリクスを用いた非接触分子内電 荷移動度評価法の開発"第62回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 37) 米田 聡, 櫻井庸明, <u>関 修平</u>, "液晶性フタロシアニンポリシロキサンを主鎖 構造とする光導電性ポリマーブラシの設計と機能" 2013 年日本液晶学会討論 会,大阪, 2013.9.8-10
- 38) Tsubasa Mikie, Akinori Saeki, Naohiko Ikuma, Ken Kokubo, Takumi Oshima, <u>Shu Seki</u>, "Synthesis and Properties of 1-Aryl-4-(N-alkylamino)fullerenes" The 45th Fullerenes-Nanotubu-Graphene General symposium, Osaka, 2013.8.5-7
- 39) Marina Ide, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, and Shu Seki, "Ambipolar Low-bandgap Copolymers Consisting of Dithienoketopyrrole for All-Polymer Solar Cells" The 30th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-30), Chiba, 2013.6.25-28
- 40) Shotaro Suwa, Yuta Maeyoshi, Satoshi Tsukuda, Masaki Sugimoto, Akinori Saeki, and Shu Seki, "Fullerene Nanowires Produced by Single Particle Nanofabrication Technique and Their Photovoltaic Application" The 30th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-30), Chiba, 2013.6.25-28
- 41) 酒巻大輔・<u>関修平</u>, "アザアセンを鍵骨格とした分子群の合成とその電子的性質" 日本化学会第 94 春季年会 (2014)、愛知、2014.3.27-30
- 42) 米田聡・○櫻井庸明・佐伯昭紀・<u>関修平</u>, "フタロシアニンポリシロキサンからなる有機半導体の設計と機能(2): ホール・電子一次元輸送経路を形成する新規ブラシ状ポリマー"日本化学会第 94 春季年会 (2014)、愛知、2014.3.27-30
- 43) 櫻井庸明・米田聡・中山徹・佐伯昭紀・<u>関修平</u>, "フタロシアニンポリシロキサンからなる有機半導体の設計と電子機能(1): 戦略的なドナー・アクセプター相分離構造の構築"日本化学会第94春季年会(2014)、愛知、2014.3.27-30
- 44) 佐伯昭紀, 辻 雅司, 吉川沙耶, 小泉美子, 松山直人, <u>関 修平</u>, "マイクロ波伝導度評価に基づいたベンゾビスチアゾール高分子の設計と評価" 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2014.3.17-20
- 45) 杉本雅樹、出崎 亮、吉川正人、佃 諭志、田中俊一郎、<u>関 修平</u>,"白金を含有するナノファイバーの作製方法に関する研究"第8回高崎量子応用研究シンポ

- ジウム、群馬、2013.10.10-11
- 46) <u>関修平</u>, "単一粒子ナノ加工法を用いた機能性ナノワイヤの創成"第8回高崎 量子応用研究シンポジウム、群馬、2013.10.10-11
- 47) 北尾 岳史・植村 卓史・<u>関修平</u>・内藤 昌信・北川 進,"錯体ナノ空間に拘束 されたポリシランの特異な物性"第62回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 48) 南本 大穂・今西 哲士・上松 太郎・津田 哲哉・<u>関 修平</u>・桑畑 進,"重合性イオン液体への量子ビーム照射によるマイクロ・ナノパターニング"第 62 回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 49) 林 旭・鈴木美香・谷 侑樹・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>・中山 健一・矢貝 史樹,"水素結合部位を有するオリゴチオフェンのナノ構造形成と有機薄膜太陽電池特性"第62回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 50) 大道 正明・丸井 裕美・佃 諭志・杉本 雅樹・<u>関 修平</u>, "単一粒子ナノ加工法 を用いた 1 次元ナノアクチュエータ群の創成"第 62 回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 51) 山本 洋平・童 亮・櫛田 創・桑原 純平・神原 貴樹・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "パイ共役高分子の集合形態制御と光電子機能"第62回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 52) Tsuneaki Sakurai, Satoru Yoneda, Toru Nakayama, Akinori Saeki, <u>Shu Seki</u>, "Design and Photoconductive Properties of Electron- Donor/Acceptor Discotic Blends Using Phthalocyaninato-Polysiloxanes" 第 62 回高分子討論会、石川、2013.9.11-13
- 53) 櫻井庸明,米田 聡,<u>関修平</u>,"シシカバブ型構造を有するフタロシアニンポリマーとペリレンジイミドからなる p/n 半導体混合材料の集合構造と電荷輸送特性" 2013 年日本液晶学会討論会、大阪、2013.9.8-10
- 54) 酒巻大輔、伊藤彰浩、田中一義、<u>関修平</u>, "特異な構造を有する芳香族アミン 分子群の電荷輸送特性"第24回基礎有機化学討論会、東京、2013.9.5-7
- 55) 齊藤尚平、信末俊平、毛利和弘、藤原武徳、佐伯昭紀、<u>関</u>修平、藤久裕司、山脇 浩、山口茂弘, "柔軟な非平面積層型 π 電子系の静水圧下における可逆な 異方的収縮"第 24 回基礎有機化学討論会、東京、2013.9.5-7
- 56) 稲田雄飛、雨夜 徹、佐伯昭紀、大塚岳夫、辻 良太郎、<u>関 修平</u>、平尾俊一, "スマネン誘導体のレーザー誘起窒素ドープグラファイト化"第24回基礎有機 化学討論会、東京、2013.9.5-7
- 57) Masuda Hiroyuki, Kokubo Ken, Ikuma Naohiko, Tsubasa Mikie, Saeki Akinori, <u>Seki Shu</u>, Oshima Takumi, "Synthesis and evaluation of spiro-acetalized [60]fullerene toward organic photovoltaic devices" The 45th Fullerenes-Nanotubu-Graphene General symposium, Osaka, 2013.8.5-7
- 58) Akinori Saeki, Chakooth Vijayakumar, Bijitha Balan, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, <u>Shu Seki</u>, "Gold Nanoparticle Assisted Self-Assembly and Enhancement of Charge Carrier Mobilities of a Conjugated Polymer" 62nd SPSJ Annual Meeting, Kyoto, 2013.5.29-31
- 59) 三木江 翼・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "P型対称性分子;ドナー性フラーレンの 創出による全フラーレン薄膜太陽電池の開発"日本化学会第93春季年会2013、 草津、2013.3.22-25
- 60) 米田 聡・櫻井 庸明・中山 徹・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>,"フタロシアニンポリシロキサンからなる有機半導体の設計と機能 (1): 周辺側鎖構造が重合度に与える効果"日本化学会第93春季年会2013、草津、2013.3.22-25
- 61) Marina Ide, Yoshiko Koizumi, Akinori Saeki, Takuzo Aida and <u>Shu Seki</u>, "Synthesis of new low-band gap copolymers having infrared absorption " The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), Kobe, December 11-14, 2012
- 62) Saya Yoshikawa, Akinori Saeki, Masashi Tsuji, Yoshiko Koizumi, Marina Ide, Chakooth Vijayakumar, <u>Shu Seki</u>, "A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity" 2012 Material Research Society(MRS) Fall Meeting, Boston, USA, November 25-30, 2012
- 63) A. Asano, K. Takano, S. Tsukuda, A. Idesaki, M. Sugimoto, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, "Fabrication of Nanowires Based on Ethynyl-Functionalized Materials by Single Particle Nano-Fabrication Technique" 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2012), Kyoto, October 24-27, 2012

- 64) Hiromi Marui, Masaaki Omichi, <u>Shu Seki</u>, "Temperature-Responsive 1-Dimensional Nano-gels by Single Particle Nanofabrication Technique" 10 th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium IRaP' 2012, CRACOW, POLAND, October 14-19, 2012
- 65) 福松 嵩博、佐伯 昭紀、<u>関修平</u>, "完全非接触分子内電荷移動度評価法の開発: 高分子鎖の形態が与える影響"第61回高分子討論会、2012.9.19-21、愛知
- 66) 辻 雅司、佐伯 昭紀、小泉 美子、<u>関 修平</u>, "有機薄膜太陽電池を志向したウィークドナーとストロングアクセプターの共重合体の合成と評価"第 61 回高分子討論会、2012.9.19-21、愛知
- 67) 山中 翔、藤原 武徳、佐伯 昭紀、<u>関 修平</u>, "電極レス-マイクロ波伝導度測定法 を用いた圧力誘起による共役高分子の構造変化と電荷輸送特性の変化"第 61 回高分子討論会、2012.9.19-21、愛知
- 68) 井出 茉里奈、小泉 美子、佐伯 昭紀、相田 卓三、<u>関 修平</u>, "近赤外領域に吸収を持つ低バンドギャップポリマーの合成"第 61 回高分子討論会、2012.9.19-21、愛知
- 69) 吉川 紗耶、佐伯 昭紀、辻 雅司、小泉 美子、井出 茉里奈、ビジャヤクマール チャコート、<u>関 修平</u>,"白色光励起・時間分解マイクロ波伝導度法を用いた 有機薄膜太陽電池評価"第 61 回高分子討論会、2012.9.19-21、愛知
- 70) T. Fukumatsu, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, "Non-Contact Evaluation of Intra-Molecular Charge Carrier Mobility in Insulating Polymer Matrix" International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2012, Atlanta, USA, July 8-13, 2012.
- 71) Y. Honsho, T. Miyakai, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, "Evaluation of Charge Carrier Mobility of Conjugated Molecules using Microwave Dielectric-Loss Spectroscopy" 5th International Conference on Molecular Materials (MOLMAT 2012), Barcelona, Spain, July 3-6, 2012
- 72) Takahiro Fukumatsu, Akinori Saeki and Shu Seki, "Separation of Intra- and Inter-Molecular Charge Carrier Mobilities of Poly(3-hexylthiopehne) in InsulatingPolystyrene Matrix" The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, 2012.6.26-29
- 73) Atsushi Asano, Yuta Maeyoshi, Katsuyoshi Takano, Masaki Sugimoto, Masahito Yoshikawa, Satoshi Tsukua, Shun-Ichiro Tanaka, Akinori Saeki and Shu Seki, "Fabrication of Nanowires Based on Polystyrene Derivatives by the Single Particle Nano-Fabrication Technique" The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, 2012.6.26-29
- 74) 佐伯昭紀,吉川沙耶,辻雅司,小泉美子,井出茉里奈, Chakooth Vijayakumar, <u>関修平</u>,"白色光パルスとマイクロ波伝導度法による有機薄膜太陽電池評価" 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2013 3 27-30
- 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2013.3.27-30 75) 砂川 武義・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "Q-band マイクロ波誘電吸収法を用いた低 圧ケーブルの経年変化測定研究"日本化学会第 93 春季年会 2013、草津、 2013.3.22-25
- 76) 櫻井 庸明・米田 聡・中山 徹・佐伯 昭紀・<u>関 修平</u>, "フタロシアニンポリシロキサンからなる有機半導体の設計と機能 (2): 電子アクセプター混合に伴う半導体特性の特異な変化"日本化学会第93春季年会2013、草津、2013.3.22-25
- 77) Akinori Saeki, Yuta Maeyoshi, Shotaro Suwa, Masaaki Omichi, <u>Shu Seki</u>, "Fullerene Nanowires as a Versatile Platform for Organic Electronics" 2012 Material Research Society(MRS) Fall Meeting, Boston, USA, November 25-30, 2012
- 78) K. Takano, A. Asano, Y. Saitoh, A. Chiba, and <u>S. Seki</u>, "Branch-Structure Forming by MeV Cluster Ion Beam Irradiation" 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2012), Kyoto, October 24-27, 2012
- 79) S. Tsukuda, R. Takahashi, A. Asano, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, <u>S. Seki</u>, and S.-I. Tanaka, "Control of radial size of polymer nanowire formed by high energy ion beam irradiation" 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2012), Kyoto, October 24-27, 2012
- 80) Yoshiko Koizumi, Marina Ide, Akinori Saeki, and Shu Seki, "Opto-electronic Properties of New Low-band Gap Polymers Containing Thienoisoindigo Unit for Organic Photovoltaics" IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and

- Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi'An, China, October 14-19, 2012.
- 81) 安間 晴穂・徳川 健太・<u>関修平・</u>佐伯 昭紀・大久保 貴志・前川 雅彦・黒田 孝義,"ジチオカルバミン酸を配位子とした強誘電性配位高分子の結晶構造、誘 電性およびキャリア輸送特性"錯体化学会第62回討論会、富山、2012.9.21-23
- 82) 小泉美子、井出茉里奈、佐伯昭紀、相田卓三、<u>関修平</u>, "新規π共役ポリマーの光電特性と有機薄膜太陽電池評価"第61回高分子討論会、愛知、2012.9.19-21
- 83) 前吉雄太、大道正明、麻野敦資、榎本一之、Chakkooth Vijayakumar、佐伯昭紀、 杉本雅樹、佃諭志、田中俊一郎、<u>関修平</u>, "単一粒子を用いた有機半導体ナノワ イヤの形成と太陽電池への応用"第 61 回高分子討論会、愛知、2012.9.19-21
- 84) 佐伯 昭紀、前吉 雄太、諏訪 翔太郎、大道 正明、丸井 裕美、麻野 敦資、佃 諭志、杉本 雅樹、岸村 顕広、片岡 一則、<u>関 修平</u>,"フラーレンナノワイヤー を利用した有機薄膜太陽電池"第61回高分子討論会、愛知、2012.9.19-21
- 85) 植村 卓史、内田 徳之、北川 進、麻野 敦資、佐伯 昭紀、<u>関 修平</u>,"錯体ナノ 空間に拘束された光導電性高分子が示す高ホール移動特性"第 61 回高分子討 論会、愛知、2012.9.19-21
- 86) 櫻井 庸明、佐伯 昭紀、<u>関 修平</u>, "フタロシアニンポリシロキサンを用いた液 晶性有機半導体の分子設計: 周辺側鎖の集合構造に与える効果"第 61 回高分 子討論会、愛知、2012.9.19-21
- 子討論会、愛知、2012.9.19-21

 87) 稲田雄飛、雨夜 徹、佐伯昭紀、大塚岳夫、辻良太郎、<u>関修平</u>、平尾俊一, "ボウル型π共役系分子のレーザーアニーリングによる含窒素グラファイト様化合物の合成 Synthesis of Nitrogen-doped Graphite-like Materials through Laser Annealing of Bowl-shaped π-Conjugated Molecule" 2012 年 秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012.09.11-14
- 88) 佐伯昭紀、前吉雄太、諏訪翔太郎、大道正明、丸井裕美、麻野敦資、佃 諭志、 杉本雅樹、岸村顕広、片岡和則、<u>関 修平</u>,"フラーレンナノワイヤーを利用し た有機薄膜太陽電池 Organic Photovoltaics using Fullerene Nanowires" 2012 年 秋 季 第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012.09.11-14
- 89) Akinori Saeki, and <u>Shu Seki</u>, "Charge Carrier Dynamics in Organic Electronic Materials: Insight into the Mobility on Local and Long-Range Scales" International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2012, Atlanta, USA, July 8-13, 2012
- 90) 高野勝昌、前吉雄太、麻野敦資、丸井裕美、大道正明、佐伯昭紀、<u>関修平</u>、佐藤隆博、江夏昌志、杉本雅樹、加田 渉、大久保猛、石井保行、神谷富裕、西川宏之, "MeV 級集東イオンビームを用いた有機材料の3次元微細加工"第14回放射線プロセスシンポジウム,東京,2012.6.28-29
- 91) Bijitha Balan, Chakooth Vijayakumar, Akinori Saeki, Yoshiko Koizumi, and Shu Seki, "Additive Induced p-n Switching of Ambipolar-Bithiazole-Benzothiazole based Polymers in Photovoltaic Cells" The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, 2012.6.26-29
- 92) Katsuyoshi Takano, Atsushi Asano, Yuta Maeyoshi, Hiromi Marui, Masaaki Omichi, Akinori Saeki , <u>Shu Seki</u>, Takahiro Satoh, Yasuyuki Ishii, Tomohiro Kamiya, Masashi Koka, Takeru Ohkubo, Masaki Sugimoto, Hiroyuki Nishikawa, "Microprocessing Structures with SU-8 Photoresist Films by Proton Beam Writing" The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, 2012.6.26-29
- 93) 大道 正明、高野 勝昌、杉本 雅樹、<u>関 修平</u>, "高分子薄膜を用いた集束イオンビームの線量分布の可視化"第61回高分子学会年次大会,横浜,2012.5.29-31
- 94) Akinori Saeki, Takahiro Fukumatsu, <u>Shu Seki</u>, "Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity" 第 61 回高分子学会年次大会,横浜, 2012.5.29-31
- 95) Tsuneaki Sakurai, Yoshiyuki Kobayashi, Akinori Saeki, <u>Shu Seki</u>, Atsuhiro Osuka, Takuzo Aida,"Design of Liquid Crystalline Fused Porphyrin Dimers: Charge Carrier Transporting Property and Spontaneous Homeotropic Alignment Capability"第 61 回 高分子学会年次大会,横浜, 2012.5.29-31
- 96) 高野勝昌, 杉本雅樹, 麻野敦資, 前吉雄太, 丸井裕美, 大道正明, 佐伯昭紀, <u>関修平</u>, 佐勝隆博, 石井保行, 神谷富裕, 大久保 猛, 江夏昌志, 西川宏之, "イオンビーム描画によるエポキシ樹脂の光学的改質と形状加工", 第21回日本 MRS学術シンポジウム, 神奈川, 2011.12.19~12.21
- 97) 麻野敦資, 前吉雄太, 丸井裕美, 大道正明, 佃 諭志, 杉本雅樹, 佐伯昭紀, 関

	修平, "単一粒子ナノ加工法を利用したポリスチレンのナノ構造化",第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム,神奈川,2011.12.19~12.21 98) M. Tsuji, A. Saeki, A. Asano, Y. Koizumi, S. Seki, "Evaluation of novel conjugated polymer for organic photovoltaic cell by microwave technique and device characterization", 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, U.S.A, 2011.11.28~12.2 99) 佐伯昭紀, 辻雅司, 関修平, "マイクロ波法(TRMC)による P3HT:PCBM 薄膜の電極レス光電気特性評価"第 60 回高分子討論会, 岡山,2011.9.28~9.30 100)前吉雄太, 丸井裕美, 麻野敦資, 佃 諭志, 佐伯昭紀, 杉本雅樹, 関修平, "単一粒子ナノ加工法(SPNT)による導電性高分子ナノワイヤー複合体の形成",第 60回高分子学会年次大会,大阪,2011.5.25~5.27 101)S. Seki, A. Saeki, "Charge Carrier Mobility in Conjugated Molecular/Macromolecular Materials", 6 th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, March 16-18, Sendai International Conference Center
	 一般向け 計 3 件
	1) <u>関修平</u> , "触らないで 電気の流れやすさを測れるでしょうか?" 大阪大学中之島サイエンスカフェ「物質が隠し持った機能の引き出しを開けるには」, 大阪大学中之島キャンパス, 2013 年 3 月 10 日 2) <u>Shu Seki</u> , "Charge Carrier Mobility in Materials Mechanisms and Methodologies", 分
図書計3件	 関修平 「未来材料を創出する π 電子系の化学 新しい合成・構造・機能化に向けて」化学 同人出版 2013 年 216 頁 ISBN:9784759813722 CSJ カレントレビュー12 関修平 「高次 π 空間の創発と機能開発」 CMC 出版 2013 年 240 頁 ISBN: 978-4-7813-0758-9 新材料・新素材シリーズ 関修平 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」 CMC 出版 2012 年 257 頁 ISBN: 978-4-7813-0600-1 エレクトロニクスシリーズ
産業財産	(取得済み)計0件
権 出願·取得 状況	(出願中)計1件
計 1 件	
Webページ	大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム
(URL)	http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next 大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室・最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html
国民との科学・技術対話の実施 状況	 平成23年10月19日 大阪:京阪電車中之島線「なにわ橋駅」地下1階コンコース アートエリア B1において、本最先端・次世代研究開発支援プログラムの内容に関する一般向け解説を、サイエンスカフェ「プラスチックで磁石、できるでしょうか?」として行った。(参加者約40名) http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/info/20111019report.html FIRST EXPO 2014、2014 年 2 月 28 日~2014 年 3 月 1 日、ベルサール新宿グランド(東京都新宿区)、対象者:一般、2 日間延べ 327 名
	本研究のコアとなるマイクロ波伝導度測定法について、ポスターによる研究内容紹介に加え、マイクロ波を用いた立体回路の実演と、たとえば生体内の電気伝導を非接触で測定する

デモンストレーションを行った。人体内の電子伝導現象の計測は、来場者にとって本研究の 特徴をとらえるうえで、非常に効果的であった。 3) 平成25年3月10日 大阪大学中之島センターにおいて、本最先端・次世代研究開発支援プ ログラムの内容に関する一般向け解説を、福井賢一氏(同じく最先端・次世代研究開発に採 択)とともにサイエンスカフェ「物質が隠し持った機能の引き出しを開けるには」として行った。特 に、サブタイトルとして、「触らないで 電気の流れやすさを測れるでしょうか?」を設定して一般 向けに対話を交えながら展開し、この内容は、WEB ページにて報告されている。 http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/info/20130130.html 新聞·一般 新聞 1)「電気抵抗 非接触で計測 阪大、太陽電池の性能向上」 日経産業新聞 2013/11/14 11 面 雑誌等掲 2)「マイクロ波で非接触測定 阪大 素子の高性能化に道」日刊工業新聞 2013/11/12 朝刊 載 3) 「ジグザグ型の伝導性高分子材料」 日刊工業新聞 2013/4/10 朝刊 23 面 計 12 件 4)「電荷の移動速度向上」 日経産業新聞 2013/4/10 朝刊 6 面 5)「高性能の高分子半導体」京都新聞 2013/4/10 朝刊 25 面 6) 「分子つないで細~いひも」朝日新聞 2012/8/30 朝刊 16 面 7)「有機薄膜太陽電池の発電効率を向上」日本経済新聞 2012/8/28 朝刊 一般雑誌 1) 関修平、櫻井庸明、崔旭鎮, "半導体・絶縁体界面における電荷輸送の非接触定量測定技 術"機能材料, 34, 48-56 (2014). 2) 関 修平, "極限量子ビームで創る超微細構造体" ネットワークポリマー, 34, 279-285 (2013).3) 櫻井庸明 、関 修平, "有機半導体材料中の並進・非並進電荷移動度の多角的な評価と解 釈"液晶 17,67-77 (2013) 4) 関 修平, "1つの原子で多機能な材料を創る" 放射線化学 95, 3-10 (2013) 5) 関 修平、麻野敦資、丸井裕美、前吉雄太、大道正明、高野勝昌、"MeV 級の加速単一粒子に よる材料の創製・加工"放射線と産業 133,12-17(2012) その他

7. その他特記事項