

令和元年6月10日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05639

研究課題名(和文) 光熱変換反応を利用した pn ヘテロ接合薄膜の作製に関する研究

研究課題名(英文) Development of thin films with pn heterojunctions using photo and thermal responsive behavior

研究代表者

川本 益揮 (Kawamoto, Masuki)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：70391927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水中で自発的にpnヘテロ接合を形成する、水溶性ポリチオフェン/フラーレンナノ粒子/単層カーボンナノチューブ(SWCNT)三元ナノコンポジットの作製に成功した。ウエットプロセスで成膜したナノコンポジットフィルムは、擬似太陽光による光電変換能を示した。SWCNTの溶媒への分散化が可能な熱脱離性ポリチオフェンを開発した。分散液より得られたポリチオフェン/SWCNTナノコンポジットフィルムは、可溶部位の熱脱離反応によって、溶媒に不溶なフィルムとなった。溶媒蒸発法を用い、基板フリー熱電変換フィルムの作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

混ぜるだけで自発的にpnヘテロ接合を形成するナノコンポジットの作製に成功した。また、生体、環境に無害な水を用いて、エネルギー変換素子を作製することができた。クリーンウエットプロセスによる素子作製への展開が期待できる。

可溶部位の熱脱離反応によって溶媒に不溶な膜へと変換するパイ共役ポリマーの開発に成功した。また、SWCNTとの複合化と溶媒蒸発法を組み合わせ、フリースタANDINGフィルムを得る新手法を開発した。本成果は、フレキシブル熱電変換材料の開発に有用である。

研究成果の概要(英文)：Mixtures of water-soluble polythiophene, fullerene nanoparticle, and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in water formed self-assembled ternary nanocomposite with pn heterojunctions. A solution-processed nanocomposite film showed photoelectric energy conversion upon air mass 1.5 simulated solar illumination.

Thermally cleavable polythiophene derivatives were synthesized for dispersion of SWCNTs in solvents. A solution-processed polythiophene/SWCNTs nanocomposite film exhibited solid-state thermal cleavage of a solubilizing group, producing an insoluble composite film. A substrate-free thermoelectric composite film was fabricated by simple solvent evaporation.

研究分野：機能性高分子材料

キーワード：機能性高分子 ポリチオフェン 熱脱離反応 ウエットプロセス ヘテロ接合 カーボンナノチューブ  
光電変換 熱電変換

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機半導体によるヘテロ接合形成は、太陽電池、有機 EL、トランジスタ等のエネルギー変換素子に重要な要素技術である。特に、ウェットプロセスによるヘテロ接合の作製は、プリンテッドエレクトロニクスに必須の課題となっている。これまでに、印刷によるヘテロパターン形成が実現しているものの、溶媒の蒸発によるパターンの凝集が問題となっている。パターンの凝集を抑え、かつ簡便な手法でヘテロ接合を作製する、ウェットプロセス技術が待望されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、パイ共役ポリマーの光、熱応答とウェットプロセスを組み合わせ、シンプルかつ効率的にヘテロ接合を形成する手法を開発する。成膜したポリマーの光、熱変換応答を利用し、溶媒に不溶なフィルムへと変換する。ウェットプロセスによるヘテロ接合の実現と、光、熱などの外場に対するエネルギー変換能を詳細に検討する。

### 3. 研究の方法

光または熱に対して応答するポリチオフェン誘導体を合成した。ポリマーの熱物性を示差走査熱量計、熱重量分析-質量分析計より、評価した。また、ポリマーの電子、電気化学的特性を大気中光電子分光装置、サイクリックボルタンメトリーより確認した。フェムト秒過渡吸収測定より、ヘテロ接合界面における光誘起キャリア発生、再結合挙動を調べた。ウェットプロセスによって成膜した素子の光電変換、熱電変換特性を評価した。

### 4. 研究成果

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の水中分散が可能な n 型フラーレンナノ粒子を見いだした。フラーレンナノ粒子は、p 型水溶性ポリチオフェンとの間で、自発的に pn ヘテロ接合を形成した。また、ポリチオフェン/フラーレンナノ粒子/SWCNT からなる三元ナノコンポジットの水中分散液を用いて成膜した素子が、擬似太陽光による光電変換能を示した (論文⑥)。

SWCNT は、優れた電氣的、機械的特性を有する一次元ナノカーボンである。しかし、SWCNT の表面は疎水性のため、水中でただちに沈殿する。フラーレン (PC<sub>61</sub>BM) ナノ粒子 (直径: 30 nm) の水分散液と SWCNT を混和させ、超音波処理を施すと、ナノ粒子が SWCNT 表面に非共有結合的に付着し、SWCNT の水中分散を誘起した (図 1A)。この分散液へ水溶性ポリチオフェン (WSPT) を加えると、水中で自発的に pn ヘテロ接合を形成する三元ナノコンポジットとなることが、透過型電子顕微鏡像より明らかとなった (図 1B)。このナノコンポジットのキャリア発生、輸送特性をフェムト秒過渡吸収測定より評価した。波長 400 nm の光で、ポリチオフェンを励起すると、励起子は pn ヘテロ接合界面において 250 フェムト秒以内に発生し、キャリア移動、再結合過程が 5-30 ピコ秒で生じた。くし形電極 (チャンネル長: 5 ミクロン) へナノコンポジットの水分散液をキャストした素子 (膜厚: 630 nm) を作製し、光電変換特性を評価した。素子へ擬似太陽光 (AM1.5) を照射すると、光導電性を示した。電流値は電圧 1 V のとき、8.3 nA であった。

以上の結果より、混ぜるだけで自発的に pn ヘテロ接合を形成するナノコンポジットの作製に成功した。また、生体、環境に無害な水を用い、エネルギー変換素子を作製することができた。クリーンウェットプロセスによる素子作製への展開が期待できる。

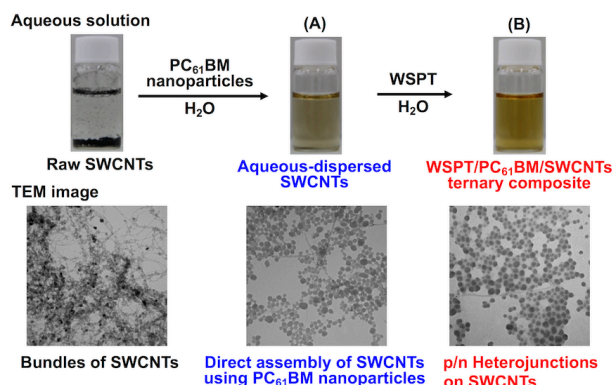


図 1 SWCNT 上に形成した水溶性ポリチオフェン (WSPT)/フラーレン (PC<sub>61</sub>BM) ナノ粒子からなる p/n ヘテロ接合 (A) PC<sub>61</sub>BM ナノ粒子を用いた SWCNT 水分散液, (B) WSPT/PC<sub>61</sub>BM ナノ粒子/SWCNTs 三元ナノコンポジット

熱によって可溶性部位が脱離するポリチオフェンが、SWCNT の分散剤として機能することを見いだした。得られた SWCNT 分散液を用い、ウェットプロセスによって、基板フリー熱電変換フィルムの作製に成功した (論文①, Front Cover に採用)。

側鎖にカーボネート部位と可溶部位を有する、ポリチオフェンを合成した (図 2A)。熱重量分析-質量分析測定より、ポリチオフェンは、脱炭酸を経由した可溶部位の熱脱離反応を示すこ

とがわかった。熱脱離前のポリチオフェンは、SWCNT の分散剤として機能し、SWCNT 表面に非共有結合的に吸着する。その結果、THF、あるいはエタノール中で SWCNT を分散することができた。得られた分散液をポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに入れ、溶媒を蒸発させると、ビーカーの底に、ポリチオフェン/SWCNT ナノコンポジットフィルムが自発的に形成した (図 2B(i))。このフィルムを加熱すると、ポリチオフェン可溶部位の固相熱脱離反応を生じ、溶媒に不溶性フィルムとなった (図 2B(ii))。得られた基板フリーナノコンポジットフィルムは、熱電変換特性を示した。25 °C のとき、熱電変換の指標となる性能指数は、0.03 と高い値を示した。

以上の結果より、可溶部位の熱脱離反応によって溶媒に不溶性膜へと変換するパイ共役ポリマーの開発に成功した。また、SWCNT との複合化と溶媒蒸発法を組み合わせ、フリースタンディングフィルムを得る新手法を開発した。本成果は、フレキシブル熱電変換材料の開発に有用である。

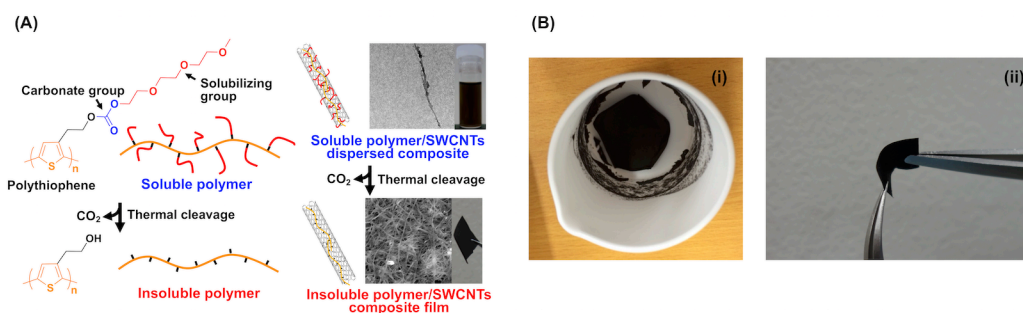


図 2 (A) 熱脱離性ポリチオフェンを用いた、SWCNT 分散液と不溶性ポリチオフェン/SWCNT ナノコンポジットフィルムの作製 (B) (i) ポリテトラフルオロエチレン製ビーカー中で溶媒蒸発法によって作製した、基板フリーポリマー/SWCNT ナノコンポジットフィルム (ii) 熱脱離反応後のフィルムをカットしたもの (サイズ: 12 mm x 12 mm, 膜厚: 90 ミクロン)

材料合成の過程で、新しい機能性材料の開発に成功した。具体的には、水溶液中で自己集合的に形成する、ポリチオフェンナノ粒子の多刺激応答クロミック挙動 (論文⑦)、非酵素的にタンパク質を nM オーダーで検出する、電界重合性チオフェンプローブ (論文②, Supplementary Journal Cover に採用)、光駆動分子スイッチング挙動を示す、フォトクロミックアトロプ異性ポリマー (論文③, Front Cover に採用) 等である。また、一段階でグラムオーダーの多環芳香族化合物を単離収率 96% で得る反応の開発に成功した (論文④, 産業財産権 1 件)。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Pan He, Satoshi Shimano, Krishnachary Salikolimi, Takashi Isoshima, Yohei Kakefuda, Takao Mori, Yasujiro Taguchi, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Noncovalent Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Thermally-Cleavable Polythiophenes for Solution-Processed Thermoelectric Films. ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 4211-4218. (査読有)  
DOI: 10.1021/acsami.8b14820
- ② Krishnachary Salikolimi, Hideyuki Miyatake, Toshiro Aigaki, Masuki Kawamoto, and Yoshihiro Ito, Thiophene-Conjugated Ligand Probe for Non-Enzymatic Turn-On Electrochemical Protein Detection. Anal. Chem. 2018, 90, 11179-11182. (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.analchem.8b03006
- ③ Fathy Hassan, Takafumi Sassa, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Light-driven Molecular Switching of Atropisomeric Polymers Containing Azo-binaphthyl Groups in the Side Chains. Polym. J., 2018, 50, 455-465. (査読有)  
DOI: 10.1038/s41428-018-0034-x
- ④ Fathy Hassan, Masuki Kawamoto, Krishnachary Salikolimi, Daisuke Hashizume, Takuji Hirose, and Yoshihiro Ito, One-pot Heterocyclic Ring Closure of 1,1'-Bi-2-naphthol to 7H-Dibenzo[*c, g*]carbazole. Tetrahedron Lett., 2018, 59, 99-102. (査読有)  
DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.11.054
- ⑤ Masuki Kawamoto, Pan He, and Yoshihiro Ito, Green Processing of Carbon Nanomaterials. Adv. Mater. 2017, 29, 1602423. (査読有)  
DOI: 10.1002/adma.201602423
- ⑥ Zha Li, Pan He, Hui Chong, Akihiro Furube, Kazuhiko Seki, Hsiao-hua Yu, Keisuke Tajima, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Direct Aqueous Dispersion of Carbon Nanotubes Using Nanoparticle-Formed Fullerenes and Self-Assembled Formation of p/n Heterojunctions with Polythiophene. ACS Omega 2017, 2, 1625-1632. (査読有)

DOI: 10.1021/acsomega.7b00175

- ⑦ Krishnachary Salikolimi, Masuki Kawamoto, Pan He, Toshiro Aigaki, and Yoshihiro Ito, Polythiophene Nanoparticles that Display Reversible Multichromism in Aqueous Media. *Polym. J.* 2017, 49, 429-437. (査読有)  
DOI: 10.1038/pj.2017.5.
  - ⑧ Hiroki Arazoe, Daigo Miyajima, Kouki Akaike, Fumito Araoka, Emiko Sato, Takaaki Hikima, Masuki Kawamoto, and Takuzo Aida, An Autonomous Actuator Driven by Fluctuations in Ambient Humidity. *Nat. Mater.* 2016, 15, 1084-1089. (査読有)  
DOI: 10.1038/nmat4693
  - ⑨ Zha Li, Tomoshi Kameda, Takashi Isoshima, Eiry Kobatake, Takeshi Tanaka, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Peptide Aptamer in Water below the Critical Micelle Concentration. *Langmuir*, 2015, 31, 3482-3488. (査読有)  
DOI: 10.1021/la504777b
  - ⑩ Seiichi Tada, Qingmin Zang, Wei Wang, Masuki Kawamoto, Mingzhe Liu, Michiru Iwashita, Takanori Uzawa, Daisuke Kiga, Masayuki Yamamura, and Yoshihiro Ito, *In vitro* Selection of a Photoresponsive Peptide Aptamer to Glutathione-Immobilized Microbeads. *J. Biosci. Bioeng.*, 2015, 119, 137-139. (査読有)  
DOI: 10.1016/j.jbiosc.2014.06.018
- [学会発表] (計 21 件)
- ① Hsiu-Pen Lin, Jun Akimoto, Yaw-Kuen Li, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Highly Aqueous Dispersion of SWCNTs Using a Functional Redox Polymer for Electrochemical Biosensors, 第 28 回インテリジェント・ナノ材料シンポジウム (2019)
  - ② Hsiu-Pen Lin, Jun Akimoto, Yaw-Kuen Li, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Amperometric Glucose Sensor Based on Aqueous-dispersed Single-walled Carbon Nanotubes Wrapped with a Redox Polymer, The sixth RIKEN-NCTU Symposium on Physical And Chemical Science & CEMS international Workshop on Supramolecular Chemistry And Functional Materials (2018)
  - ③ Hsiu-Pen Lin, Jun Akimoto, Yaw-Kuen Li, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Amperometric Glucose Sensor Based on Aqueous-dispersed Single-walled Carbon Nanotubes Wrapped with a Redox Polymer, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018)
  - ④ 川本益揮, 伊藤嘉浩, ジベンゾカルバゾールの高効率合成法の開発, nano tech 2018 国際ナノテクノロジー 総合展・技術会議 (2018)
  - ⑤ Fathy Hassan, Masuki Kawamoto, Krishnachary Salikolimi, Daisuke Hashizume, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, One-pot Synthesis of 7H-dibenzo[c,g]carbazole using Heterocyclic Ring Closure of 1,1'-Bi-2-naphthol, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2018 (2018)
  - ⑥ Krishnachary Salikolimi, Hideyuki Miyatake, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Development of electrochemical thiophene probes for quantitative detection of proteins, 第 66 回高分子討論会 (2017)
  - ⑦ Krishnachary Salikolimi, Masuki Kawamoto, Pan He, Toshiro Aigaki, Yoshihiro Ito, Development of polythiophene nanoparticles showing reversible multi-chromic response in aqueous media, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2017)
  - ⑧ Fathy Hassan, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Development of Azo-binaphthyl Polymers for Holographic Imaging, 第 28 回高分子学会埼玉地区懇話会 (2016)
  - ⑨ Masuki Kawamoto, Krishnachary Salikolimi, Pan He, Toshiro Aigaki, Yoshihiro Ito, Reversible Multichromic Polythiophene Nanoparticles, 2016 International Workshop on Supramolecular Chemistry & Functional Materials (2016)
  - ⑩ Fathy Hassan, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Development of Azo-binaphthyl Polymers for Holographic Imaging, 2016 International Workshop on Supramolecular Chemistry & Functional Materials (2016)
  - ⑪ Fathy Hassan, Takuji Hirose, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Photoresponsive behavior of axially chiral azobenzene polymers, 第 65 回高分子討論会 (2016)
  - ⑫ Krishnachary Salikolimi, Pan He, Toshiro Aigaki, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Multi-Chromic Response of Polythiophene Nanoparticles in Aqueous Media, 第 65 回高分子討論会 (2016)
  - ⑬ Pan He, Krishnachary Salikolimi, Takashi Isoshima, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto, Synthesis and Characterization of Polythiophene Derivatives Containing Thermocleavable and Solubilizing Groups, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2016 (2016)
  - ⑭ Krishnachary Salikolimi, Toshiro Aigaki, Yoshihiro Ito, and Masuki Kawamoto,

Multi-chromic Polymer Nanoparticles Composed of a Polythiophene Derivative in Aqueous Media, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2016 (2016)

- ⑮ 川本益揮, ナノマテリアルを用いたエネルギー変換材料, 第 11 回バイオものづくりシンポジウム (2016)
  - ⑯ Masaki Kawamoto, Zha Li, Akihiro Furube, Kazuhiko Seki, Keisuke Tajima, and Yoshihiro Ito, Self-assembled Polythiophene-Fullerene-Single-Walled Carbon Nanotube Ternary Nanocomposites Showing pn Heterojunction, Pacificchem 2015 (2015)
  - ⑰ Krishnachary Salikolimi, Pan He, Zha Li, Toshiro Aigaki, Yoshihiro Ito, and Masaki Kawamoto, Multi-Chromic Polymer Nanoparticles Composed of a Polythiophene Derivative in Aqueous Media, Pacificchem 2015 (2015)
  - ⑱ 川本益揮, ポリチオフェンナノ粒子の水中における多刺激クロミズム, 第 25 回日本 MRS 年次大会 (2015)
  - ⑲ Pan He, Krishnachary Salikolimi, Zha Li, Takashi Isoshima, Yoshihiro Ito, and Masaki Kawamoto, Thermocleavable Polythiophenes Containing Functional Leaving Groups, 第 64 回高分子討論会 (2015)
  - ⑳ Zha Li, Tomoshi Kameda, Takashi Isoshima, Yoshihiro Ito, Masaki Kawamoto, Development of Single-Walled Carbon Nanotube-Based Composites from an Aqueous Solution Containing the Peptide Aptamer Below the Critical Micelle Concentration, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2015)
  - ㉑ Krishnachary Salikolimi, Pan He, Zha Li, Toshiro Aigaki, Masaki Kawamoto, and Yoshihiro Ito, Development of Self-assembled Nanoparticles Composed of a Conjugated Polymer Showing Dual Chromic Response, 第 64 回高分子年次大会 (2015)
- [図書] (計 2 件)
- ① Masaki Kawamoto and Yoshihiro Ito, Photochemistry in *Photochemistry for Biomedical Applications*, pp. 3-23, Springer-Nature (2018)  
ISBN: 978-981-13-0152-0
  - ② Masaki Kawamoto, Takahisa Matsuda, and Yoshihiro Ito, Photochemical Processes of Polymers in *Photochemistry for Biomedical Applications*, pp. 25-50, Springer-Nature (2018)  
ISBN: 978-981-13-0152-0

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: カルバゾール誘導体及びビフェニル誘導体の製造方法並びに新規ビフェニル誘導体

発明者: 川本益揮, 伊藤嘉浩

権利者: 同上

種類: 特願

番号: 2018-155252

出願年: 2018

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8 桁):

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名: