

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：32641

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13712

研究課題名(和文) 液晶性ポリマーブラシを用いた有機半導体のナノ構造制御

研究課題名(英文) Control of nanostructures of organic semiconductors by using liquid crystalline-polymer brushes

研究代表者

池田 富樹 (Ikeda, Tomiki)

中央大学・研究開発機構・機構教授

研究者番号：40143656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイスにおけるナノ構造制御を目指し、側鎖に液晶性有機半導体を含有するポリマーブラシを作製した。表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法によりポリマーブラシを作製したところ、メタクリレート部位を有するペリレンジイミド(PDI)モノマーが良好な重合性を示した。PDIポリマーブラシのAFM測定から、PDIが数十ナノメートルスケールのドメインを形成することが分かった。さらにPDIポリマーブラシに電子ドナー材料をスピコートすることにより、PDIポリマーブラシをテンプレートとしてドナーとアクセプターのヘテロ構造を形成できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We developed surface-grafted polymer brushes containing liquid-crystalline semiconducting moieties in side chains aiming at precise control of nanostructures in organic devices. We synthesized semiconducting monomers containing perylene diimide (PDI), phthalocyanine and oligothiophene moieties. Among them, PDI monomers showed high reactivity for forming polymer brushes through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). The shape of the absorption spectrum of the polymer brush was similar to that of monomer, confirming the surface modification by PDI. Atomic force microscopy (AFM) images showed PDI domains with the widths in the order of ten nanometers. Furthermore, we prepared donor/acceptor heterostructures by spincoating poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) on a PDI polymer brush film. It was confirmed that P3HT was successfully introduced into the PDI polymer brush film, thanks to the insolubility of surface-initiated polymer brushes.

研究分野：高分子化学・材料化学・光化学

キーワード：液晶高分子 ディスコチック液晶 有機半導体 有機薄膜太陽電池 ポリマーブラシ ペリレンジイミド

### 1. 研究開始当初の背景

有機 EL・有機トランジスタ・有機薄膜太陽電池などの有機デバイスは、軽量・安価・フレキシブルであり多様な分子設計が可能であるが、特性向上が急務である。デバイスの電気・光学特性は半導体分子の配向・配列に強く依存する。さらに有機薄膜太陽電池は電子ドナーと電子アクセプターの複合体であり、その相分離構造がエネルギー変換効率に大きく影響する。

液晶性有機半導体は、自己組織化により分子が規則的に配列するため、有機デバイスの特性向上に大きく寄与し得る。とくに $\pi$ 共役分子であるフタロシアニンやペリレンジイミドにアルキル鎖を導入すると、円盤状分子がスタックした柱状(カラムナー)構造を形成し、高いキャリア移動度を示すことが知られている。しかし、従来の低分子液晶を用いる手法ではカラムナー構造の長さや方向を制御することが困難であった。

そこで、基板表面から高密度に高分子鎖を生成することができる表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法に着目した。この手法により作製された高密度ポリマーブラシにおいては、各高分子鎖が近傍の鎖との立体障害を避けるように基板と垂直方向に伸長する。ポリマーブラシの配向性と液晶の自己組織化能を利用することにより、カラムナー構造に代表される規則構造を適切に配置・配列することが可能になり、デバイス特性の飛躍的な向上が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、液晶性有機半導体を含むポリマーブラシを作製し、新規ナノ構造制御手法を確立することを目的とした。表面開始重合によりポリマーブラシを作製し、機能分子の集積を検討した。さらにポリマーブラシの不溶性を利用して、溶液プロセスで異種成分を導入することにより、有機薄膜太陽電池におけるヘテロ構造の構築を目指した(図1)。

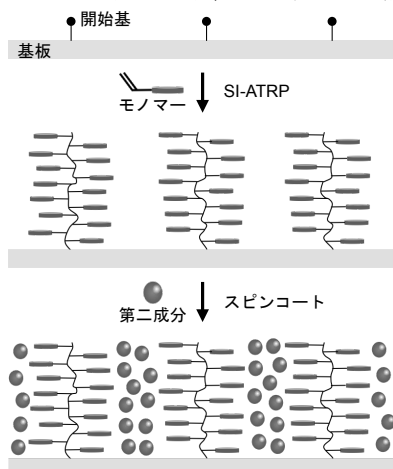


図1 ポリマーブラシとヘテロ構造作製の模式図

### 3. 研究の方法

#### (1) モノマーの合成

有機半導体モノマーとして、メタクリレート部位を有するペリレンジイミド(PDI)、フタロシアニン、オリゴチオフェンをそれぞれ合成した(図2)。

#### (2) ポリマーブラシの作製

シランカップリング剤を用いてガラス基板表面を重合開始剤で修飾した。この基板をモノマー、銅触媒、配位子の混合溶液に浸漬し、表面開始原始移動ラジカル重合(SI-ATRP)法によりポリマーブラシを作製した。

#### (3) ポリマーブラシの構造・物性評価

ポリマーブラシについて以下の測定を行い、構造と物性を評価した。

- ① 紫外可視吸収スペクトル測定
- ② 蛍光スペクトル測定
- ③ X線光電子分光分析(XPS)
- ④ 原子間力顕微鏡(AFM)観察
- ⑤ サイクリックボルタンメトリー

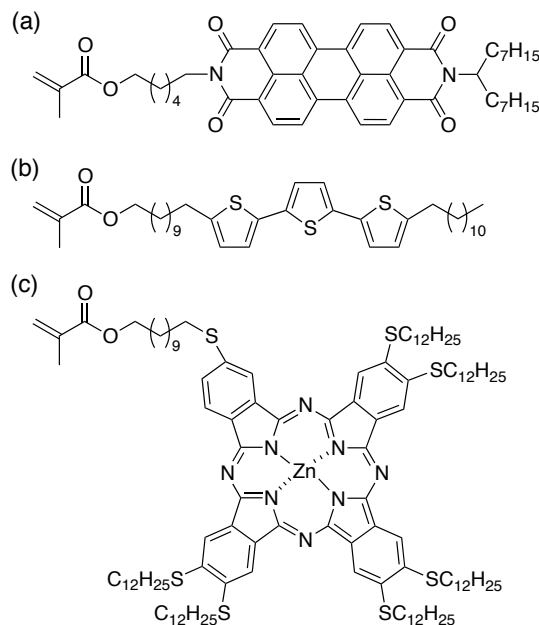


図2 モノマーの構造式。(a) PDI, (b) オリゴチオフェン, (c) フタロシアニン。

### 4. 研究成果

#### (1) ポリマーブラシの作製および構造・物性評価

図2のモノマーの重合を検討したところ、PDIモノマーが最も良好な重合性を示すことが分かったため、PDIについて優先的に研究を遂行した。SI-ATRP法により作製したPDIポリマーブラシの吸収スペクトルを図3に示す。スペクトル形状が溶液中のPDIリニアポリマーと同様であり、基板上にPDIが集積していることが分かった。良溶媒で超音波洗

浄した後も吸収スペクトルは変化せず、PDI ポリマーが基板と化学的に結合していることが明らかになった。また XPS 測定において PDI に由来する窒素の 1s 軌道のシグナルが検出された。以上のことから SI-ATRP 法により半導体部位を有するポリマーブラシを作製できることが分かった。

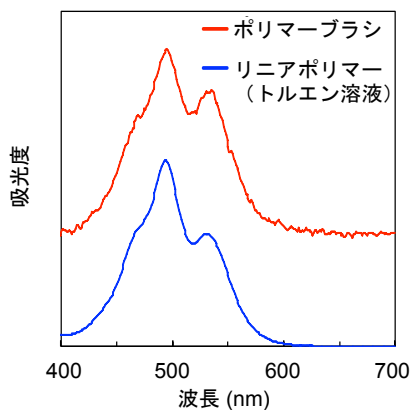


図 3 紫外可視吸収スペクトル

PDI ポリマーブラシを良溶媒に浸漬し、膨潤状態で蛍光スペクトルを測定したところ、PDI 由来の強い蛍光が現れた。一方、貧溶媒中および乾燥状態では蛍光強度が大幅に低下することが分かった。これは PDI の濃度消光に由来するものであり、ポリマーブラシ中において PDI が密に存在することを示している。

PDI ポリマーブラシの AFM 像を図 4 に示す。位相像における暗部が PDI 部位であると考えている。PDI が数十ナノメートルスケールのドメインを形成しつつ基板面上に集積することが分かった。フィルムの切削部位と表面との高低差から膜厚を評価したところ、5-10 nm であった。

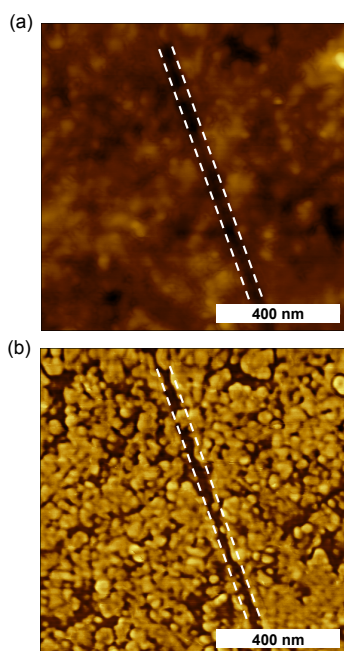


図 4 ポリマーブラシの AFM 像. (a)高さ像, (b)位相像. 破線は切削部位を示す.

またポリマーブラシを電子材料として利用するため、ITO ガラス基板からの SI-ATRP 法により PDI ポリマーブラシを作製した。通常のガラス基板を用いた場合と同条件で重合することにより PDI ポリマーブラシが得られた。ジクロロメタン中でサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、溶液中の PDI ポリマーと同様の酸化・還元ピークが現れた。このことは、シランカップリング剤を介した SI-ATRP 法により作製したポリマーブラシにおいて、側鎖の半導体部位と電極との間で電子の授受が可能であることを示している。

## (2) ポリマーブラシを用いた複合フィルムの作製

電子ドナー材料であるポリ (3-ヘキシルチオフェン) の溶液を調製し、電子アクセプター材料である PDI ポリマーブラシフィルムにスピコートすることにより、有機薄膜太陽電池に利用可能なドナー/アクセプター複合体を作製した。紫外可視吸収スペクトル (図 5 a) において、PDI の吸収を保ったまま P3HT 由来の吸収が現れた。また複合フィルムの蛍光スペクトル (図 5 b) を測定したところ、P3HT の導入により PDI 由来の蛍光が大きく消光された。これらのことから、溶液プロセスによりポリマーブラシと異種成分との複合化が可能であることが分かった。

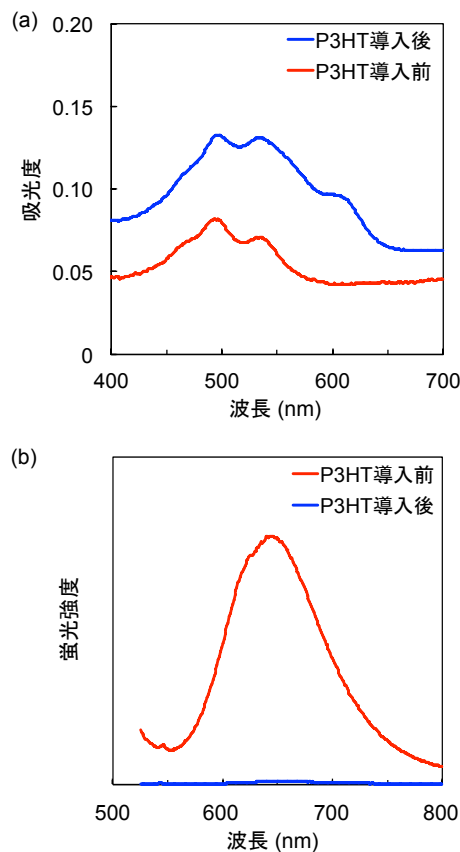


図 5 (a) P3HT 導入前後のポリマーブラシの紫外可視吸収スペクトル, (b)蛍光スペクトル.

### (3) 将来展望

本研究では、PDI ポリマーブラシの作製および異種成分との複合化に成功した。PDI ポリマーブラシにおいて観察されたドメイン構造は有機薄膜太陽電池の理想構造である相互貫入構造のテンプレートとして利用可能であると考えている。本研究においてはポリマーブラシの膜厚は 10 nm 程度であったが、デバイスへの応用には厚膜化すなわち重合度の増加が必要である。モノマーの溶解性を向上させて高濃度で重合、または融点の低いモノマーを用いて熔融状態で重合することにより高分子量化が可能であると予想している。さらに複合膜において適切なアニール処理を施すことにより、ナノ構造の最適化が期待できる。本研究で実現した液晶性有機半導体とポリマーブラシの融合が、有機材料の高性能化および新機能創製に向けた基盤になると期待する。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Toru Ube, Takahito Kosaka, Hiroto Okazaki, Kiyohiko Nakae Tomiki Ikeda, A Block Copolymer of Crosslinkable Polythiophene and Removable Poly(ethylene oxide) for Preparing Heterostructures of Organic Semiconductors, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, Vol. 5, 2017, pp. 1414-1419  
DOI:10.1039/c6tc04409c
- ② Masahiro Kaneko, Nana Takayanagi, Toru Ube, Masa-aki Haga, Tomiki Ikeda, Nano Structures of Thin Films of Block Copolymers with Oligothiophene Side Chains, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, Vol. 617, 2015, pp. 58-66  
DOI:10.1080/15421406.2015.1075823
- ③ Takahito Kosaka, Toru Ube, Masa-aki Haga, Tomiki Ikeda, Synthesis of Polythiophene with a Photo-Crosslinkable Side Chain, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, Vol. 617, 2015 pp. 67-72  
DOI:10.1080/15421406.2015.1075826

[学会発表] (計 7 件)

- ① 柳橋 尚斗, 宇部 達, 池田 富樹, 側鎖にオリゴチオフェンを有する液晶性ブロック共重合体のナノ構造制御, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月 16 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)
- ② 柳橋 尚斗, 宇部 達, 池田 富樹, 熊 桂 栄, 邹 呈, 王 京霞, 江 雷, 液晶性オリゴチオフェンを有するブロックコポリマーの合成と機能評価, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 15 日, タワー

ホール船堀 (東京都・江戸川区)

- ③ 野島 一馬, 宇部 達, 池田 富樹, 側鎖にペリレンジイミドを有するポリマーブラシの合成, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016 年 11 月 15 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)
- ④ Kazuma Nojima, Toru Ube, Tomiki Ikeda, Polymer Brush with Perylene Diimide Moieties in the Side Chains, 20th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2016), 2016 年 10 月 20 日, Shanghai (China).
- ⑤ Naoto Yanahashi, Toru Ube, Tomiki Ikeda, Guirong Xiong, Cheng Zou, Jingxia Wang, Lei Jiang, Control of Nanostructures and Electrical Properties of Block Copolymers with Liquid-Crystalline Oligothiophenes, 20th International Symposium on Advanced Display Materials & Devices (ADMD 2016), 2016 年 10 月 20 日, Shanghai (China).
- ⑥ 柳橋 尚斗, 宇部 達, 池田 富樹, 熊 桂 栄, 邹 呈, 王 京霞, 江 雷, 液晶性オリゴチオフェンを有するブロックコポリマーの合成とナノ構造評価, 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 16 日, 神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県・横浜市)
- ⑥ 野島 一馬, 宇部 達, 池田 富樹, 側鎖にディスコチック液晶分子を有するポリマーブラシの合成, 2016 年日本液晶学会討論会, 2016 年 9 月 7 日, 大阪工業大学大宮キャンパス (大阪府大阪市)
- ⑦ 野島 一馬, 宇部 達, 芳賀 正明, 池田 富樹, 側鎖に液晶性フタロシアニンを有するポリマーブラシの作製, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~ikedalab/index.html>

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

池田 富樹 (IKEDA, Tomiki)  
中央大学・研究開発機構・機構教授  
研究者番号: 40143656

#### (2) 連携研究者

宇部 達 (UBE, Toru)  
中央大学・研究開発機構・機構助教  
研究者番号: 80613364