

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750129

研究課題名(和文)有機ラジカル含有ブロック共重合体の精密合成と相分離制御から見た電荷蓄積機能の展開

研究課題名(英文) Radical-Containing Block Copolymers: Microphase Separation and Charge Storage/Transport Modulation in the Organic Thin Film Devices

研究代表者

須賀 健雄 (SUGA TAKEO)

早稲田大学・理工学術院・講師

研究者番号：10409659

研究成果の概要(和文)：200字

安定かつ迅速な電荷授受能を有するラジカルと電荷補償能を果たすイオン対を、(1) TEMPO/イオン置換ブロック共重合体、(2)汎用ブロック共重合体へのTEMPO-イオン液体の選択的集積化、の2つの手法でマイクロ相分離ドメインに精密に組み込み、相分離構造(スフィア、シリンダーなど)、およびその配向性により有機薄膜素子でのメモリ特性の発現、調節の創り分けが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Redox-active radicals and ion pairs for charge compensation were incorporated into the microphase-separated domains, to modulate charge-injection/-transport properties, especially for a new design of organic nonvolatile memory. Radical/ion-containing block copolymers were prepared via stepwise controlled radical polymerization, or selective incorporation of TEMPO-ionic liquids into block copolymers, which construct the well-defined radical- and ionic-domains, and their interface. The correlation between the morphology and memory characteristics was investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成、機能性高分子、高分子構造・物性、有機電子材料・素子、高分子薄膜・表面

1. 研究開始当初の背景

安定有機ラジカル種の安定かつ迅速な酸化還元能に着目して、筆者らは高出力有機二次電池の電極活物質として報告してきた(基盤B: 代表西出宏之教授、分担者として実施。

H. Nishide, et al., *Science*, **2008**, *319*, 737; T. Suga, et al., *Chem. Comm.* **2007**, 1730; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 3167)。特にニトロキシド、ガルビノキシルラジカルの p、n 型レドックス能を両極として全有機電池を実

現するとともに、高容量化の指針として、「ラジカルの高密度化」に重点を置いて展開していた。

一方、有機ラジカルの持つ「電荷輸送」、「電荷蓄積」能に着目すると、有機メモリ、有機トランジスタ、有機太陽電池など多くの有機(薄膜)デバイスへの展開が期待できる。このような電解液のない(乾いた)系への有機ラジカルの適用は未開拓であり、バルクの性質に加え、「ラジカルの高密度化」ではない新たな設計指針が不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究では、二次電池電極活物質として展開してきたラジカル高分子の安定かつ迅速な電荷授受能に着目し、電解液のない乾いた有機薄膜素子、特に簡便な単層素子構成でメモリ特性を発現させるべく、構成部材となる機能分子の設計・精密合成と集積化、素子構成の最適化を目的としている。ラジカル置換ブロック共重合体の精密合成や汎用ブロック共重合体とイオン液体の親和性を活かした選択的集積化、相分離挙動評価など、高分子合成や高分子物性の基礎知見からも興味深い。

3. 研究の方法

「ラジカルの高密度化」に替わる新たな設計指針として、「場(界面・モルフォロジー)の精密制御」が機能発現の鍵になると筆者らは予測し、ブロック共重合体を用いたマイクロ相分離構造の適用を着想した。2種類以上の非相溶高分子から成るブロック共重合体は、自己組織化によりナノ～メソスケールの多様な相分離構造を構築する。マイクロ相分離構造は、ソフトリソグラフィ、高分子テンプレート、分子集合、触媒分野などへの応用が期待されているが(T. P. Russell, et al., *Nature*, **2005**, 434, 55.他)、研究対象は、主に汎用高分子(ポリスチレン-*b*-ポリエチレンオキシドなど)が中心で、機能性部位を持つブロック共重合体の相分離挙動およびその制御は報告例が少ない。本研究では、(1) TEMPO/イオン置換ブロック共重合体、(2) 汎用ブロック共重合体への TEMPO-イオン液体の選択的集積化、の2つの手法でラジカル、イオン対をマイクロ相分離ドメインに精密に組み込み、有機薄膜素子として評価した(図1)。

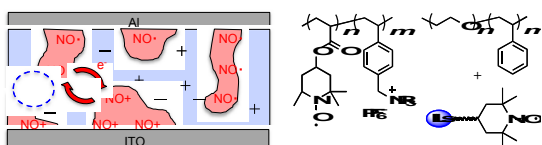


図1. ブロック共重合体のマイクロ相分離を用いた有機メモリの模式図

4. 研究成果

(1) メモリ特性発現に不可欠な構成要素の抽出

メモリ特性の発現に不可欠な構成要素を抽出するため、モデル素子を作製、*J-V*測定した。ポリメチルメタクリレート(PMMA)をマトリックスとして、TEMPOのみ、有機塩(TBAPF₆またはイオン液体BmimPF₆)のみを混合した単層素子ではスイッチングが観測されず、TEMPOと有機塩両者を加えた素子のみ10²のON-OFFスイッチング特性が観測された(図2)。同様に、TEMPO置換メタクリレートPTMAでも有機塩をドープした場合のみスイッチング特性を示し、レドックス種(ラジカル)と、電荷注入を補償する有機塩の存在がメモリ特性の発現に寄与していることが示された。

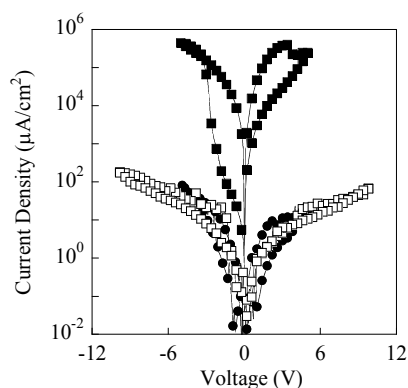
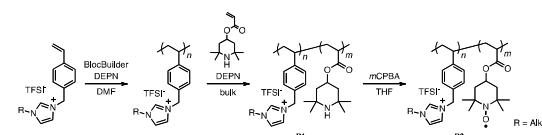


図2. モデル素子の *J-V* 特性 (ITO/[PMMA containing TEMPO(●), BmimPF₆(□), or TEMPO+BmimPF₆(■)]/Al.)

(2) ラジカル/イオン置換ブロック共重合体の精密合成とメモリ特性

ニトロキシド系開始剤BlocBuilderを用いた精密ラジカル重合により、イミダゾリウム塩を置換したイオン性モノマー、ラジカル前駆体モノマーとして4-アクリロイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを段階的に重合し、ブロック共重合体P1($M_n = 16,000$)を得た(スキーム1)。DOSYスペクトルにおいて各モノマー由来のピークが同一拡散係数を示し、ブロック共重合体の生成を支持した。P1をmCPBAにより化学酸化し、ラジカル/イオンセグメントを有するブロック共重合体P2へと誘導した。P2の示差熱分析(DSC)では各ドメインに対応する2つの T_g を示し、得られた薄膜の磁気力顕微鏡(MFM)像が原子間力顕微鏡(AFM)のphase像に一致したことから、各セグメントに対応するマイクロ相分離構造の構築を支持した。



スキーム 1

(3) TEMPO-イオン液体のマイクロ相分離構造への選択的取り込みと有機メモリ

汎用ブロック共重合体であるポリ(スチレン-*b*-エチレンオキシド)(PS-*b*-PEO)のPEO相に、イミダゾリウム塩などのイオン液体が自己組織化により選択的に取り込まれることが最近報告されている。我々は、“機能分子のキャリアー”としてイオン液体に着目し、機能部位としてTEMPOを置換したイオン液体を合成、マイクロ相分離したPEO相への選択的な導入を試みた。示差熱分析(DSC)では、TEMPO-イオン液体の導入にともないPEO相の融点が消失し(PSのガラス転移温度は変化せず、図3)、TEM・断面SEM像より、PEO相の1による膨潤が示された。ラジカルPEO相への選択的取り込みは磁気応答(MFM)像からも支持された。

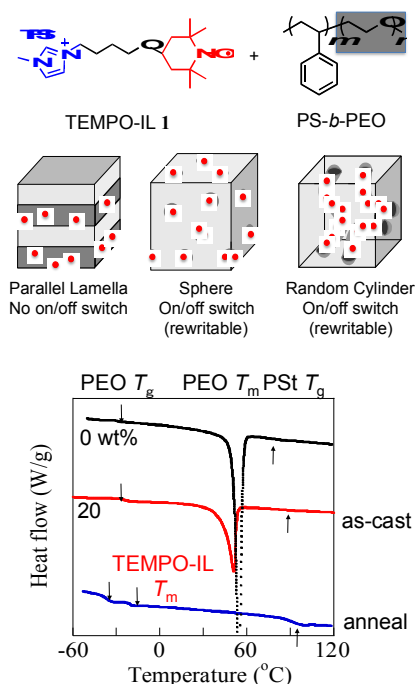


図3. TEMPO-イオン液体のPEO相への選択的取り込みとDSC測定

ITO上に相分離膜を形成、Al上部電極を真空蒸着した単層素子では、TEMPOイオン液体1(10-20 wt%)の添加により、 10^{2-3} のOn/Offスイッチングを示し、 10^4 以上繰り返し書き込み可能なメモリ特性を示した。

PS-*b*-PEOのセグメント長、およびTEMPO-イオン液体1の添加割合によりPEO相が膨潤し、マイクロ相分離挙動も変化する。水平Lamella構造ではOn/Off挙動を示さないが、Sphere, Cylinder構造では書き込み可能なメモリ特性を示し、相分離構造およびその配向性の制御によりメモリ特性を制御できることを明らかにした(図4)。

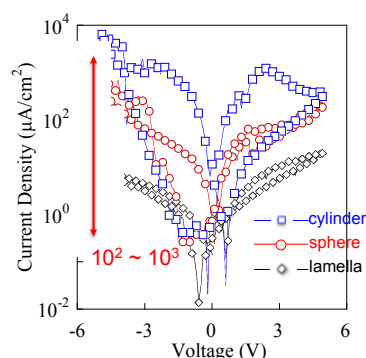


図4. モルフォロジーの違いとメモリ特性

(4) 結論および将来展望

マイクロ相分離したラジカル、イオンドメインを創り込み、2つの電極で挟んだ簡便な単層素子が、水平ラメラ構造ではメモリ特性を示さないが、垂直配向では1回書き込み型、スフィア、ランダム配向したシリンダー構造では繰り返し書き込み可能なメモリ特性(On/Off比2~3桁、1万回以上)を示した(図2)。同じ構成部材でもマイクロ相分離構造やその配向性の違いでメモリ特性の発現、調節の創り分けができたことは興味深い。相分離ドメインに機能を創り込むことで、素子構成も従来の積層型から単層型素子へと簡便化し得た。究極的には1ビット1ドメインの記録密度も期待できる。一方で、今後の展開として、マイクロ相分離構造とメモリ特性発現の詳細な機構を解明すべく、米・国立標準技術研究所(NIST)との共同で小角X線・中性子散乱から詳細なマイクロ相分離構造、電荷移動過程などを解析している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, “P- and N-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer toward a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices with Variable Configuration”, *Advanced Materials*, **23**, 751-754 (2011). 査読有
2. K. Oyaizu, T. Kawamoto, T. Suga, H. Nishide, “Synthesis and Charge Transport Properties of Redox-active Polyethers with Large Site Density”, *Macromolecules*, **43**, 10382-10389 (2010). 査読有
3. T. Suga, S. Takeuchi, T. Ozaki, M. Sakata, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis of Poly(oxoammonium salt)s and Their Electrical Properties in the Organic Thin Film Device.” *Chemistry Letters*, **38**, 1160-1161

- (2009). 査読有
4. T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, "Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery." *Advanced Materials*, **21**, 1627-1630 (2009). 査読有
- [学会発表] (計 29 件)
1. T. Suga, H. Nishide, "Redox-Active Radical Polymers for Rapid Charge-Storage and -Transport", 241st ACS National Meeting & Exposition, Anaheim, CA, United States, 2011.3.27-31. (招待講演)
 2. T. Suga, H. Nishide, "Redox-Active Radical Polymers for Charge-Storage/Transport Materials: Organic Rechargeable Battery and Memory Applications", The 4th International Symposium on Polymer Materials Science, NIST, Gaithersburg, 2010.10.28-29. (招待講演)
 3. T. Suga "Redox-Active Radicals in Self-Assembled Block Copolymer "Playground": New Approaches toward Organic Nonvolatile Memory", The 4th International Symposium on Polymer Materials Science, NIST, Gaithersburg, 2010.10.28-29.
 4. 須賀健雄、竹内絢哉、阪田美紀、堀江拓哉、西出宏之、「ラジカル/イオンドメインの自己組織化と有機薄膜素子への展開」第59回高分子討論会、札幌、2010.9.15.-17.
 5. 中岡伊織、須賀健雄、西出宏之、「ポルフィリン含有ビニルピリジンブロックコポリマーの合成とナノパターン基板上でのマイクロ相分離構造の配向」第59回高分子討論会、札幌、2010.9.15.-17.
 6. T. Suga, "Redox-Active Radical Polymers for Charge-Storage/Transport Materials", NIST Seminar, Gaithersburg, 2010.8.9.(招待講演)
 7. T. Suga, "Redox-Active Radical Polymers for Charge-Storage/Transport Materials", Polymer Seminar, Univ. of Mainz, Mainz, 2010.7.19.(招待講演)
 8. T. Suga "Functional Materials in Self-Assembled Block Copolymer "Playground": New Approaches toward Organic Nonvolatile Memory and Optical Sensor" Macro2010, 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, 2010.7.11-16
 9. 高橋周作、竹内絢哉、須賀健雄、西出宏之、「マイクロ相分離膜におけるラジカル含有イオン液体の自己組織化と機能制御」第4回超分子若手懇談会、大阪、2010.7.9.-10.
 10. 阪田美紀、須賀健雄、西出宏之、「ラジカル/イオンドメインを有するブロック共重合体の合成と自己組織化」第4回超分子若手懇談会、大阪、2010.7.9.-10.
 11. S. Takeuchi, T. Suga and H. Nishide, "Morphological Investigation of Charge Transport Properties for TEMPO/Ion-Incorporated Block Copolymer Films toward Organic Nonvolatile Memory." International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), Kyoto, Japan, 2010.7.4-9.
 12. T. Suga, S. Takeuchi, M. Sakata, H. Nishide, "Self-assembled, Radical-Ion-Containing Block Copolymers for Electronics Applications" International Symposium on Polymer Chemistry, PC 2010, Suzhou, June 2-6 2010, China (招待講演)
 13. 須賀健雄、阪田美紀、竹内絢哉、西出宏之、「精密ラジカル重合によるラジカル/イオン含有ブロック共重合体の合成と相分離構造」第59回高分子学会年次会、横浜、2010.5.27
 14. 中岡伊織、須賀健雄、西出宏之「ビニルピリジンブロック共重合体の合成とそのポルフィリン錯体のマイクロ相分離構造」第59回高分子学会年次会、横浜、2010.5.27
 15. 須賀健雄、「ラジカル/イオン含有相分離膜の構築と電荷蓄積・輸送」超分子研究会「電荷分離・輸送材料を指向した超分子デザイン」東京、2010.5.12(招待講演)
 16. 須賀健雄、阪田美紀、竹内絢哉、西出宏之、「精密ラジカル重合によるラジカル/イオン含有ブロック共重合体の合成と相分離構造」第59回高分子学会年次会、横浜、2010.5.
 17. 須賀健雄、竹内絢哉、阪田美紀、西出宏之、「ラジカル/イオン含有マイクロ相分離膜の有機メモリ素子への応用」日本化学会第90春季年会、大阪、2010.3.
 18. 阪田美紀、須賀健雄、西出宏之、「ラジカル/イオンドメインを有するブロック共重合体の合成とそのメモリ特性」日本化学会第90春季年会、大阪、2010.3.
 19. 堀江拓哉、須賀健雄、西出宏之「ニトロニルニトロキシド置換ポリチオフェンの合成と蛍光特性」日本化学会第90春季年会、大阪、2010.3.
 20. 高橋周作、江口昌生、中岡伊織、須賀健雄、西出宏之「イミダゾール/ポルフィリン含有ブロック共重合体の合成とマイクロ相分離構造」日本化学会第90春季年会、大阪、2010.3.
 21. T. Suga, S. Takeuchi, T. Ozaki, M. Sakata, H. Nishide, "Radical/Ion-Containing Block Copolymers: Synthesis, Morphology, and Charge Storage/Transport Modulation in the Organic Thin Film Devices", 11th Pacific Polymer Conference 2009, Cairns, 2009.12.

22. T. Suga, S. Takeuchi, H. Nishide, "Radical-Containing Block Polyelectrolytes: Synthesis, Morphology, and Charge Storage/Transport Modulation in the Organic Thin Film Devices" The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, 2009.10.
23. T. Ozaki, T. Suga, H. Nishide, "Synthesis of Acrylate-based Block Copolymer Containing TEMPO Radical and Memory Characteristics of the Organic Thin-Film Devices", The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, 2009.10.
24. S. Takeuchi, T. Suga, H. Nishide, "Enhanced Charge Storage/Transport in the TEMPO- and Ion-Incorporated Polymers and their Organic Nonvolatile Memory", The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, 2009.10.
25. 須賀健雄、竹内絢哉、尾崎貴則、西出宏之、「ラジカル/イオン含有ブロック共重合体のミクロ相分離構造と有機薄膜素子における電荷蓄積・輸送」高分子学会討論会、熊本、2009.9.
26. T. Suga, "Radical Polymers for Organic-Based Thin Film Devices", 2009 Gordon-Kenan Graduate Research Seminar (Polymers), South Hadley, MA, 2009.6.
27. T. Suga, "Radical Polymers for Organic-Based Rechargeable Device", 2009 Gordon Research Conference (Polymers), South Hadley, MA, 2009.6.
28. 須賀健雄、尾崎貴則、竹内絢哉、伊藤正泰、薄健太郎、小柳津研一、西出宏之、「TEMPO/オキソアンモニウム塩置換高分子薄膜素子の電気・誘電物性」第58回高分子学会年次大会、神戸、2009.5.
29. 須賀健雄、B. D. Mather、T. E. Long、西出宏之、「ミクロ相分離構を持つラジカル含有ブロック共重合体」第58回高分子学会年次大会、神戸、2009.5.

[図書] (計1件)

T. Suga, H. Nishide, "Rechargeable Batteries Using Robust But Redox-Active Organic Radicals", ed by Robin G. Hicks, "Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-electron Compounds", Wiley, pp507-519 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 「有機薄膜太陽電池」

発明者: 西出宏之、須賀健雄、伊藤正泰

権利者: 早稲田大学、パナソニック電工(株)

種類: 特許出願

番号: 2009-260989

出願年月日: 2009年11月.

国内外の別: 国内

[その他]

受賞

(1) The 1st FAPS Polymer Congress, Nagoya, 2009.10. Young Scientist Poster Award

(2) Gordon-Kenan Graduate Research Seminar (Polymers), South Hadley, MA, 2009.6. 若手優秀口頭発表2件の1つに選ばれるホームページ等

<http://www.all-waseda.com/news/research/1638>

<http://www.pcw-gcoe-waseda.jp/jpn/achievement/s/awards/86.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須賀 健雄 (SUGA TAKEO)

早稲田大学・理工学術院総合研究所・講師

研究者番号: 10409659