

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620180

研究課題名(和文) 液晶性高分子半導体薄膜におけるヘテロ接合界面の精密設計と有機太陽電池への展開

研究課題名(英文) Precise design of heterojunction interface in liquid crystalline diblock copolymer film having semiconducting mesogen units

研究代表者

浅岡 定幸 (Asaoka, Sadayuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：50336525

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)：我々はこれまでに、側鎖に液晶メソゲンを有する両親媒性液晶ブロック共重合体が、薄膜中で基板に対して完全垂直配向した高規則性ヘキサゴナルシリンドラー型のマイクロ相分離構造薄膜を形成することを報告している。本研究では、n型の有機半導体分子であるペリレンジイミド(PDI)をメソゲン部に導入した新規両親媒性ブロック共重合体を合成し、薄膜中でスフィア型のマイクロ相分離構造を形成することを見出した。薄膜中でPDIユニットはエキシマー形成が可能な程度まで近接しており、ホッピングによる電荷移動が可能な距離にあることが判った。

研究成果の概要(英文)：The amphiphilic liquid crystalline diblock copolymer composed of poly(ethylene oxide) and poly(methacrylate) having azobenzene-type liquid crystalline mesogen units in the side chain afford normally oriented cylindrical phase-segregated nanostructures in the thin film. In this study, a novel amphiphilic diblock copolymer having n-type semiconducting perylenediimide (PDI) in the side chain was synthesized. The diblock copolymer showed the isotropic transition at 170 °C, which although much smaller than that of azobenzene-type block copolymer, implying the stacking interaction between the mesogens should be very weak. This copolymer did not show exceptional expansion of cylindrical phase like the azobenzene-type copolymer, to give bcc spherical nanostructure in the thin film according to the ordinary Flory-Huggins-type phase diagram. The stacking distance between the PDI units was calculated to be 0.67 nm, which allow the charge transportation by hopping between PDIs.

研究分野：有機化学

キーワード：高分子機能材料

1. 研究開始当初の背景

有機半導体分子に精密に設計された電子・光機能を最大限に発揮させるためには、分子の集積・配向を制御することが極めて重要である。液晶は単結晶には及ばないものの極めて高い秩序性を持っており、基板に対して配向を制御する手法が確立されていることから、これまでに液晶性を有する様々な有機半導体分子が設計・合成されてきた。特に最近では、ジチエノチオフェン誘導体のようにアモルファスシリコンを凌ぐ高速電荷移動度を示すものが報告されており、トランジスタや太陽電池、EL など様々なデバイスへの応用展開が期待されている。

有機薄膜太陽電池への応用については、最近、**p** 型有機半導体液晶にフラーレン誘導体 (PCBM) を混合した系で、4%の変換効率が達成されている。一般に有機薄膜太陽電池では、励起子の拡散限界 (10 nm 程度) による規制により、光励起される有機半導体層のドメインサイズが約 20 nm 以下であり、生成した電荷が効率よく電極まで到達するために、**p** 型および **n** 型ドメインが電極まで完全に繋がった形をもつ、ナノ構造体が理想とされている。しかし、単純な混合では **p** 型と **n** 型ドメインは薄膜中でランダムに位置するため、明確な規則構造を意図的に作ることは不可能である。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、側鎖に液晶メソゲンを持つ両親媒性液晶ブロック共重合体を用いることによって、液晶の配向性を利用して、基板に対して完全垂直配向した高規則性ヘキサゴナルシリンダー型のマイクロ相分離構造薄膜を得ることに成功している。本研究では、**p** 型または **n** 型の有機半導体分子を側鎖液晶メソゲン部に導入した両親媒性液晶ブロック共重合体を新たに設計・合成し、対となる有機または無機半導体をシリンダー部にドメイン選択的に導入することによって、上述の理想的なナノ構造をもつ有機薄膜太陽電池の作製を目指す。

3. 研究の方法

(1) 側鎖型高分子液晶への半導体特性の付与

我々の両親媒性液晶ブロック共重合体の疎水部は、側鎖にリンカーを介して液晶分子を結合したポリメタクリル酸エステル (PMA) から成る。この疎水性液晶鎖は、液晶メソゲンが気相界面に垂直に配向したスメクチック相をとり、PMA 主鎖は界面に対して水平に配列するため、結果として親水性のポリエチレンオキシド (PEO) から成るシリンダードメインは気相界面 (あるいは基板) に対して垂直配向する。この一連の過程は、薄膜を液晶の等方相転移点以上で熱処理し、冷却する過程で達成されるため、適切な熱特性 (液晶特性) を有する親・疎水鎖を設計することが、高い構造規則性を達成するための

鍵である。

ペリレンジイミド (PDI) は代表的な **n** 型有機半導体であり、最近 *N*- α 位に分岐を持つ長鎖アルキル基を導入した燕尾型の PDI が盛んに研究され、塗布プロセスで利用可能な溶媒への十分な溶解性を確保し、一部のものでは液晶性を示すものが報告されている。一方、**p** 型の有機半導体液晶に関しては、これまでにジチオフェンアントラセンやジフェニルジチオフェン、ベンゾチエノベンゾチオフェンなどをメソゲンコアとして有する多種多様な液晶分子が報告されており、特に移動度の高いものでは高次のスメクチック相を呈することが知られている。

そこで本研究ではまず、**n** 型有機半導体分子として PDI を、**p** 型有機半導体分子としてジチオフェンアントラセンおよびジフェニルジチオフェンを、それぞれ疎水性液晶鎖のメソゲン部に導入した両親媒性液晶ブロック共重合体の合成を検討し、得られたポリマーの薄膜中でのナノ構造評価を行った。

(2) シリンダードメインへの半導体の導入

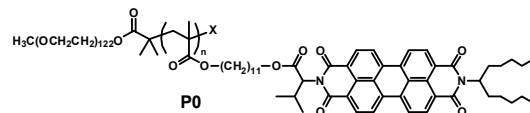
シリンダードメインを形成する PEO は常温で液体状態であることから、種々の分子を透過・充填することができる。疎水性ドメインに導入した有機半導体の対となる半導体特性を有する高分子または無機化合物を、シリンダードメインに位置選択的に導入することにより、理想的なナノ構造を有する **p**-**n** 接合が形成できるものと期待される。

本研究では、親水性の **p** 型半導体高分子を混合製膜する手法について検討した。

4. 研究成果

(1) 側鎖に有機半導体分子を導入したモノマーの合成

我々はすでに、燕尾型の PDI を側鎖に導入した PMA を疎水鎖とする両親媒性ブロック共重合体 **P0** の合成に成功している。しかし PDI の融点が非常に高いため、薄膜中での熱処理による構造規則性の改善は困難であった。



燕尾部にシロキサンを導入した PDI では、液晶相転移温度が大きく低温シフトすることが報告されている。そこで本研究では、図 1 の合成経路により、側鎖リンカー部にジシロキサンユニットを導入し、燕尾部の長さの異なる二種のモノマー **M1a, b** を合成した。

一方、**p** 型有機半導体分子についても図 2 の経路により合成を検討した。ジチオフェンアントラセンおよびジフェニルジチオフェンのいずれの場合も、合成中間体の空気中での安定性が低いため、現在メソゲンコアの合成までに留まっている。今後、合成経路の再検討や分子設計の見直しにより、モノマー合

成を進める予定である。

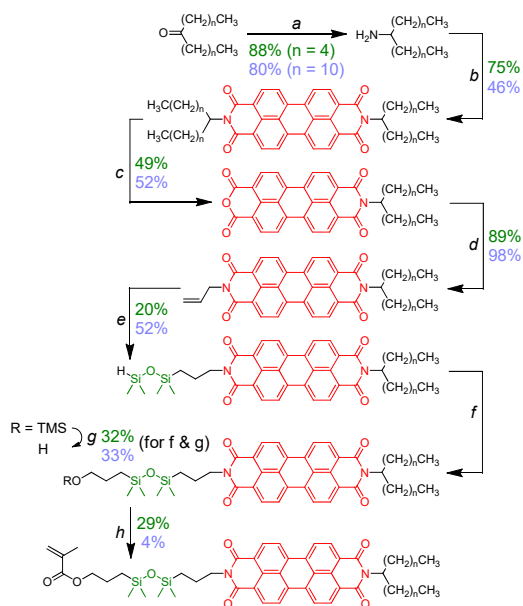


図 1 PDI をメソゲンとする液晶モノマーの合成経路: (a) NH_4OAc , $\text{NaCNBH}_3/\text{MeOH}$; (b) PTCDA, $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{imidazole}$; (c) $\text{KOH}/t\text{BuOH}$; (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{quinoline}$; (e) 1,1,3,3-tetramethyldisiloxiane, $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Pt}/\text{toluene}$; (f) $\text{TMSOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{Pt}/\text{toluene}$; (g) citric acid/ $\text{MeOH}-\text{THF}$; (h) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; (i) CuCl , HMTETA/ toluene ; (j) $\text{H}_3\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{122}\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, cat./ CH_2Cl_2 .

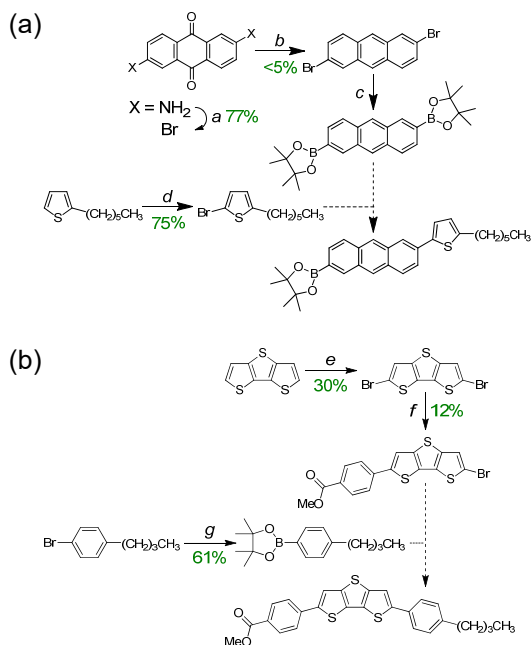


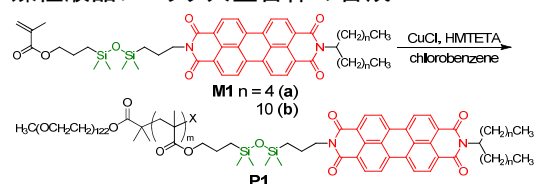
図 2 ジチオフェンアントラセン(a)およびジフェニルジチオフェン(b)をメソゲンとする液晶モノマーの合成経路: (a) (a) $t\text{BuONO}$, $\text{CuBr}_2/\text{AcCN}$; (b) $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$; (c) Bis(pinacolato)diboron, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$, AcOK/DMSO ; (d) $\text{NBS}/\text{AcOH}-\text{CHCl}_3$; (e) NBS/DMF ; (f) 4-methoxycarbonylphenylboronic acid

pinacol ester, $\text{Pd}(\text{PPh})_4/\text{THF}-\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$; (g) $n\text{BuLi}$, isopropoxyboronic acid pinacol ester/ THF .

(2) PDI を側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の合成とナノ構造評価

PEO マクロ開始剤を用いた原子移動ラジカル重合法により **M1a,b** を重合し、いずれも低分散性の両親媒性ブロック共重合体 **P1a,b** を得た (表 1)。

表 1 ATRP 法による側鎖に PDI を導入した両親媒性液晶ブロック共重合体の合成^a



monomer	M_N^b	M_W/M_N^b	DP^c	f_{PEO}^d
M1a	23000	1.09	33	0.15
M1b	30000	1.07	38	0.12
	49000	1.20	81	0.06

^a $[\text{Cu}(\text{HMTETA})]/[\text{I}]_0 = 4$, $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0 = 26-40$; ^bPS 換算; ^c $^1\text{H NMR}$ 積分比より決定; ^d親水鎖の重量分率

得られたモノマーとポリマーの液晶特性を評価するために、示差走査熱量 (DSC) 測定および偏光顕微鏡観察を行った。モノマー **M1a,b** の DSC プロファイルを図 3 に示す。昇温過程および降温過程に各 2 つの一次相転移に伴うピークが観測された。偏光顕微鏡観察において、高温側の転移点付近で光学異方性の発現が確認され、 90°C 付近では扇状のテクスチャが観測されたことから、ヘキサゴナルカラムナー相を呈することが判った。

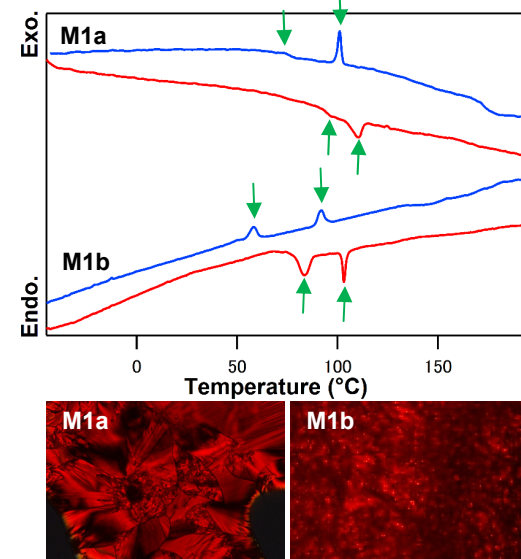


図 3 PDI モノマー **M1a,b** の DSC プロファイル (上) と 90°C 付近での偏光顕微鏡像 (下)

一方、ブロック共重合体 **P1a,b** においては、図 4 に示したように、DSC プロファイルには

モノマーで観測された転移点に対応する温度域にやや不明瞭でブロードな複数のピークが観測されるものの、モノマーほどの明確な相転移ピークは観測されなかった。偏光顕微鏡観察においても、**P1b** では高温側のピーク付近において光学異方性の発現は観測されたが、明確なテクスチャは観測されず、液晶相の帰属には至らなかった。なお、昇温過程の 40°C 付近に観測されるピークは PEO の融点に当たるが、これらは降温過程において -40°C 付近まで過冷却されていることから、マイクロ相分離構造の形成に伴って PEO 鎖はナノサイズドメインに閉じ込められていることが示唆された。

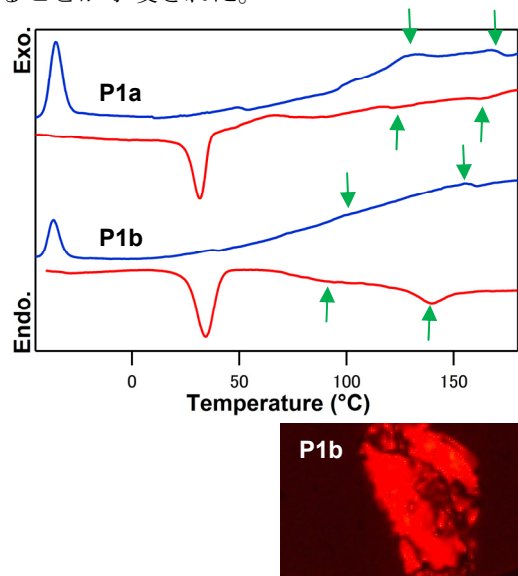


図 4 PDI を側鎖に有する **P1a,b** の DSC プロファイル(上)と 105°C 付近での偏光顕微鏡像(下)

ポリマーの 2wt%クロロホルム溶液を調製し、スピコート法によって製膜した。液晶相の帰属には至らなかったが、170°C 以下では光学異方性の発現が観測されたことから、この付近に等方相転移点が存在するものと仮定して、これよりも十分に高い 190°C に熱処理温度を設定した。熱処理後の薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 5 に示した。**P1a** の薄膜では、やや規則性に乱れはあるものの、平均 26 nm の間隔を有するドットパターンが観察された。**P1b** の薄膜については、疎水鎖の重合度が 38 量体のもでは非常に規則性の高い、六方に配列した平均 26 nm の間隔を有するドットパターンが観察されたのに対して、81 量体のもでは規則性のない不明瞭なドット状の構造が認められた。

明確なドットパターンが観測された **P1a₃₃** と **P2b₃₈** について、薄膜内部のナノ構造を観測するために、PEO ドメインを RuO₄ で選択染色した薄膜について透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った (図 6)。いずれの薄膜についても規則性の高いドットパターンが観察されたが、ドット間距離は AFM 像のそれとは異なり、平均 13 nm であった。このこ

とから、これらの薄膜では bcc パッキングしたスフィア構造を形成していることが明らかとなった。

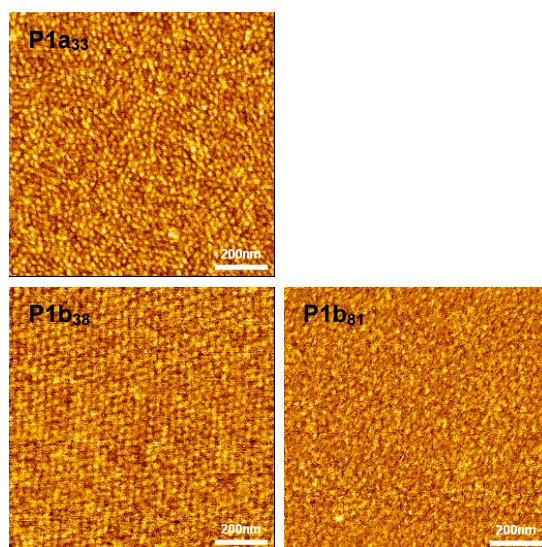


図 5 両親媒性ブロック共重合体 **P1a,b** 薄膜表面の AFM 位相像

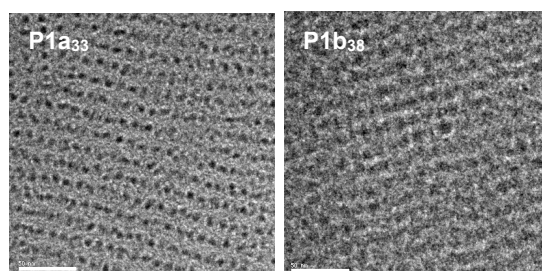


図 6 両親媒性ブロック共重合体 **P1a,b** 薄膜の TEM 像 (RuO₄ により染色)

表 1 の親水鎖の重量分率 (f_{PEO}) によれば、**P1a** および **P1b** のいずれの場合にも 0.12~0.15 程度ではスフィア型の相分離構造を与えることから、通常の AB タイプのジブロック共重合体の Flory-Huggins の相図に従った相分離挙動を示していることが判る。従来型のアズベンゼン類を液晶メソゲンとする両親媒性液晶ブロック共重合体では、0.1 を下回る領域から 0.5 付近までの異例に広い範囲でシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることを報告している (*Macromolecules*, 47, 1777 (2014)) が、これは液晶メソゲン間の強い相互作用によって、高いボンド配向を実現しているためである。DSC プロファイルにおける液晶相転移ピークが従来型のものに比べて小さいことから、メソゲン部の配列に伴うエントロピーゲインが小さく、従来型のようなシリンダー相の異常な拡張は起こらなかったものと考えられる。また **P1b₈₁** では、 $f_{PEO} = 0.06$ は Disorder 相に当たるため、明確な相分離構造が観測できなかったものと考えられる。以上の結果から、有機薄膜太陽電池で理想とされるような垂直配向したシリンダー型またはラメラ型のマイクロ相分離構

造を形成させるためには、少なくとも 0.2 以上の範囲まで親水鎖の重量分率を高める必要があるものと考えられる。

次に、薄膜中での PDI ユニット間の相互作用を評価するために、分光学的評価を行った。P1a,b いずれのポリマーの吸収スペクトルにおいても、対応するモノマー M1a,b に比べて 0-0 バンドに対する 0-1 バンドの相対強度が増加しており、クロロホルム溶液中よりも薄膜中ではさらにその傾向が増大したことから、薄膜中で PDI 間には強いスタッキング相互作用が存在することが示された (図 7)。

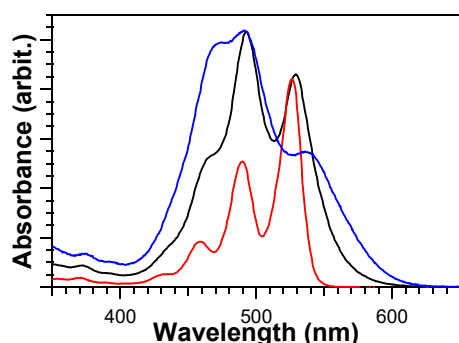


図 7 クロロホルム溶液中での M1b(赤)および P1b(黒)、熱処理後の P1b 薄膜(青線)の吸収スペクトル

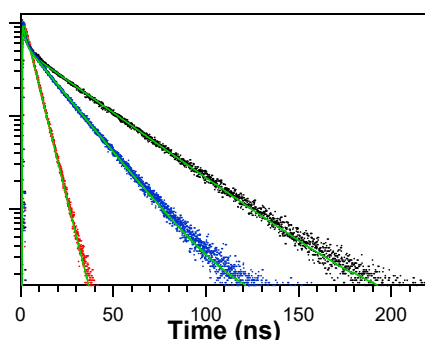
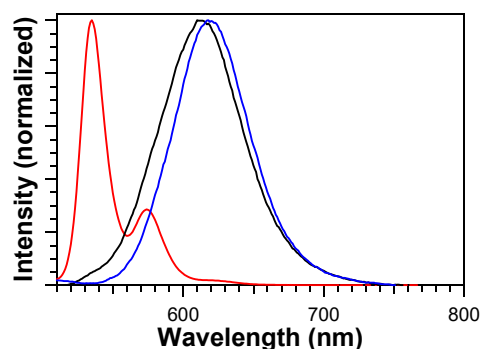


図 8 クロロホルム溶液中での M1b(赤)および P1b(黒)、熱処理後の P1b 薄膜(青)の蛍光スペクトル(上)と蛍光寿命(下)

M1a,b 溶液の蛍光スペクトルには 537 nm と 573 nm の二つの発光バンドが観測されたのに対して、P1a,b では 620 nm 付近にブロードなバンドが観測された。蛍光寿命が顕著に長寿命化していることから、これは PDI のエキシマー発光によるものと考えられる。P1a

と P1b は溶液中では同程度の発光強度を示したのに対して、薄膜中では P1a は P1b の 50% 程度まで発光強度が低下した。蛍光寿命についても、溶液中ではいずれも 32 ns であったのに対して、P1b では 18 ns、P1a では 12 ns まで短寿命化した。このことから、薄膜中では励起エネルギーが移動(消光)するパスが形成されており、P1a ではその傾向が顕著であるものと考えられる。

P1b 薄膜の広角 X 線散乱測定において、明確な散乱ピークが $2\theta = 13^\circ$ 付近に観測されたことから、PDI は平均 6.7 Å の距離でスタッキングしていることが判った。以上のことから PDI はエキシマーを形成し、X 線で観測できる程度の連続性を有する明確なスタッキング構造を採っており、その距離もホッピングによる電荷移動が可能な距離にあることが判った。

(3) シリンダードメインへの半導体の導入

親水性の p 型半導体高分子として、PEDOT:PSS および側鎖にスルホン酸残基を導入した水溶性 PPV を用い、混合製膜によるシリンダードメインへの導入を試みた。両親媒性液晶ブロック共重合体として従来型のアズベンゼンを液晶メソゲンに有するポリマーを用い、混合比の限界点を検証した。PEDOT:PSS では $1/6.1 \times 10^{-4}$ まで、水溶性 PPV では $1/1.1 \times 10^{-4}$ までは顕著なナノ構造の変化は観測されず、シリンダー部への選択導入が可能であることが判った (図 9)。

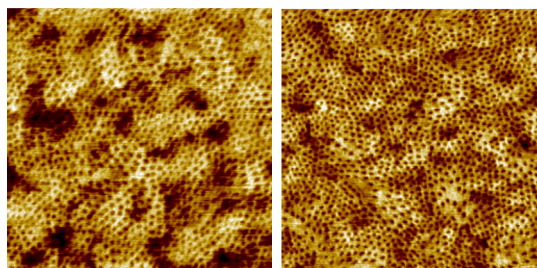


図 9 混合製膜による親水性 p 型半導体高分子の導入: (左)PEDOT:PSS, (右)水溶性 PPV

今後 PDI を導入したブロック共重合体についても、有機薄膜太陽電池の理想とされる垂直配向シリンダー型またはラメラ型の相分離構造の形成を実現した上で、同様の手法を適用することによって、ヘテロ接合の形成を検討する予定である。

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 0 件)

[学会発表] (計 8 件)

- (1) S. Tsujimura, M. Otonari, S. Asaoka, "Nanostructure of amphiphilic diblock copolymer thin film composed of

hydrophobic side-chain liquid crystalline segment having perylenediimide mesogens”, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Dec. 15-20, 2015, Honolulu (USA).

- (2) 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能性材料への展開」, 精密ネットワークポリマー研究会 新規デバイスを導くネットワークポリマー, 2014年4月17日, 東京
- (3) 辻村彩希, 大隣雅俊, 田中友絵, 浅岡定幸, 「有機半導体液晶分子を側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造」, 第95回日本化学会春季年会, 2015年3月26~29日, 船橋
- (4) 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能性材料への展開」, 第23回ポリマー材料フォーラム, 2014年11月6~7日, 奈良
- (5) 辻村彩希, 大隣雅俊, 田中友絵, 浅岡定幸, 「有機半導体分子を導入した両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ構造制御」, 第23回ポリマー材料フォーラム, 2014年11月6~7日, 奈良
- (6) 辻村彩希, 大隣雅俊, 田中友絵, 浅岡定幸, 「有機半導体液晶分子を側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造」, 第63回高分子討論会, 2014年9月24~26日, 長崎
- (7) 辻村彩希, 大隣雅俊, 田中友絵, 浅岡定幸, 「有機半導体分子を導入した両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ構造制御」, 第60回高分子研究発表会, 2014年7月25日, 神戸
- (8) 辻村彩希, 大隣雅俊, 田中友絵, 浅岡定幸, 「有機半導体液晶分子を側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造」, 第63回高分子学会年次大会, 2014年5月28~30日, 名古屋

〔図書〕(計1件)

- (1) 浅岡定幸, 「光捕集アンテナ構造を組み込んだ光合成型光電変換デバイスの創製」, 太陽光と光電変換機能-異分野融合から生まれる次世代太陽電池-, シーエムシー出版, 161-170 (2015).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅岡 定幸 (ASAOKA, Sadayuki)
京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授
研究者番号：50336525

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：