

機関番号：12605
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550160
 研究課題名（和文）ドメイン配向制御を指向した有機半導体単位を含むブロック共重合体の創製
 研究課題名（英文）Preparation of semiconducting block copolymers for controll of domain orientation
 研究代表者
 荻野 賢司 (OGINO KENJI)
 東京農工大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：10251589

研究成果の概要（和文）：有機薄膜太陽電池の変換効率は薄膜中の形態に影響を受ける。本課題ではドメインの形状と配向を精密に制御する手法として、共役系ポリマーと不活性ポリマーを成分とするブロック共重合体を利用することを提案している。フラーレン誘導体のブレンドフィルムのもルフォロジーは不活性成分の種類に依存した。親和性の高いポリスチレンでは相分離サイズが大きくなる傾向があり、ポリエチレンオキシドではサイズが小さくなり、かつその配列が規則正しくなる傾向が見られた。

研究成果の概要（英文）：

The conversion efficiency of organic solar cells strongly depends on the morphology of the composites. In this study, in order to controll the morphology and the orientation of phase separated each domain, novel methodology utilizing block copolymers consisting of regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and electrically inert polymer. The film morphology of the composites of block copolymers with fullerene derivative was strongly dependent on the nature of inert block. P3HT-*b*-polystyrene composite showed distinct and larger domain compared with P3HT/PCBM. On the other hand, P3HT-*b*-poly(ethylene oxide) showed smaller size of regular phase separated structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：有機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ブロック共重合体、マイクロ相分離、ラメラ、光電変換素子、垂直配向、有機半導体、自己組織性

1. 研究開始当初の背景

有機半導体は、光導電性材料として電子写真の分野などで広く用いられてきた。さらに最近では有機電界発光素子の電荷輸送材料としても利用され、さらに注目を集めている。これらの分野では、有機半導体は加工性や透明性の観点から、アモルファスな形態で利用

されている。新しい展開として、有機トランジスタ、光電変換素子（固体薄膜型太陽電池）などがあるが、これらの応用では、高移動度が必要なため、アモルファスから規則性のある結晶ライクな構造へと興味が移ってきている。本研究代表者の長年に亘る新規高分子半導体に関する研究は、アモルファスでの利

用を想定した側鎖型高分子から共役系高分子まで多岐に亘る。

材料とは別に、電界発光や光電変換デバイスでは、電荷輸送機能やフェルミレベルの異なる数種類の有機材料の接合を形成し、その界面での電荷注入・発生・分離などの機能を利用している。無機半導体デバイスでは、高品質のエピタキシャル界面を形成できるのに対し、現状の有機デバイスでは、分子間相互作用の弱い単純な積層あるいは接触による界面の利用にとどまっている。その一方で、近年の有機太陽電池で提案されているバルクヘテロ接合などのように、より複雑な構造を持つ界面の利用も提案されているが、現状では異種材料を単純に複合化（ブレンド）して形成しているのみであり、良く定義された構造を持つ界面を任意の形状で形成するには至っていない。

2. 研究の目的

(1) 目的の概要

本課題では、ポリチオフェンやポリアリーラルアミンのようなドナー性のp型高分子半導体の末端を化学修飾し、ドナー性高分子とアクセプター性部位が形成する界面構造をその方向性も含めて自己組織的に制御する手法の確立を目的とした。モルフォロジーを精密に制御する手法として、共役系ポリマーと不活性ポリマーを成分とするブロック共重合体を利用することとした。

(2) 着想に至った経緯

国内外の研究動向をみても、ブロック共重合体を有機半導体材料に展開した例は多くない。それらの内のほとんどが電界発光を目指したものであるが、ブロック共重合体利用の優位性は未だ示されていない。これは、相分離の形態、方向性の完全な制御が達成されていないためであると考えられる。マイクロ相分離の形態と配向性を、電場などの外力なしに自己組織的に制御することが可能な場合がある。L. Zhiquanらはポリスチレンとポリエチレンオキシド(PEO)のブロック共重合体において、シリンダーを形成するPEOブロックが基板に自己組織的に垂直に配向することを見出している(Adv. Mater., 2002, 14, 1373)。もし、この共重合体と同様に、pn接合面を基板に対して垂直になるように配向させることができれば、光電変換デバイスの性能が著しく向上することが期待できる。電荷の移動パスが明確に定まり、再結合の確率が減少するからである。さらにこのような配向性は100 nm程度の薄膜で発現することからも、光電変換デバイスへの展開が最適である(図1)。

以上のように、これまでの代表者らの高分子半導体に関する知見、ブロックやグラフト共重合体合成技術をベースとして、国内外の他の研究者の研究動向を踏まえ、相分離構造

(ナノ界面)の形態と同時に配向性を制御することにより、デバイスの特性が著しく向上するのではないかとこの着想を得るのに至った。

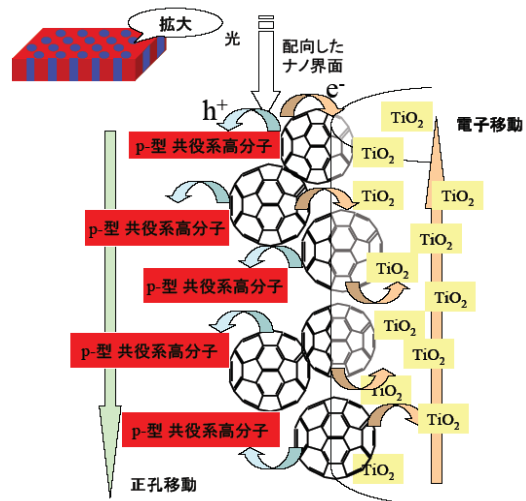


図1 垂直配向シリンダー構造における光電変換

3. 研究の方法

平成20年度は各ブロック共重合体の合成経路を確立し、合成したブロック共重合体またはそれらのブレンド物から薄膜を形成し、発現するマイクロ相分離構造とブロック共重合体の一次構造及びブレンド組成などとの関係を明らかにする。平成21年度はさまざまなナノ構造を有した薄膜から光電変換素子を作製し、ナノ構造と光電変換特性の関係を明らかにする。平成22年度には、それまでの知見を元に、分子構造の最適化をはかり、高水準の変換効率を有する素子を作製する。

4. 研究成果

(1) ポリ(3-ヘキシルチオフェン)-block-ポリスチレン (P3HT-b-PS)の合成

不活性成分として、低極性でフラレン誘導体と比較的親和性のあるポリスチレンを含むポリ(3-ヘキシルチオフェン)-block-ポリスチレン (P3HT-b-PS)を合成した。末端にホウ酸エステルを含むポリスチレンを原子移動ラジカル重合により合成し、片末端に臭素を持つP3HTと鈴木カップリングさせることで目的ポリマーを得た。分子構造解析によりホモポリマーのコンタミネーションのないブロック共重合体を得られたことを確認した。DSC測定からP3HT由来の融点、PS由来のガラス転移が観察され、マイクロ相分離構造が示唆された(図2)。

(2) P3HT-b-PSを利用した光電変換デバイス

(1)で得られたP3HT-b-PSとフラレン誘導体である[6,6]-フェニル-C₆₁-ブタン酸メ

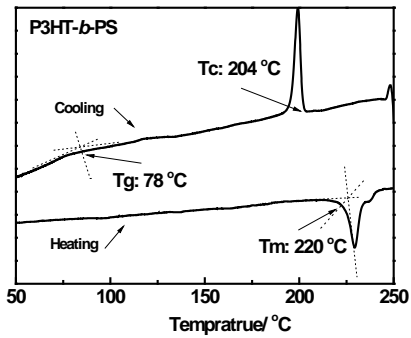


図2 P3HT-b-PS の DSC チャート

チルエステル (PCBM) とブレンドフィルムを作製し、そのモルフォロジー観察と光電変換特性について検討した。ブロック共重合体をベースとした薄膜を熱アニールしたところ、同一条件のホモポリマーの場合と比較して相分離が明確になった。PS 鎖が PCBM の凝集を促進していると考えられる。また、アセトン蒸気による溶媒アニールの結果、さらに相分離が進行した。ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/活性層/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) という構成の素子を作製し、光電変換特性を測定した。変換効率は熱アニールしたものが最も高く (1.93%)、P3HT ホモポリマーをベースにした素子より効率が良かった。溶媒アニールでは、PCBM のドメインサイズが増加しすぎたため、変換効率が下がったと考えられる (図3)。

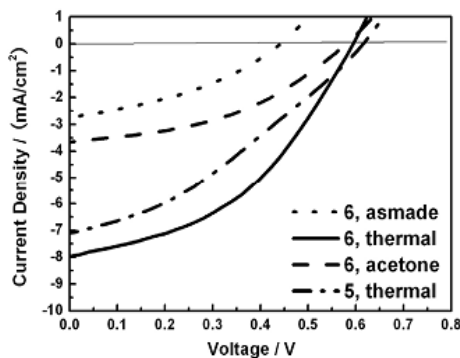


図3 P3HT 単独重合体(5)と P3HT-b-PS (6) で作製したデバイスの I-V 特性

(3) ポリ(3-ヘキシルチオフェン)-*block*-ポリエチレンオキシド (P3HT-b-PEO) の合成

不活性成分として、高極性でフラーレン誘導体と親和性が少ないと考えられるポリオキシエチレンを含むブロック共重合体 (P3HT-b-PEO) を設計した。片末端メチル基の分子量の異なる PEO の末端水酸基をエステル化し、ホウ酸エステルへ変換した後、片末端に臭素を持つ P3HT と鈴木カップリングすることで P3HT-b-PEO を合成した (図4 及び5)。

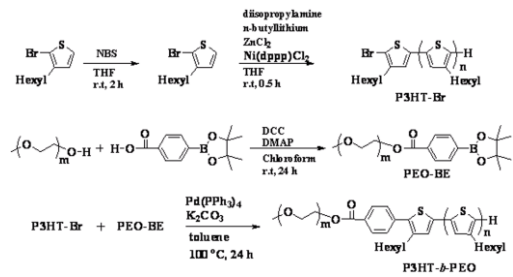


図4 P3HT-b-PEO の合成経路

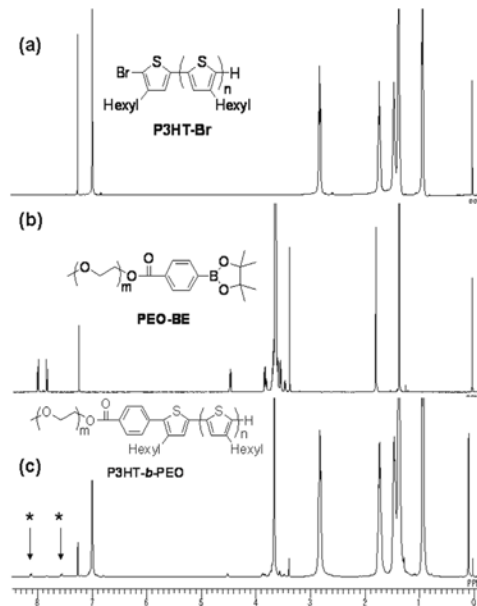


図5 合成した高分子の¹H-NMR スペクトル

ブロック共重合体薄膜の UV スペクトルより、P3HT 鎖の凝集状態は、ホモポリマーと同様であり、結晶化に影響を及ぼさないことが明らかとなった。また、DSC 測定では、PEO と P3HT 由来の融点が観察され、マイクロ相分離構造を示唆した (図6)。

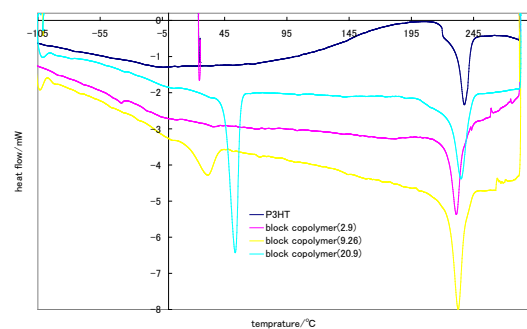


図6 P3HT 及び種々の組成の P3HT-b-PEO の DSC チャート

AFM によりフィルムの表面のモルフォロジ-を観察したところ、熱アニール、溶媒アニールによりマイクロ相分離構造が観察できた(図7)。

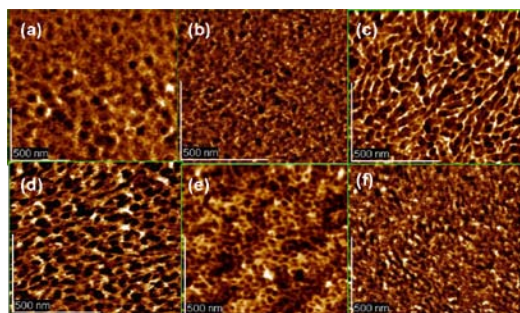


図7 P3HT-*b*-PEO 薄膜のAFMイメージ。(a) アニール前、(b) 熱アニール後 (150 ° C、10 min)、(c) 溶媒アニール(chloroform、5 h)、(d) (chloroform、12 h)、(e) (chlorobenzene、5 h)、(f) (chlorobenzene、12 h)。

(4) P3HT-*b*-PEO を利用した光電変換デバイス(3)で合成したブロック共重合体(P3HT-*b*-PEO)とPCBMのブレンド(重量比1:1)を用い、熱アニーリングや溶媒アニーリング処理を施した光電変換素子を作製し評価を行った。まず熱アニーリング処理を行った素子を作製し、膜厚、及びブロック組成の最適化を検討したところ、膜厚は70 nm 付近が良く、P3HT-*b*-PEO それぞれにおけるPEO/PSの組成比は7%前後が良いことがわかった。この膜厚よりも薄いと光を吸収する効率が悪くなり、厚いと電荷輸送効率が悪くなるものと考えられる。またこの組成比以下だと相分離の形成に不適切であり、以上だとPEOの絶縁性により性能が落ちてしまうと考えられる。

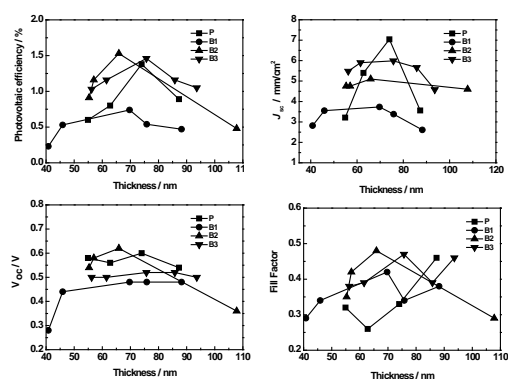


図8 光電変換パラメータの膜厚依存性 (a) efficiency, (b) J_{sc} , (c) V_{oc} , and (d) fill factor.

表1 P3HT-*b*-PEO/PCBM デバイスの性能に対するアニーリング効果

	アニール	時間 / min	V_{oc} / V	J_{sc} / mA / cm ²	FF	効率 / %
B2	無	-	0.54	2.46	0.28	0.37
PEO	熱	10	0.62	5.1	0.48	1.53
6.9 wt%	CHCl ₃	300	0.6	1.37	0.13	0.1
		720	0.58	3.05	0.39	0.7
	Cl-Ph	300	0.6	2.42	0.35	0.5
		720	0.58	2.86	0.34	0.56
B3	無		0.40	1.75	0.30	0.21
PEO	熱	10	0.52	5.99	0.47	1.46
9.3 wt%	CHCl ₃	300	0.46	4.21	0.45	0.86
		720	0.44	4.04	0.41	0.72
	Cl-Ph	300	0.44	2.24	0.35	0.35
		720	0.26	2.04	0.27	0.14

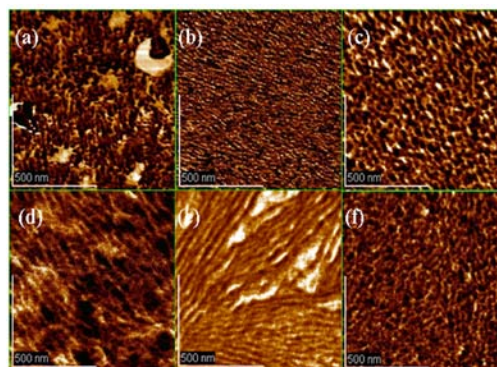


図9 P3HT-*b*-PEO (PEO9.3wt%) /PCBM ブレンドフィルムのAFM像 (a) ;アニール前、(b);熱アニール(150 ° C、10 min、(c);溶媒アニール (chloroform、5 h)、(d); chloroform、12 h、(e); chloro- benzene、2、5 h、(f) chlorobenzene、12 h

熱アニーリングを行った素子では従来のP3HTを使用した素子では変換効率が1.38%であるのに対して、P3HT-*b*-PEOを使用した素子では1.53%で、ブロック共重合体を使用した素子の性能が高かった。また、表1に示すようにブロック共重合体をベースとした素子特性を見ると、溶媒アニールよりも熱アニールのほうが高効率を与えた。

また、ブレンドフィルムの表面をAFMで観察したところ、ブロック共重合体ベースのフィルムでは規則正しく、微細な相分離が観察された。また、ラメラ状に相分離したドメイ

ンが基板に対して垂直に配向していることが示唆された。PEO と PCBM の親和性が小さいことが、相分離構造の形成に影響を与えていると考えられる(図 9)。

最後に本研究課題の総括を示す。共役系ポリマーと不活性ポリマーを成分とするブロック共重合体と PCBM のブレンドフィルムのモルフォロジーは不活性成分の種類に依存した。親和性の高い PS では相分離サイズが大きくなる傾向があり、PEO ではサイズが小さくなり、かつその配列が規則正しくなる傾向が見られた。有機薄膜太陽電池の高効率化のための活性層のモルフォロジー制御について、新しい手法を提案することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

① Zhijie Gu, Tatsuya Kanto, Kousuke Tsuchiya, Takeshi Shimomura, Kenji Ogino, Annealing Effect on Performance and Morphology of Photovoltaic Devices Based on Poly (3-hexylthiophene)-b-Poly (ethylene oxide), *J. Polym. Sci. Part-A: Polym. Chem.*, 49, 2011, 2645-2652, 査読有

② Zhijie Gu, Ying Tan, Kousuke Tsuchiya, Takeshi Shimomura, Kenji Ogino, Synthesis and Characterization of Poly(3-hexylthiophene)-b-Polystyrene for Photovoltaic Application, *Polymers*, 3, 2011, 558-570, 査読有

③ Zhijie Gu, Tatsuya Kanto, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 23, 2010, 405-406, 査読有

④ Kousuke Tsuchiya, Takeshi Shimomura, Kenji Ogino, Preparation of Diblock Copolymer Based on Poly(4-n-butyltriphenylamine) via Palladium Coupling Polymerization, *Polymer*, 50, 2009, 95-101, 査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

①坂倉 嵩、土屋康佑、荻野賢司、相分離型太陽電池を指向したブロック共重合体の合成および機能評価、平成 23 年度繊維学会年次大会、2011 年 6 月 8 日-10 日、タワーホール船堀 (東京)

②安藤健次、土屋康佑、荻野賢司、光電変換素子を指向したチオフェン系ブロック共重合体の合成と評価、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日-27 日、大阪国際会議場 (大阪)

③坂倉 嵩、土屋康佑、荻野賢司、トリフェニルアミンを有する半導体ポリマーからなるブロックコポリマーの合成と物性評価、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日-17 日、北海道大学高等教育機能開発総合センター (札幌)

④土屋康佑、関東達也、ソギン マリ、荻野賢司、ブロックコポリマーブレンドを用いた有機薄膜光電変換素子のモルフォロジー制御、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日-17 日、北海道大学高等教育機能開発総合センター (札幌)

⑤Zhijie Gu, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Synthesis of Poly(3-hexylthiophene)-block-Polystyrene and Characterization of Its Morphology in Thin Film, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010" (ICSM 2010), July 4-9 (2010), Kyoto, Japan

⑥ Zhijie Gu, Tatsuya Kanto, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Synthesis of Poly(3-hexylthiophene)-b-poly(ethylene oxide) for Application to Photovoltaic Device, 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology, June 22- 25 (2010), Chiba, Japan

⑦関東 達也、谷 志杰、土屋 康佑、荻野賢司、ポリチオフェンブロック共重合体を用いた有機薄膜光電変換素子の評価、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日-28 日 (パシフィコ横浜 (横浜))

⑧Z. Gu, K. Tsuchiya, K. Ogino, Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)-block-polystyrene for photovoltaic device, The 4th International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials (ICAFPM2009), October, 21-24 (2009), Shanghai, China

⑨土屋康佑、飯野匠太、関東達也、荻野賢司、機能性ブロックコポリマーブレンドの相分離構造を利用した光電変換デバイスの開発、平成 21 年度繊維学会年次大会、2009 年 6 月 10 日-12 日、タワーホール船堀 (東京)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.tuat.ac.jp/~oginolab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻野賢司 (OGINO KENJI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10251589