

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550139

研究課題名(和文)ラジカル/イオン含有ブロック共重合体の自己組織化と有機デバイスへの展開

研究課題名(英文)Radical/Ion-Containing Block Copolymers: Self-Assembly and Application toward Organic Devices

研究代表者

須賀 健雄 (Suga, Takeo)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号：10409659

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：有機ラジカルの迅速かつ安定な「電荷授受」能と、イオン液体の「電荷補償」能に着眼し、(a)精密重合によるブロック共重合体の合成、および(b)イオン液体をキャリアとした機能分子の自己集積化、の2つの手法でマイクロ相分離した高分子薄膜に機能部位を精密に配置、組み込むことに成功した。特にマイクロ相分離構造(モルフォロジー、配向性)、ラジカル/イオン部位の配置とメモリ特性(一回or繰り返し書込み可)との相関を明らかにするとともに、On/Offスイッチングの発現機構を探るべく、走査プローブ顕微鏡を用いた局所的な印加電圧による表面電位およびI-V特性変化からドメイン内の電荷注入・輸送過程について描像した。

研究成果の概要(英文)：A well-defined mesostructure of block copolymer templates was successfully functionalized with redox-active radicals and charge-compensating ionic groups via ionic liquid-assisted self-assembly. The obtained PS-b-PEO layer containing TEMPO-IL 1 exhibited morphology-driven modulation of charge-transport (on/off switching) in an organic thin film device. Location of radical and ionic molecules was correlated with resistive memory characteristics (rewritable/WORM, etc). We applied Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) technique and conductive AFM to visualize local surface potential and local conductivity change of microdomains under the programmed bias. Radical- and ion-functionalized block copolymers were also synthesized via controlled radical polymerization and ring-opening metathesis polymerization, and utilized as the active layer for organic memory.

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：マイクロ相分離 ブロック共重合体 ラジカル イオン液体 精密重合 有機メモリ 走査プローブ顕微鏡 クリック反応

### 1. 研究開始当初の背景

室温大気下でも取り扱える安定有機ラジカル種は、特異な化学反応性を利用して精密ラジカル重合に用いられ、機能部位としては分子磁性のスピン源などとして長年検討されていた。早大・西出宏之教授、研究代表者らを中心に、有機ラジカルの安定かつ迅速な「電荷授受」能に着目、例えばニトロキシド、ガルビノキシルラジカルなどを密度高く側鎖に置換した「ラジカルポリマー」群を、二次電池の電極活物質に供し、高出力の全有機二次電池として世界に先駆けて開拓していた(H. Nishide, et al., *Science*, **2008**, *319*, 737; T. Suga, et al., *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1627. 基盤S: 代表西出宏之教授、研究協力者として実施)。また電池構成に着想を得た三層型の有機薄膜メモリ素子(H. Nishide, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14128)、エレクトロクロミック素子など、ラジカルポリマーをレドックスという新しい切り口から機能材料として展開していた。一方、本研究課題で対象とする、電解液のない(ドライな)有機単層薄膜素子の機能開拓において研究代表者らは、レドックス分子(ニトロキシド)と電荷補償を担うイオン対(イオン液体)の共存がメモリ特性発現の鍵であることを見出し(T. Suga, et al., *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 1160; 科研費若手Bで実施)、従来の「ラジカルの高密度化」に替わる分子設計の基軸として、自己組織化・マイクロ相分離に基づく「ラジカル/イオンドメインの創り込み」を新たな設計指針として独自に着想した。

### 2. 研究の目的

有機ラジカルの迅速かつ安定な「電荷授受」能と、イオン液体の「電荷補償」能を、マイクロ相分離した高分子薄膜に精密に配置、組み込むことで、有機薄膜素子におけるメモリ特性(On/Off スwitchング)の発現・制御を実現することを目的とする。上記課題を達するため、(a)精密重合によるブロック共重合体の合成、および(b)イオン液体をキャリアとした機能分子の自己集積化、の2つの手法で特にラジカル/イオン含有マイクロ相分離膜を作成し、マイクロ相分離構造(モルフォロジー、配向性)およびダイナミクスと機能を相関づけながら新しい機能物質群の創出に挑戦する。

### 3. 研究の方法

有機デバイスとしての展開を目的として、機能性マイクロ相分離構造を2つの手法、(a)精密ラジカル重合・開環メタセシス重合を用いたラジカル/イオン置換ブロック共重合体の精密合成、(b)イオン液体をキャリアとした機能部位のマイクロ相分離構造への選択導入、により構築した。イオン液体とブロック共重合体の極性ドメインとの相互作用についてはイオンゲルなど近年報告がなされているが(T. P. Lodge, et al., *Science*, **2008**, *321*, 50)、機

能高分子材料の立場から、イオン液体を機能部位の「キャリア」として着眼したのは代表者独自のものである。具体的には、ニトロキシドの代表例である TEMPO にイオン液体を連結させ、マイクロ相分離制御の容易な PS-*b*-PEO の PEO 相に選択的に取り込ませ、機能性マイクロ相分離膜を構築する。マイクロ相分離による、1 回書込み(WORM 型)・書き換え可能(フラッシュ型)メモリ素子の創り分け、記録密度の高ビット化、ウェットプロセスによる素子作製の簡便化などをはじめ、界面の創り込み(ラジカル・イオン各ドメインの選択配置および配向性の制御)により、有機デバイスにおける新たな電荷蓄積・輸送特性の発現を目指す。自己組織化による配置とは別のアプローチとして、精密重合法を用いてラジカル、イオン置換ブロック共重合体を合成し、ラジカル、イオンをそれぞれ別ドメインに配したマイクロ相分離構造とメモリ特性の相関を探る。最後に、メモリ特性発現機構を明らかにするため、導電性プローブを用いた走査プローブ顕微鏡観察より、電位印加時の表面電位および導電率変化を描像する。

### 4. 研究成果

#### (1) 精密重合によるラジカル/イオン置換ブロック共重合体の合成

反応性高いラジカル存在下でも進行する高分子合成化学の開拓を目的として、2つの精密重合法を検討した。DEPN 系アルコキシアミン開始剤 BlocBuilder を用いたニトロキシド媒介精密ラジカル重合(NMP)では、イミダゾリウム置換スチレン、ラジカル前駆モノマーであるピペリジニルアクリレートの順で精密重合した。また、Grubbs 触媒を用いた開環メタセシス重合では、TEMPO 置換ノルボルネン、イミダゾリウム置換ノルボルネンをワンポットで逐次重合することでラジカル/イオン含有ブロック共重合体を得ることに成功した。得られたブロック共重合体はセグメント長によりランダム配向したシリンダー構造を形成したが、汎用ブロック共重合体(PS-*b*-PEO)ほどの制御された相分離構造の構築は困難であった。

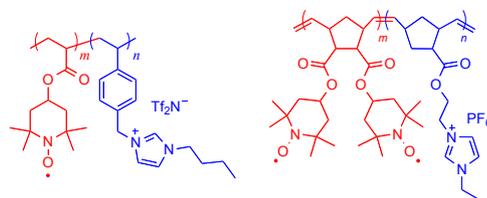


図 1. ラジカル/イオン置換ブロック共重合体

#### (2) ラジカル/イオン置換ブロック共重合体の有機メモリ特性

(1)で精密合成した、電荷授受能を有するラジカル、電荷補償能を有するイオン液体部位を各セグメントに置換した機能性ブロック共重合体に対し、セグメント比、熱アニーリング、選択溶媒を用いたアニーリングの検討

により、スフィア、ラメラ、逆スフィア型のマイクロドメイン構造を生起させた。ITO, Al電極でマイクロ相分離膜を挟んだ簡便な有機素子では、いずれも一回書き込み(WORM)型のメモリ特性を示し、マイクロドメイン構造だけでなく、ラジカル/イオンなど機能部位のドメイン配置もメモリ特性の違いに寄与することを明らかにした。

### (3) ラジカル置換イオン液体の合成とマイクロ相分離構造への選択的導入

汎用ブロック共重合体、例えばポリ(スチレン-*b*-ポリエチレンオキシド)(PS-*b*-PEO)が自己組織化により形成するマイクロ相分離構造のPEO相への選択的な機能分子の集積化を試みた。2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-N-オキシ(TEMPO)をイミダゾリウム系イオン液体に連結させた分子を合成、PS-*b*-PEOに加えると、PEOの融点ピークが消失し、PEOのガラス転移温度  $T_g$  がシフトしたのに対し、PSの  $T_g$  がシフトしないことから、イオン液体をキャリアとしたPEO相への機能部位の選択的取り込みを明らかにした。TEM観察および磁気力顕微鏡(MFM)像におけるPEO相の膨潤、固体NMRによるPEOピークのブロード化などからラジカル連結イオン液体のPEO相への取り込みを支持した。

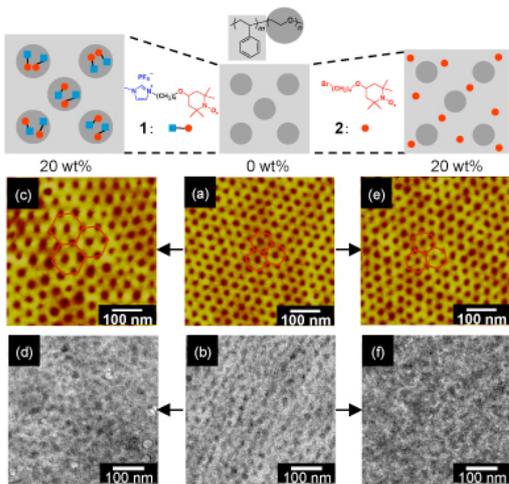
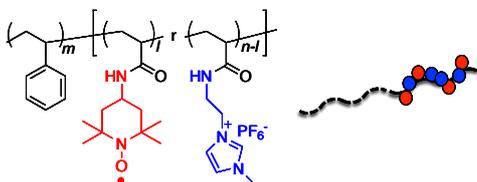


図2. 機能性イオン液体のドメイン選択集積

### (3) クリック反応を用いた機能性ブロック共重合体の精密合成

反応活性ブロック共重合体を予め精密合成し、クリック反応でラジカル・イオン部位を同一ドメインに任意の割合で導入した機能性ブロック共重合体P1を合成した。P1を用いた素子で1回書き込み(WORM)型のメモリ挙動を明らかにした。



### 図3. Click反応によるラジカル/イオン含有ブロック共重合体の合成

#### (4) 機能性マイクロドメイン薄膜の有機メモリ機構の考察

PS-*b*-PEO(Mn = 37k-b-6.5k)のPEOスフィアドメインにTEMPO置換イオン液体1を20 wt%選択的に導入したマイクロ相分離薄膜を対象に、導電性プローブを用いて電位印加にともなうOn/Offスイッチング前後での表面電位変化をKelvin Probe Force Microscopy (KPFM)により測定した。書き込みにともなう形状、位相像に大きな変化はなく、表面電位のみ1桁高くなり、電荷注入のしやすい状態へ変化したと考えられる。対照実験となるTEMPOイオン液体1を含まないPS-PEO薄膜では、書き込み電圧印加後も表面電位変化は小さく、On/Offスイッチングには1の存在が不可欠であることを支持した。また、Conductive AFM測定により電位印加部の導電率が上がりパターンニングできることも明らかにした。一方で導電性パターンは1つのドメイン上ではなく複数ドメインにわたり広がって現れ、非連続相を経由するOn/Offでは記録密度の限界もあることを示唆した。

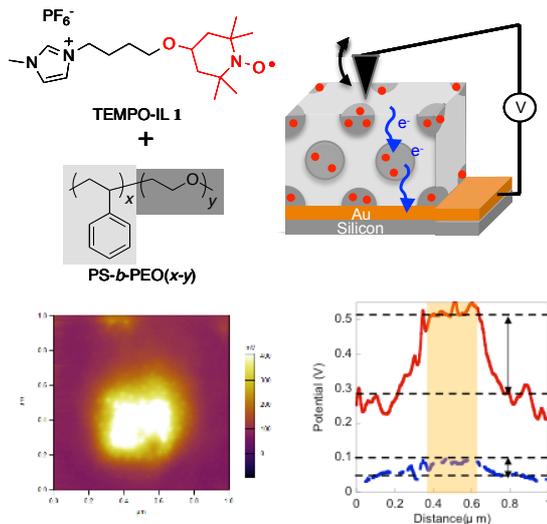


図4. (a)素子構成と(b)電位印加にともなうKPFM像変化(赤線:1あり, 青線:1なし)

#### (5) 結論および将来展望

電荷貯蔵能を有するラジカル、電荷補償・イオン伝導を担うイオン部位を有する機能性マイクロ相分離ドメインの構築において、(a)精密重合および(b)イオン液体をキャリアとした自己組織化が有効であることを示した。また、ドメイン配向性、機能部位の配置により電荷注入・輸送を制御できる(On/Offスイッチ)ことを明らかにするとともに、有機材料からなるデバイス構築のひとつの道筋を提示した。

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 7 件)

1. 須賀健雄, 高分子, グローイングポリマー, p141 (2013). 査読無
2. S. M. June, T. Suga, W. H. Heath, Q. Lin, R. Puligadda, L. Yan, D. Dillard, T. E. Long, “Photoactive polyesters containing o-nitro benzyl ester functionality for photodeactivatable adhesion”, *J. Adhesion*, **89**, 548 (2013). 査読有.
3. Y. Ishigami, I. Maeda, K. Takada, T. Hyakutake, T. Suga, J. Inukai, M. Uchida, Y. Nagumo, H. Nishide, M. Watanabe, “Real-time visualization of CO<sub>2</sub> generated by corrosion of the carbon support in a PEFC cathode”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15**, ppB51-53 (2012). 査読有.
4. T. Suga, H. Nishide, “Redox-Active Radical Polymers for a Totally Organic Rechargeable Battery”, *ACS Symp. Series*, 1096(3), pp45-53, (2012). 査読無.
5. T. Suga, M. T. Hunley, T. E. Long, H. Nishide, “Electrospinning of Radical Polymers: Redox-Active Fibrous Membrane Formation”, *Polymer Journal*, **44**, 264-268 (2012). 査読有, 表紙掲載.
6. H. Nishide, T. Suga, “Magnetic polymer”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Inc, DOI: 10.1002/0471440264.pst433.pub2, 2011.7. 査読有.
7. T. Suga, S. Takeuchi, H. Nishide, “Morphology-Driven Modulation of Charge-Transport in Radical/Ion-Containing Self-Assembled Block Copolymer Platform”, *Advanced Materials*, **23**, 5545-5549 (2011). 査読有.

[学会発表] (計 20 件)

1. 国内学会, 特別企画依頼講演, 須賀健雄, 「気相重合による元素ブロック共役高分子のドメイン形成と機能展開」日本化学会第94春季年会, 名古屋, 2014.3.27-30.
2. 国内研究会発表, 須賀健雄, 「気相重合による無置換・元素ブロック共役高分子のその場形成」, 「元素ブロック高分子材料の創出」第1回若手シンポジウム, 湯河原, 2013.10.10. (若手優秀講演賞)
3. 国内学会, 学会発表, 須賀健雄, 岡崎史哲, 中嶋亮太, 西出宏之, 「気相重合による無置換・元素ブロック共役高分子のその場形成」第62回高分子学会討論会, 金沢, 2013.9.11-13.
4. 国際学会, 学会発表, T. Suga, F. Okazaki, R. Nakajima, B. Winther-Jensen, H. Nishide, “In-situ Preparation of Conducting/Radical

Polymer Electrodes for Efficient Energy-Storage/-Transport”, 英化学会 RSC ISACS12, Cambridge, UK, 2013.9.3-6. (申請300件中、口頭発表11件に選ばれる)

5. 国際学会, 招待講演, T. Suga, K. Aoki, H. Nishide, “Ionic Liquid-Assisted Selective Functionalization of Block Copolymer Self-Assembly for Electronics Application”, 3<sup>rd</sup> Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium on “Supramolecular and Functional Materials”, Changchun, China, 2013.7.18-19.
6. 国際学会, 招待講演, T. Suga, “Functional Block Copolymer Design for Organic Resistive Memory”, Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR 2013), Jeju, Korea, 2013. 6.24-28.
7. 国内学会発表, 須賀健雄, 青木康平, 西出宏之, 「走査プローブ顕微鏡を用いたラジカル/イオン含有マイクロドメインの局所電荷輸送過程の解明」第62回高分子学会年次大会, 京都, 2013.5.29-31.
8. 国内学会, 特別企画依頼講演, 須賀健雄, 「ラジカルポリマー/π共役系のその場構築と高速蓄電デバイスへの応用」日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013.3.22-25.
9. 国際学会, 依頼講演, T. Suga, H. Nishide, “Ionic Liquid-Assisted Selective Functionalization of Block Copolymer Self-Assembly for Organic Electronics Application”, 4th NIMS/MANA-WASEDA Inter. Symp., 2013.3.11.
10. 国内学会, 依頼講演 須賀健雄, 「ラジカル/イオンのドメイン選択配置と有機メモリへの応用」, 新学術領域研究 若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」東京, 2012.12.20.
11. 国内学会発表, 須賀健雄, 皆川馨, 南絵里菜, 岡崎史哲, 西出宏之, 「その場重合による導電性高分子/ラジカルポリマー複合層の形成と電荷蓄積・輸送特性」第61回高分子学会討論会, 名古屋, 2012. 9.18-21.
12. 国際学会, 招待講演, T. Suga, H. Nishide, “Morphology-Driven Modulation of Charge Transport in Radical /Ion-Containing, Self-Assembled Block Copolymer Platform” IUPAC World Polymer Congress, Blacksburg, USA, 2012.6.24-29.
13. 国際学会, 招待講演, T. Suga, K. Aoki, H. Nishide, “Ionic Liquid-Assisted Selective Functionalization of Block Copolymer Self-Assembly for Electronics Application”, Inter. Symp. on Polym. Chem., PC2012, Changchun, China, 2012.6.2-6.
14. 国内学会発表, 須賀健雄, 阪田美紀, 青木康平, 西出宏之, 「ラジカル/イオン置換ブロック共重合体の精密合成と機能性マイクロドメイン形成」, 第61回高分子学会年次大会, 横浜, 2012. 5.28-31.

15. 国内学会, 査読無, 須賀健雄, 「気相重合を用いたポリチオフェン/レドックスポリマー複合層の構築と有機電子・光デバイスへの応用」第60回高分子討論会、岡山, 2011.9.28-30.
16. 国際学会, 招待講演, T. Suga, “Redox-active Radical Polymers for Charge-Storage/Transport Materials: Organic Rechargeable Battery and Memory Applications”, 5<sup>th</sup> Pacific Symposium on Radical Chemistry, Nanki-Shirahama, 2011.9.25-28.
17. 国際学会, 査読無, T. Suga, B. Winther-Jensen, H. Nishide, “Redox-active radical polymer/vapor-phase polymerized polythiophene composite electrodes for a totally organic rechargeable battery”, 242nd ACS National Meeting & Exposition, Denver, CO, United States, 2011, 8.27-9.1
18. 国際学会, 招待講演, T. Suga, H. Nishide, “Redox-active radical polymers for energy storage: A totally organic-based rechargeable battery”, 15th Annual Green Chemistry & Engineering Conference + 5<sup>th</sup> International Conference on Green & Sustainable Chemistry, Washington DC, 2011.6.21-23.
19. 国際学会, 査読付, T. Suga, “Radical Polymer/PEDOT Composites via Vapor-Phase Polymerization toward a Metal-free, Totally Organic-Based, and Flexible Rechargeable Battery”, Gordon Research Conference (Polymers), South Hadley, 2011. 6.12-17.
20. 国内学会, 査読無, 須賀健雄, 日比野利保, 南 絵 里 菜, 西 出 宏 之, Bjorn Winther-Jensen, 「気相重合を用いたポリチオフェン/ラジカルポリマー複合膜の作成と全有機二次電池への展開」高分子年次会, 大阪, 2011. 5.25-27.

〔図書〕(計 3 件)

1. 須賀健雄, 西出宏之, “ラジカルポリマー電池”, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, エス・ティー・セス, pp881-885, (2014).
2. 須賀健雄, 西出宏之, “フレキシブルラジカルポリマー電池”, 全固体電池開発の最前線, CMC 出版, pp144-152, (2012).
3. 須賀健雄, 西出宏之, 「EDOT の気相重合」 in PEDOT の材料物性とデバイス応用, サイエンス&テクノロジー, pp 58-64, (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称 : Conducting polymer/redox polymer blends via in-situ oxidative polymerization  
 発 明 者 : T. Suga, H. Nishide, B. Winther-Jensen

権利者 : Waseda Univ., Monash Univ.

種類 : 特許公開

番号 : WO 2012121417 A1

出願年月日 : 2012.03.9.

国内外の別 : 国外

〔その他〕

受賞

1. 若手研究講演賞 新学術領域「元素ブロック高分子の創出」第1回若手シンポジウム (2013.10.)
2. 高分子学会研究奨励賞 受賞(2013.5.)
3. アメリカ化学会高分子材料部門(ACS, PMSE Division) "Macro 2012 Lecture Award" in IUPAC World Polymer Congress (Macro 2012), (口頭 800 件の中で 8 件, 2012.6.)

ホームページ等

[http://www.waseda.jp/wias/researchers/monthly/s\\_pot\\_t\\_suga.html](http://www.waseda.jp/wias/researchers/monthly/s_pot_t_suga.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須賀 健雄 (SUGA, Takeo)

早稲田大学・高等研究所・助教

研究者番号 : 10409659