

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14698

研究課題名（和文）絶縁性高分子を活用した導電性高分子希釈薄膜における絶縁性高分子の役割とは？

研究課題名（英文）What is the role of insulating polymers in conductive polymer diluted thin films?

研究代表者

佐藤 友哉（Sato, Tomoya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員

研究者番号：80836370

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：大量の絶縁性高分子を用いて導電性高分子を希釈することで、導電性高分子の電子トラップが減少し電子輸送特性が改善されることが報告されている。しかしながら、絶縁性高分子が導電性高分子の電子輸送特性の改善に対しどのような役割を担っているのかについては未解明である。本研究では、ポリフルオレン（PFO）とポリスチレン（PS）を混合する場合を対象とした。PFOとPSの混合によって生じるPFOの構造変化に対してPSの重量平均分子量依存性を検証することでPSの担う役割を明らかにした。さらに、PFOの構造変化量と電子輸送特性の改善に高い相関性があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

絶縁性高分子を利用した導電性高分子の希釈法は電荷輸送特性の改善に対して非常に有効な手法になる可能性を秘めているが、研究例が少ないため未解明な部分が多く残されていた。これに対して、本研究にて絶縁性高分子が担う役割を明らかにできたことは手法の確立に向け、学術的に非常に意義のある成果と言える。さらに、導電性高分子の構造変化量と電子輸送特性の改善との間に高い相関性も見出し、高分子ELの高性能化や素子設計につながる有用な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：It has been reported that diluting conductive polymers with large amounts of insulating polymers reduces electron trapping in the conductive polymers and improves their electron transport properties. However, the role of insulating polymers in improving the electron transport properties of conducting polymers has not been clarified. In this study, the case of polyfluorene (PFO) and polystyrene (PS) blends was investigated. We clarified the role of PS in the structural change of PFO due to the blending of both polymers by investigating the dependence of the weight average molecular weight of PS in this study. We also found that there is a high correlation between the amount of structural change in PFO and the improvement in electron transport properties.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：導電性高分子 絶縁性高分子 構造変化 電荷輸送特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL がスマートフォンや TV などの表示デバイスに利用され急速に普及してきているが、低分子有機半導体材料を用いた真空蒸着法による製膜が主流であることから製造設備や製造コスト、材料使用効率、大型化などの点で課題が残されている。これに対し、共役系高分子などの有機溶媒に対して可溶性材料を用いることにより溶液プロセスでの製膜が可能な高分子 EL の研究・製品開発も精力的に進められている。しかし、一部実用化されてはいるものの、現状では低分子系有機 EL に遅れを取っている。その要因の一つとして、導電性高分子の電子輸送特性の低下が挙げられる。単純な単層型高分子 EL の場合、導電性高分子薄膜を陽極と陰極でサンドイッチした構造をしており、両電極から注入された電荷が導電性高分子薄膜内で再結合することにより発光する。しかしながら、多くの導電性高分子において電子トラップの存在が報告されており、電子輸送特性の低下を引き起こす要因と指摘されている。

近年、絶縁性高分子を用いて導電性高分子を希釈することで電子トラップを抑制し電子輸送特性を改善する手法という方法が提案され、導電性高分子を大量の絶縁性高分子で希釈した希釈薄膜を素子に用いると電子トラップが減少し、さらに高分子 EL 素子を作製した際の発光効率も向上するという非常に興味深い結果が報告されている(文献[1])。この絶縁性高分子を利用した希釈法は高分子 EL の性能改善や実用化に向け非常に有効な手法になる可能性を秘めているが、その一方で『なぜ、電気伝導性に乏しい絶縁性高分子で希釈することにより導電性高分子の電子トラップが減少し、電子輸送特性が改善されるのか?』という基礎学理は未だよくわかっていないのが現状である。したがって、絶縁性高分子を活用した希釈法を導電性高分子の電子輸送特性を改善するための手法として確立するためには、その改善機構を解明することが重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、絶縁性高分子を用いた希釈法における導電性高分子の電子輸送特性の改善機構の解明に向け、『希釈薄膜における絶縁性高分子の役割を明らかにする』ことを目的とした。

3. 研究の方法

導電性高分子であるポリフルオレン (PF0) 膜は通常ではアモルファスであるが、絶縁性高分子であるポリスチレン (PS) と混合すると相と呼ばれるコンフォメーションへと変化し、PF0:PS 混合膜を高分子 EL の発光層に用いることで発光効率が改善することが報告されている(文献[2])。しかしながら、詳細についてはよくわかっていない。そこで、本研究では PF0 と PS の混合系をメインターゲットとし、混合に伴う相形成に対して PS が担う役割を明らかにすることを旨とし、以下の点について検証した。

(1) 混合に伴う PF0 の相形成条件を検討するために、PS の重量平均分子量 (M_w) 依存性や PF0 と PS の混合比率と相形成量の関係について検証した。PS の重量平均分子量依存性の検証には high- M_w PS ($M_w = 33400$ g/mol)、medium- M_w PS ($M_w = 4130$ g/mol) および low- M_w PS ($M_w = 607$ g/mol) の 3 種類の PS を用いた。PF0 膜は、クロロベンゼン (CB) 溶媒を用いて 2 wt% のインクを調製し、4000 rpm × 120 秒の条件でスピンコート法により石英基板上に製膜した。また、各 PF0:PS 混合膜は PF0 と PS の混合比率を変えた 2 wt% の溶液を複数調製し、PF0 膜と同様のスピンコート条件で石英基板上に製膜した。アモルファス PF0 膜を溶媒雰囲気曝露することにより相が形成されることが報告されていることから、比較試料として CB 雰囲気曝露しながら 50 °C で 2 時間アニール処理することで相を意図的に形成した PF0 膜も作製した。相形成の有無は紫外 - 可視吸収分光を用いて評価し、形成量は PF0 の凝集と相それぞれに由来する吸収ピークの強度比を用いて算出した。

(2) PF0 の相形成と電子輸送特性と相関を検証するために混合比率を変えた複数の混合膜を用いて glass/Al(100 nm)/LiF(5 nm)/X/Al(30 nm) (X = PF0 or PF0:low- M_w PS) 構造からなる電子オンリー素子 (EOD) を作製し電流 - 電圧測定 (I-V 測定) を行った。また、比較として PF0 膜を用いた EOD 素子も作製し同様に評価した。

(3) 絶縁性高分子との混合による PF0 の相形成については PS との混合した場合のみ報告されており、ほかの材料との混合に関しては検討されていない。相形成量の最大化に向け、PF0 の構造変化を生じさせるのに有効な材料の探索として、他の絶縁性高分子材料や低分子材料など様々な材料を用いて PF0 との混合膜を作製し、紫外 - 可視吸収分光により相形成の有無を評価した。

4. 研究成果

(1) 相形成に対する PS の重量平均分子量依存性

図 1 に PFO 膜および PFO:PS 混合膜の紫外 - 可視吸収スペクトルを示す。As-coated PFO 膜では、382 nm に吸収ピークが観測されており、この特徴は以前に報告されたアモルファス PFO 膜の吸収スペクトルと一致している。CB 溶媒雰囲気中に曝露することで作製した CB treated PFO 膜では、382 nm に吸収ピークが観測されるだけでなく、430 nm 付近に新たなピークが観測された。この 430 nm 付近の特徴的な吸収ピークは

相に由来するものであり、これは CB 溶媒雰囲気中にアモルファス PFO 膜を曝露することでアモルファス状態である PFO 鎖の一部が 相へとコンフォメーション変化が生じていることを示している。さらに、400 nm 付近にも新たな吸収構造 (図 1 中の矢印) が観測されており、これは 相ではないものの、PFO 鎖の部分的凝集によってコンフォメーション変化が生じたことに起因するものと考えられる。

PFO:high- M_w PS 混合膜や PFO:medium- M_w PS 混合膜の吸収スペクトルを見ると、吸収ピークの位置がそれぞれ 385 nm および 388 nm へとレッドシフトしていることが確認できる。一方で、PFO:low- M_w PS 混合膜では、吸収ピークが 389 nm へさらにレッドシフトしているだけでなく、相に由来する吸収ピークも 433 nm に観測された。吸収ピークのレッドシフトは、PS との混合によって PFO 鎖の凝集が起こったことを示していると考えられる。以上の結果より、PFO 鎖の凝集度合いやそれに伴う構造変化は混合する PS の重量平均分子量に依存することが示唆される。さらに、PFO と PS の混合による 相形成には PS の重量平均分子量が低いことが重要であることが明らかとなった。

(2) PFO と PS の混合比率による 相形成量の制御

low- M_w PS との混合による 相形成を詳細に検証するために、混合膜中の low- M_w PS の比率を 10% ずつ変えた膜を作製し、紫外 - 可視吸収分光測定を行った。図 2 に PFO 膜および様々な混合比率で作製した混合膜の吸収スペクトルを示す。図 2 からわかるように、As-coated PFO 膜において 382 nm に観測されていたメインピークは、混合膜中の low- M_w PS の比率が 10% から 70% に増加するにつれて、400 nm 付近へ徐々にレッドシフトしている。一方で、low- M_w PS の比率が 40% に達するまでは、相に由来する吸収は観察されなかった。その後、low- M_w PS の比率が 50% を超えると 434 nm に明確な吸収ピークが観測された。これらの結果は low- M_w PS の混合比率に依存して PFO 鎖の構造変化が促進されることを示しており、PFO と low- M_w PS の混合比率を調整することで PFO 鎖の構造変化の度合いを制御可能なことを示唆するものである。ただし、PFO 鎖の構造変化と同時に 相が形成されるわけではないという点に注意が必要である。

これまで、相形成量は吸収スペクトルの変化から評価されてきた。しかし、従来法ではアモルファス PFO に由来する吸収成分と 相に由来する吸収成分の比から 相形成量が算出されており、これにより PFO 鎖の凝集などの構造変化も 相として評価されてしまっていた。そこで本研究では、従来法によって算出されるものを 相を含む PFO 鎖の構造変化量と定義し、PFO の凝集と 相それぞれに由来する吸収ピークの強度比から両者を区別することで 相形成量のみを定量的に評価することを試みた。図 2 に示した PFO:low- M_w PS 混合膜の吸収スペクトルに基づいて構造変化量と 相形成量の算出した結果を図 3 に示す。図 3 の左軸に示すように、low- M_w PS の混合比率が 70% の場合、混合膜に含まれる PFO 鎖の約半分が 相を含む何らかの構造変化を起こしていると考えられる。さらに、両成分のピーク強度比から PFO 鎖の凝集と 相の形成を区別して 相形成量を算出した結果より、PS の混合比率を変えることで 相形成量が 17% に達することが明らかになった (図 3

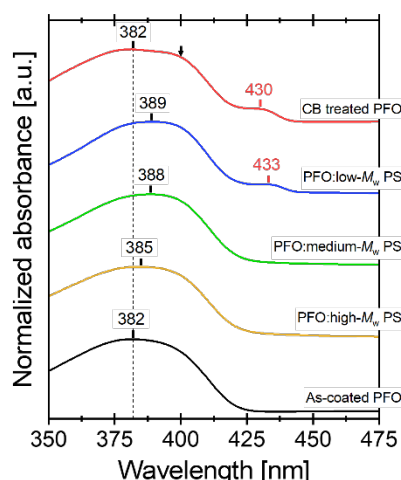


図 1 PFO 膜、CB 処理した PFO 膜および PFO:PS 混合膜の吸収スペクトル。PFO と PS の混合比率は 1:1 のものを用いた。

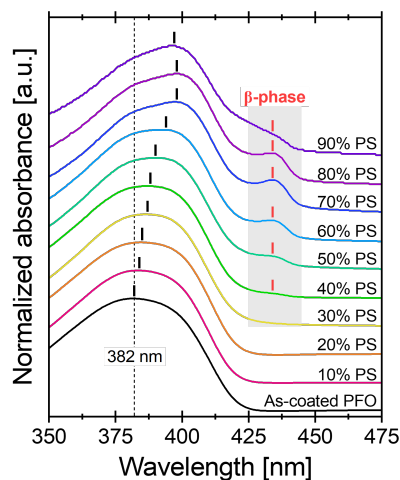


図 2 様々な混合比率で作製した PFO:low- M_w PS 混合膜の吸収スペクトル。

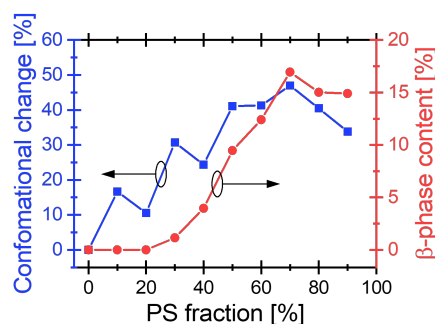


図 3 low- M_w PS との混合に伴う PFO の構造変化量および 相形成量。

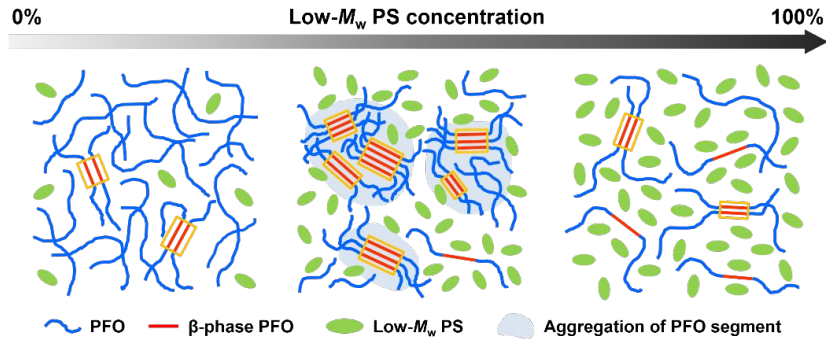


図 4 PFO:low- M_w PS 混合膜における PS の混合比率に対する 相形成の模式図。

の左軸)。これらの結果は PFO と low- M_w PS を混合することにより、簡便かつ効率的に 相を形成できることを示しており、さらに low- M_w PS の混合比率を調整することによって 相の形成量が制御可能であることを示唆するものである。

(3) PFO:low- M_w PS 混合膜における 相形成メカニズム

紫外 - 可視吸収分光、原子間力顕微鏡 (AFM) および示差走査熱量測定 (DSC) により得られた結果から推測される PFO:low- M_w PS 混合膜における 相形成モデルを図 4 に示す。PFO:low- M_w PS 混合膜中において 相が形成されるためには、PFO 骨格の立体障害がアルキル側鎖間の相互作用によって克服され、平坦化されなければならない。low- M_w PS の混合比率が低い場合では、少量の low- M_w PS が PFO マトリックス中に分散している状態である。一方で、密に絡まり合った PFO 凝集体も混合膜中に形成される。low- M_w PS の混合比率が低いため、混合膜の熱特性は PFO の熱特性に依存する。PFO のガラス転移温度 (T_g) が室温以上であることから混合膜中の PFO 鎖は運動性を失ってしまうため隣接した PFO 鎖同士は相互作用しにくい状態である。その結果、low- M_w PS の混合比率が低い混合膜では、PFO 鎖のほとんどがアモルファス状態となる。しかし、PFO 鎖の近傍に T_g が室温以下である low- M_w PS が存在する場合、隣接する low- M_w PS との相互作用によって排除体積が増加し、PFO 鎖が部分的に分散する。この効果により、PFO 鎖の運動性が局所的に改善することでコンフォメーションを変化させることができるようになるため、少量の 相が形成される。

low- M_w PS の混合比率が 50%程度の場合、PFO 鎖の微視的凝集が至る所で起こると同時に、PFO 凝集体の隙間を埋めるように low- M_w PS が分散する。すなわち、low- M_w PS の混合比率が徐々に増加するにつれて、low- M_w PS の混合による排除体積効果が増加する。さらに、混合膜中の PFO の熱物性 (T_g や

相の形成温度など) は、low- M_w PS の熱物性が支配的になるにつれて低温側にシフトする。その結果、low- M_w PS との混合によって室温での PFO 鎖の運動性が熱的・空間的に改善されるため、アルキル側鎖間の相互作用によって容易にコンフォメーションを変化させることができるようになる。また、フルオレン環と low- M_w PS のフェニル基との π - π 相互作用によって PFO 鎖が平坦化されている可能性も考えられる。したがって、low- M_w PS の混合比率が増加していくと、これら 2 つの要因によって 相形成量が増加する。

low- M_w PS の混合比率が PFO に比べて圧倒的に高い場合、PFO は low- M_w PS マトリックス中に分散し、PFO 鎖同士が相互作用しにくくなる。一方で、隣接しているフルオレン環と low- M_w PS のフェニル基は相互作用しやすい状態にある。これは、室温での low- M_w PS の高い運動性が PFO と low- M_w PS の相互作用を促進するためである。したがって、この PFO と low- M_w PS の相互作用により、low- M_w PS の比率が高くて相が形成される。

(4) 相形成と電子輸送特性との相関

low- M_w PS との混合に伴う PFO の 相形成について、形成量と電子輸送特性との相関を検証するために、ガラス基板上に Al(100 nm)/LiF(5 nm)/X/Al(30 nm) (X = PFO or PFO:low- M_w PS) 構造からなる EOD 素子を作製し電流 - 電圧特性を評価した。その結果を図 5(a)

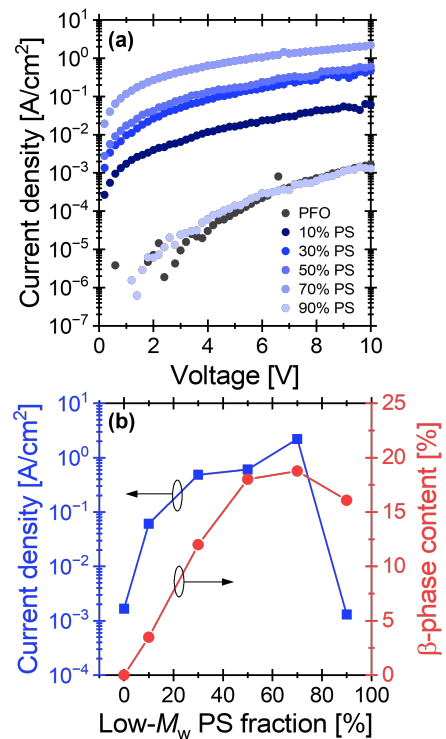


図 5 (a) PFO:low- M_w PS 混合膜を用いた電子オンリー素子の I-V 特性。(b) 電流密度と 相形成量の相関。電流密度の値は 10 V 印加時のもの。

に示す。図 5(a)を見ると、low- M_w PS の混合比率の増加に伴って電流密度も増加していることが確認できる。low- M_w PS の混合比率が 70%の時に観測される電流密度が最大となっており、PF0 のみの場合に比べ 3 桁ほど向上した。図 5(b)に示した各混合比率における 10 V 印加時の電流密度の値と 相形成量の関係からも明らかのように、両者には高い相関性があることから、low- M_w PS と混合することによって形成される 相が PF0 の電子輸送特性の改善に大きく寄与していると考えられる。

(5) 直鎖状アルカン分子との混合による PF0 の 相形成

PS 以外の材料と PF0 を混合した場合における 相形成について検証した。ポリエチレン (PE) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) などの高分子材料や直鎖状アルカン分子、フラーレン誘導体 (PCBM)、金属フタロシアニンなど多種多様な材料を取り上げ、作製した各混合膜の吸収スペクトルの変化から 相形成の有無を評価した。その結果、炭素数が 22、28、36 の直鎖状アルカン分子と混合した場合において 相に由来する吸収ピーク観測された。また、PF0:直鎖状アルカン分子混合膜を用いた EOD 素子を作製し電流 - 電圧測定を行った結果、PF0 のみの場合に比べ約 4 桁の電流密度の増加が確認された。このことから、PF0 の電子輸送特性の改善に対して直鎖状アルカン分子との混合も有効である可能性が高い。本項目の成果は、より詳細な検証をしたのちに論文発表する予定である。

< 引用文献 >

- [1] A. Kunz, P. W. M. Blom, J. J. Michels, J. Mater. Chem. C, **5**, 3042 (2017).
- [2] E. Khodabakhshi, P. W. M. Blom, J. J. Michels, Appl. Phys. Lett., **114**, 093301 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Tomoya, Kobayashi Tomohiro, Chichibu Kohei, Kanai Kaname	4. 巻 285
2. 論文標題 Controlled formation of the β -phase in poly(9,9-dioctylfluorene) by blending with low-molecular-weight polystyrene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 126375 ~ 126375
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2023.126375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 秩父康平、小林智裕、佐藤友哉、金井要
2. 発表標題 絶縁性ポリマーブレンドによるポリフルオレン薄膜の相形成のメカニズム
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoya Sato, Tomohiro Kobayashi, Kohei Chichibu, Kaname Kanai
2. 発表標題 Study on Conformational Change of Poly(9,9-dioctylfluorene) by Mixing with Polystyrene
3. 学会等名 2023 Asia-Pacific Workshop on Advanced Semiconductor Devices (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤友哉、小林智裕、秩父康平、金井要
2. 発表標題 Polystyreneとの混合によるPoly(9,9-dioctylfluorene)の構造制御
3. 学会等名 2022年度 M&BE6月研究会「有機分子・バイオエレクトロニクス研究の最前線」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林智裕、秩父康平、佐藤友哉、金井要
2. 発表標題 絶縁性ポリマーブレンドによるポリフルオレン薄膜の構造変化と電気特性への影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤友哉
2. 発表標題 絶縁性高分子との混合による導電性高分子の構造変化
3. 学会等名 第2回分子エレクトロニクス若手研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 友哉、片桐 千帆、宮前 孝行
2. 発表標題 有機EL素子における実効的な正孔移動度の直接評価 - 配向分極に由来する電荷蓄積を利用したMIS-CELIV法の適用 -
3. 学会等名 有機EL討論会 第32回例会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------