

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750169

研究課題名(和文) ディスク状分子を有するブロック共重合体の精密構造制御と光電変換デバイスへの応用

研究課題名(英文) Preparation of a block copolymer containing a disc-shaped molecule and its application in optoelectronics

研究代表者

相見 順子 (Aimi, Junko)

独立行政法人物質・材料研究機構・高分子材料ユニット・研究員

研究者番号：80579821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池に応用できる高分子薄膜の開発を目的として、有機半導体分子であるフタロシアニン分子(Pc)を含むブロックコポリマーを新規にデザインし、原子移動ラジカル重合とクリックケミストリーを用いて精密合成した。2種類の高分子が繋がった構造を持つブロックコポリマー薄膜は、自己集合してナノサイズのシリンダー状構造を形成し、電荷を運ぶための道となるPc分子の電子空間をシリンダー内に構築することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Organic semiconductors have previously gained enormous attention for the applications in less expensive and flexible electronic devices. One of the key studies toward increasing device performance is constructing ordered pi-conjugated paths for efficient charge transporting. I prepared novel block copolymers with phthalocyanine molecules using atom transfer radical polymerization and click chemistry. The block copolymers showed cylindrical morphology, while the Pc molecules aggregate inside the cylinder.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質化学

キーワード：ブロックコポリマー 相分離 フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

石油枯渇問題や環境問題が深刻化する中で、次世代の主要エネルギー源として太陽光発電への期待が高まっている。その中でも、1986年にTangらによって電子ドナー性とアクセプター性の二種類の低分子からなる有機太陽電池が報告されて以来、『有機薄膜太陽電池』の開発が、次世代エネルギーを支えるテクノロジーの一つとして、世界的に研究されている。しかし変換効率は未だ実用化レベルには達しておらず、適切な構成成分の選択や、材料設計からの突破口が求められている。変換効率を向上させるには、有機薄膜中での光吸収効率、励起子拡散効率、電荷移動効率、そして電荷収集効率全てを考慮した材料設計をする必要がある。特に、電荷分離と電子およびホール輸送を効率よく行うことのできる有機薄膜の形成は、材料設計の重要な鍵となる。有機薄膜活性層に関するこれまでの研究は、物理化学を軸にした膜の熱処理によるナノメートル単位でのバルクヘテロ接合を目指す研究、もしくは、有機合成化学を軸にしたドナー/アクセプター含有分子の合成研究と、大きく分けて二方向から研究が行われていた。しかし、欠陥のない思い通りのナノ相分離構造を再現良く得ることは難しく、電荷分離と電荷輸送の理想条件を同時に満たすことは困難である。

2. 研究の目的

本研究課題では、有機薄膜太陽電池の活性層用材料の開発を目指した。電荷分離に重要な「ドナー/アクセプターの広い界面積」と、効率的なキャリア輸送のための「別々の途切れない通り道」を同時に満たす薄膜構造として、『ブロックコポリマーのミクロ相分離構造』の利用を提案した。具体的には、基板に垂直なシリンダー構造を有するブロックコポリマーのシリンダー内部に半導体分子を埋め込む設計を行った。有機薄膜太陽電池用材料に理想的な構造を持つ高分子薄膜を設計・合成し、様々な要素が最終的な光電変換デバイスとしての性能を左右する本研究課題において、電荷分離と電荷移送に特に注目し、今後のデバイス設計の指針となるような知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

ブロックコポリマーは、構成するポリマー同士が自己集合し、相分離するため、様々なモルフォロジーを形成することが知られている。さらに集合体ドメインの大きさは、構成するポリマーの種類やブロックの分子量比を変えることで調節することができる。本研究の目的である有機薄膜太陽電池に理想的な薄膜構造の構築のため、ブロックコポリマーのシリンダー構造をターゲットとした。ここでは、基板に垂直なシリンダー構造を利用し、シリンダーの界面で生成した電子/ホールを、シリンダーの内部と外部を使って、

効率的に電極へと運ぶことを期待し分子設計を行った。

まず、フタロシアニン(Pc)を末端に持つブロックコポリマー(ポリメチルメタクリレート-ブロック-ポリスチレン、PMMA-*b*-PS)を設計・精密合成した。Pcは、広い共役平面を持つ芳香族化合物であり、電子的特性や光学的特性に非常に富んだ有機半導体分子である。モルフォロジーを調整するため、リビングラジカル重合の一種である原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いてポリマーの分子量と分子量分布を制御し、さらに、クリックケミストリーを用いてフタロシアニンをブロックコポリマーに機能化した。ブロックコポリマー薄膜のモルフォロジーの構造および配向は、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察、微小角入射小角X線散乱(GI-SAXS)測定を用いて調査した。また、得られたブロックコポリマーの導電性の評価は、電界効果トランジスタ(FET)を作成して行った。さらに、時間分解マイクロ派電気伝導度法(TRMC)によるキャリア移動度の評価を行った。

4. 研究成果

(1) フタロシアニンを末端に持つブロックコポリマーの設計・合成

Pcを末端に有するポリマーの合成法として、まず、PcをATRPイニシエーターとしてを用いる方法を検討した。Pcを含むATRPイニシエーターを合成し、銅触媒を用いてメチルメタクリレートの重合を試みたが、重合は進行せず、試行錯誤の結果、断念せざるを得なかった。溶解性の問題、触媒配位子のPc中心金属(亜鉛)への配位、ATRPのレドックスへのPcの影響などが考えられる。そのため、より簡便な方法を検討し、近年、ポリマーの機能化によく利用されているクリックケミストリーにより後からポリマー末端に修飾する方法を選択した。

アジド基を有するATRPイニシエーターを用いて、メチルメタクリレートを精密重合し、さらにスチレンをブロック伸長することにより、ジブロックコポリマーPMMA-*b*-PSを精密合成した。PMMA-*b*-PSは、シリンダー構造を持つことを期待し、 $f_{MMA} \sim 0.3$ になるように合成した。また、モルフォロジーへの影響を調べるため、異なる分子量を持つ数種類のジブロックコポリマー(分子量、3万~8万)を合成した。ここで得られたアジド基を有するポリマーとプロパルギル基を有するPcとの1,3-双極子付加環化反応を、ヨウ化銅(I)/ジイソプロピルエチルアミンを用いてテトラヒドロフラン中、室温で行い、PMMAホモポリマーには導入率83%、PMMA-*b*-PSジブロック共重合体には10~35%の導入率でPcを末端に持つポリマーを合成した(図1)。導入率は、¹H NMRとPcのモル吸光係数により見積もった。ジブロック共重合体では、スチレンをブロック伸張する際にアジド基が失わ

れ、それにより Pc 導入率が減少すると考えられた。得られた Pc 含有ポリマーは、エーテルで再沈殿することにより単離した。化合物の同定は、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、GPC、MALDI-TOF-MS を用いて行った。

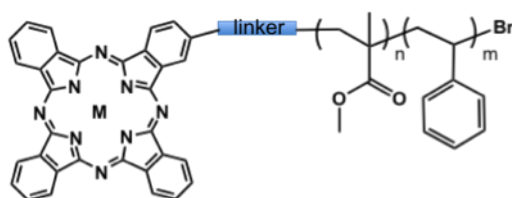


図 1 . フタロシアニン含有ブロックコポリマー (Pc-PMMA-*b*-PS)

(2) ブロックコポリマー薄膜のモルフォロジー制御

ポリマーフィルム中の相分離構造を観察するため、TEM 観察を行った。Pc-PMMA と Pc-PMMA-*b*-PS のトルエン溶液を水面展開させ作成した薄膜を、 RuO_4 を用いて染色した後、3 時間 150 °C でアニールして TEM 測定を行った。その結果、Pc-PMMA においては、局所的な凝集が見られた。一方、Pc-PMMA-*b*-PS ブロック共重合体は、ミクロ相分離構造から形成される部分的にヘキサゴナル配列したドット状のオブジェクトを確認した。

また、Si ウェーハ上に 2 wt % の Pc-PMMA-*b*-PS のトルエン溶液をスピコートし、150 °C で 1 晩アニールした後、AFM 観察並びに GISAXS 測定を行った。AFM において、ヘキサゴナルに並んだドット状オブジェクトを確認した (図 2)。これは、シリンダー構造を上から観察した際に見られる典型的な形状であり、TEM 観察の結果とも良い一致を示した。さらに、Pc-PMMA 薄膜の GISAXS 測定においては、高次の周期構造は確認されなかったが、Pc-PMMA-*b*-PS 薄膜の GISAXS 測定では、面内方向にヘキサゴナルシリンダーに由来する散乱ピークを確認した。以上の結果から、Pc-PMMA-*b*-PS ブロック共重合体薄膜が、シリンダー構造を形成することを明らかにした。

このシリンダー状構造のドメイン間隔は、ブロックコポリマーの分子量を変えることにより調節できることを見いだした。GISAXS の結果から、分子量 8 万程度のブロックコポリマーでは 41 ナノメートル、分子量 3 万では、31 ナノメートルのドメイン間隔を有するシリンダー構造と見積もることが出来た。

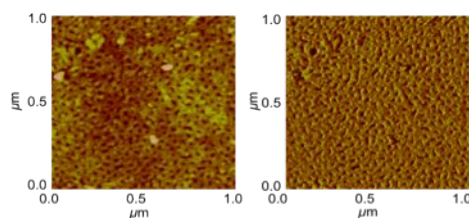


図 2 . Pc 含有ブロックコポリマーの原子間力顕微鏡によるミクロ相分離構造の観察

Pc は紫外・可視領域に強い吸収を有する。特に、600~800 ナノメートル付近に、Q バンドと呼ばれる特徴的な吸収スペクトルを示すことが知られている。Pc を含むポリマーの吸収スペクトルを測定したところ、メタノール溶媒中、あるいはフィルムの吸収スペクトルにおいて、Q バンドの短波長シフトを示した。これは、Pc 分子が電子相互作用によって凝集する際に見られる現象である。さらにフィルムの吸収スペクトルにおける短波長側ピークは、150 °C でアニールすることにより増加することを確認した。これは、ポリマーのガラス転移点以上で加熱することにより、Pc の凝集が促進されたためと考えられる。

これらの結果から、Pc 含有ブロックコポリマーは、ナノサイズのシリンダー構造を形成し、そのシリンダー中で Pc が凝集していることを明らかにした。

(3) Pc ブロックコポリマーのデバイス評価
石英基板上に Pc-PMMA-*b*-PS の高分子薄膜を作成し、光励起・時間分解マイクロ派電気伝導度法 (FP-TRMC) による移動度評価を試みた。しかし得られた電気伝導度は非常に低く、アモルファスの高分子に覆われた有機半導体内でのキャリアの生成・移動が円滑に行われていないことが示唆された。また、電界効果トランジスタ (FET) 作成も試みたが、伝導度の測定は困難であった。そこで、単独の Pc 分子をブロックコポリマーに加え、薄膜を作成し、再度 TRMC 測定を行ったところ、電気伝導度が 10 倍程度増加した。通常、融点の高い Pc 分子を用いて、配向した均一な薄膜を形成することは難しい。Pc に液晶性を付与して、カラムナール液晶相を形成させる研究が行われているが、相転移温度の高さと配向方向制御が問題点となっている。今回、Pc 含有ブロックコポリマーを相溶剤として利用することにより、より簡便に Pc カラムを有する高分子薄膜の形成が可能となることを見いだした。今後、さらに、Pc 濃度を高めたブロックコポリマー薄膜の構造、物性について精査することで、デバイス化へ繋がる期待がある。

(4) 新規分子設計

本研究成果を元に、さらなるデバイス性能向上を目指した新しい分子デザインとして、フタロシアニンをコアに持つスターポリマーを設計・合成した。まず、Pc の前駆体であるフタロニトリルを ATRP イニシエーターとして用いて、*n*-ブチルアクリレートと精密重合した。得られたフタロニトリル含有ポリマーを塩化銅 (II)、ジアザピシクロウンデセン (DBU) 存在化、ブタノール中で還流し、銅フタロシアニン (CuPc) をコアに有する CuPc スターポリマーを合成した。得られたフタロシアニンスターポリマーの吸収スペクトル測定により、コアに位置する Pc 同士が凝集していることが示唆された。さらに、FP-TRMC

による移動度評価を検討し、新規物質によるデバイスへの有用性を評価した結果、長寿命のキャリアの発生が確認できた。これは、長鎖アルキル基を有する平面液晶分子で確認されている結果に類似のものであり、Pcが形成する空間が、絶縁体であるポリマーマトリックス中で孤立している構造を持つためと考えられる。本結果から、Pcスターポリマーの新たな材料としての可能性を見いだした。

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 0件)

〔学会発表〕(計 4件)

J. Aimi, T. Nakanishi, M. Takeuchi
"Synthesis and characterization of phthalocyanine star polymers"

The 13th Pacific Polymer Conference
2013年11月17-22日、台湾高雄

相見順子, Ji Young Choi, Keum Hee Jang,
中西尚志、竹内正之

第28回高分子学会茨城地区若手の会交流会
2013年10月7-8日、つくばセミナーハウス

相見順子、竹内正之
"フタロシアンンを含むブロック共重合体の合成と性質"

第26回高分子学会茨城地区若手の会交流会
2011年11月21-22日、つくばセミナーハウス

相見順子
フタロシアンン含有ポリマーを用いる空間設計

第60回高分子討論会

2011年9月28-30日、岡山大学

〔図書〕(計 0件)

〔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

相見 順子 (AIMI JUNKO)

(独)物質・材料研究機構

高分子材料ユニット

研究員

研究者番号: 80579821

(2) 研究分担者

(0)

研究者番号:

(3) 連携研究者

(0)

研究者番号: