

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620093

研究課題名(和文)有機エレクトロニクス基盤材料の創出を目指した電子輸送性有機半導体微粒子の開発

研究課題名(英文) Development of semi-conducting organic nanoparticles with electron-transporting property toward creating key materials for organic electronics

研究代表者

森 秀晴 (Mori, Hideharu)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00262600

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)：本研究では、RAFT重合法による反応性ブロック共重合体の合成、自己組織化による高分子ナノ構造体の構築、部位選択的架橋反応を組み合わせることで電子輸送性コア部を有するコア架橋型微粒子を開発した。鈴木カップリング反応によるドナー・アクセプター型微粒子の合成、イミド化反応によるペリレン・ナフタレンビスイミド含有微粒子の合成、イミン形成反応による電子・光機能性コア型温度応答性微粒子の合成、シルセスキオキサン型連鎖移動剤を用いたハイブリッド微粒子の合成にそれぞれ成功した。

研究成果の概要(英文)：Core cross-linked nanoparticles with electron-transporting cores have been developed by the combination of the synthesis of reactive block copolymers by RAFT polymerization, formation of polymeric nanostructures by self-assembly, and situ-selective cross-coupling reactions. We have successfully synthesized donor-acceptor type nanoparticles by Suzuki coupling reaction, perylene and naphthalene bisimide-based nanoparticles by imidization, thermoresponsive nanoparticles with optoelectronic cores by imine formation, and hybrid nanoparticles using silsesquioxane-based chain transfer agent, respectively.

研究分野：高分子化学

キーワード：精密ラジカル重合 コア架橋型微粒子 有機半導体 架橋反応 ブロック共重合体 自己組織化 有機・無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

有機EL、有機トランジスタ、有機太陽電池などの有機エレクトロニクス・デバイス技術は、低炭素社会の実現に大きく貢献しうる重要な基盤技術分野として期待されている。特に、有機薄膜太陽電池は、クリーンで無尽蔵の太陽エネルギーを有効に活用する次世代技術として国内外で熾烈な開発競争が行われている。これらの基盤材料に着目すると、キャリアが電子である *n* 型(アクセプター性)半導体材料は π 共役分子の還元種が本質的に不安定なため開発が遅れている。とりわけ、有機太陽電池に適した *n* 型半導体材料は実質フラレン誘導体のみの状況であり、工業化レベルでの大量合成の困難さ、高コスト、低分散性・低相溶性といった観点から新機軸の材料が切望されている。

近年、申請者らは、架橋部位を有するビニルチオフェン誘導体の RAFT 重合により合成した両親媒性ブロック共重合体の自己組織化並びにチオフェン含有セグメントの臭素部位の選択的カップリング反応により、ポリチオフェン部位をコアに有する可溶性コア-シェル型微粒子の合成に成功している。本研究では、これらの基礎的研究で得られたボトムアップ型アプローチを電子輸送性半導体微粒子の開発に適応・展開することにより有機薄膜太陽電池に適した新規機能性ナノ材料の創製が可能であるという発想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、有機薄膜太陽電池に適した新規電子輸送性半導体微粒子の開発を目的とする。具体的には、フラレン代替材料の創出を目指し、(1) 電子輸送性半導体微粒子の合成、(2) コア-シェル(アクセプター/ドナー)型微粒子の合成、(3) 有機半導体微粒子を用いたデバイス作成と特性・性能評価といった3段階の研究を行う。本研究は、電子輸送性半導体微粒子をキーマテリアルとして取り上げ、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 重合法によるブロック共重合体の合成、自己組織化による高分子ナノ構造体の構築、部位選択的架橋反応による電子輸送性コア部を有するコア-シェル型微粒子の創成に関する最先端の技術を利用して新世代の有機エレクトロニクス基盤材料の創出を目指す。

次世代有機エレクトロニクス基盤材料の設計戦略を考えた場合、有機材料のみから構成され、ナノ領域の大きさを持ち、且つそのサイズや化学構造を厳密に制御できる電子輸送性半導体微粒子は究極の有機エレクトロニクス基盤材料となる可能性を秘めている。その特性を最大限に利用した先駆的研究を押し進め、これらの材料が本来持っている極限的な性能を発揮させ、フラレン代替が可能となれば、その社会的意義は極めて大きい。

3. 研究の方法

本研究では、リビングラジカル法の一つである可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)重合を用いて合成した両親媒性ブロック共重合体や2種類の親水性セグメントからなる(二重親水性)ブロック共重合体の自己組織化、あるいは多数の腕分子を持つ星型ハイブリッドを微粒子構築に利用する。いずれの場合も、RAFT 重合は、重合管にモノマー、連鎖移動剤、開始剤、溶媒を加え、脱気封管後、所定温度で行った。

生成物の化学構造、分子量は、NMR、FT-IR、SEC 等により確認した。また、DLS 測定及びAFM 測定より微粒子のサイズや集合構造を、UV-vis、蛍光測定、サイクリックボルタメトリー測定から、コア部位の共役構造やサイズ、コア-シェル部位の化学構造に伴う物性変化を評価した。

4. 研究成果

(1) カップリング反応によるコア架橋型微粒子の合成

本研究のキーマテリアルである電子輸送性半導体微粒子の創製として、チオフェン含有セグメントを持つ両親媒性ブロック共重合体の自己組織化と、ベンゾチアジアゾール等のアクセプター性材料との選択的クロスカップリング反応を用いた新規ドナー・アクセプター型有機半導体微粒子の合成手法を確立した。さらにブロック共重合体の臭素部位/ジボロン酸誘導体/ジプロモ誘導体の三成分系カップリング反応によるコア内部の共役長の拡大による機能付与に成功した(図1)。いずれの場合も、ブロック共重合体をTHF/H₂Oの混合溶媒中で自己組織化を行い、ブロック共重合体の臭素部位に対して適切なジボロン酸(及びジプロモ誘導体)を加え、コア内部での選択的カップリング反応を行う事によりコア部位へのアクセプターユニットを導入した。

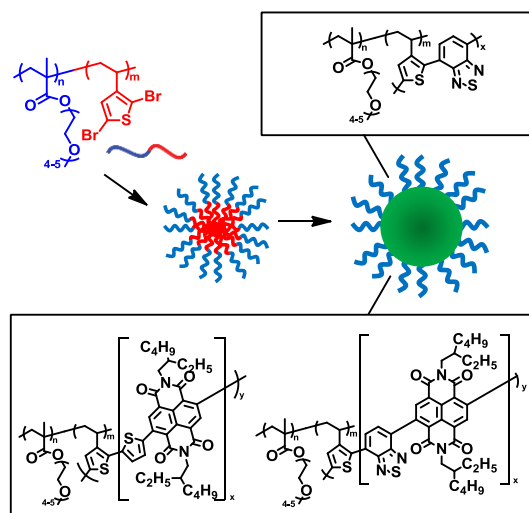


図1. カップリング反応によるドナー・アクセプター型微粒子の合成

得られたコア架橋型微粒子は、DLS、UV-vis、蛍光、AFM 測定にて特性評価を行った。UV-vis 測定の結果、ブロック共重合体では吸収を確認できなかったが、二成分系カップリング反応による架橋反応後は 450 nm 付近に新たな吸収ピークを確認した。蛍光測定においても架橋反応前には確認できなかった新たな発光を約 550~570 nm に確認した。三成分系カップリング反応系では、二成分系カップリングに比べてコア内部の粒径が増大し、吸光度および蛍光強度の増大を確認することができた。この結果より、三成分系カップリング反応はコア内部での更なる共役長の拡大に有効な手段であると考えられる。

(2) イミド化反応によるコア架橋型温度応答性微粒子の合成

N-イソプロピルアクリルアミドとビニルアミンから成る温度応答性ブロック共重合体の自己組織化と選択的イミド化反応を利用して、コア内部にナフタレンビスイミド、及びペリレンビスイミド部位を有する電子輸送性半導体微粒子の合成に成功した (図 2)。空気安定性の *n* 型有機半導体として知られているにペリレンビスイミド誘導体は有機電界効果トランジスタなどに代表される光電子材料や蛍光センサーとして期待されている。また、その類似体であるナフタレンビスイミドは典型的なアクセプター分子として知られている。本研究では、側鎖のアミン部位が高反応性を示すポリビニルアミンに着目し、2 種類の親水性セグメントからなる (二重親水性) ブロック共重合体の自己組織化、及びイミド化反応を用いた選択的架橋反応に適用することで、ナフタレンビスイミド及びペリレンビスイミド部位をコア部に導入した。

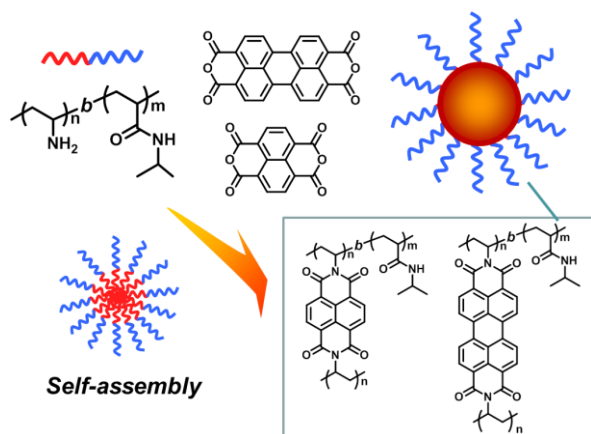


図 2. ナフタレンビスイミド・ペリレンビスイミド含有コア架橋型微粒子の合成

生成物を解析した結果、サイズがそれぞれ 88 nm、73 nm の安定な微粒子の形成が示唆された。また、ナフタレン・ペリレンビスイミド由来の吸収ピークを確認した。さらに、バ

ンドギャップは、2.32 eV (ナフタレンビスイミド含有微粒子)、2.21 eV (ペリレンビスイミド含有微粒子) であった。

(3) イミン形成反応によるコア架橋型温度応答性微粒子の合成

π 電子共役系高分子を一方のセグメントに有するブロック共重合体は、その自己組織化により共役系分子が集積することで様々な特性を示すことが知られている。一方、コアに電子・光機能団を有するコアシェル型微粒子はコア部とシェル部の構造を設計することで、新たな機能材料の創成が可能となり、電子材料分野・バイオマテリアル分野などへの応用が期待できる。そこで、ポリ (ビニルアミン) 含有ブロック共重合体とジアルデヒド誘導体を用いた部位選択的イミン形成反応を利用してアントラセン、チオフェン等の電子・光機能団をコアに有する温度応答性コア架橋型微粒子を創出した (図 3)。

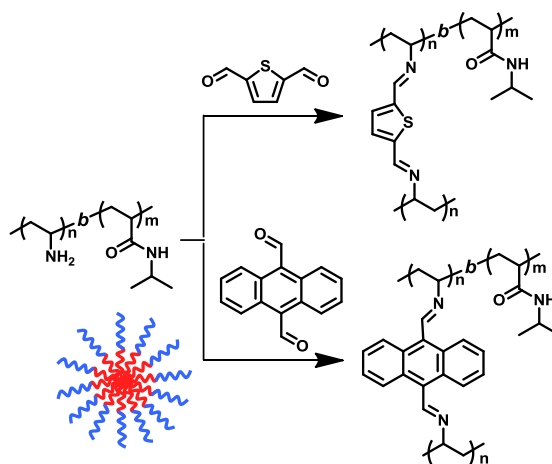


図 3. アントラセン・チオフェン含有温度応答性コア架橋型微粒子の合成

アントラセン含有コア架橋型微粒子の UV スペクトル測定においては長波長シフトが観測された。これは、コア部位の架橋により共役系分子が集積し、共役長が伸びたためと考えられる。さら UV 強度ならびに吸収範囲が温度依存を示すことから生成物は温度応答性微粒子であることが示唆された。また、チオフェン部位が側鎖へ導入されたブロック共重合体、及びコア架橋型チオフェン含有微粒子ともに特異的な温度応答性を示した。これらの結果より、RAFT 重合を用いて得られたポリビニルアミン含有ブロック共重合体の選択的高分子反応及び架橋反応が機能性ナノ材料創出に向け有用な合成手法であることが示唆された。

(4) シルセスキオキサン型連鎖移動剤を用いたハイブリッド微粒子の合成

シルセスキオキサンは、ケイ素原子に 1 個の有機成分と 3 個の酸素原子が結合した T 単位 ($R-SiO_{1.5}$)_n を基本骨格としたケイ素系化

合物であり、無定形、ラダー状、およびかご状のものなどが報告されている。これまで我々は、水酸基を複数有するトリアルコキシシランの縮合反応によりシルセスキオキサン微粒子を簡便かつ高収率に合成する手法を確立している。本研究では、このシルセスキオキサン微粒子のコアにザンテート基を導入した多官能性連鎖移動剤を合成し、*N*-ビニルカルバゾール及び *N*-ビニルフタルイミドを RAFT 重合することで星型ハイブリッド微粒子を合成した (図4)。本手法を用いる事で、56本の腕分子を持ち、構造の規制された星型ホモポリマーを得る事が出来た。また、星型ランダムコポリマー、星型ブロック共重合体が合成可能であり、モノマーとマクロ連鎖移動剤の仕込み比によって分子量やドナー/アクセプターの割合を任意に制御することが可能であった。

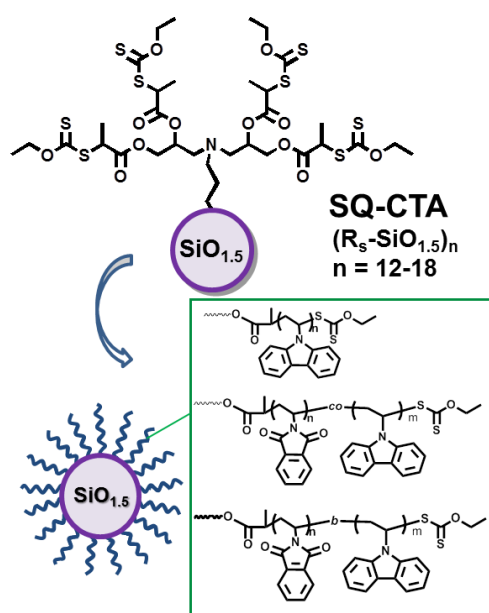


図4. ドナー・アクセプター部位を有する星型ハイブリッドの合成

蛍光スペクトル測定では、星型ブロック共重合体とランダム共重合体において 520 nm 付近に新たなスペクトルが観察された。これは、電荷移動相互作用が起因していると考えられる。ブロック共重合体では各セグメントの結合部分でのみに電荷移動錯体を形成するのに対し、ランダム共重合体ではドナーとアクセプター成分が隣り合う割合が多く錯体の形成がしやすくなるためカルバゾール由来のピークが消光し、新たなピークのみ観察されたと考えられる。

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2件)

- ① K. Nakabayashi, D. Noda, Y. Watanabe,

H. Mori, Rylene bisimide-based nanoparticles with cross-linked core and thermoresponsive shell using poly(vinyl amine)-based block copolymers, *Polymer*, 68, 17-24 (2015)
査読有、DOI:10.1016/j.polymer.2015.04.075

- ② 中林千浩、森秀晴、RAFT 重合による電子・光機能性高分子の精密合成、*触媒*、55(2), 71-77 (2013)、査読なし、<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi>

[学会発表] (計6件)

- ① 渡邊優、中林千浩、森秀晴、RAFT 重合を基盤とした両親媒性ブロック共重合体の合成および電子輸送性有機半導体微粒子の開発、第64回高分子学会、札幌コンベンションセンター(札幌)、2015年5月27日-5月29日、1Pb002
- ② 野田大樹、中林千浩、森秀晴、電子・光機能団をコア部位に有する温度応答性コア架橋型微粒子の合成、第63回高分子討論会、長崎大学(長崎)、2014年9月24日-9月26日、P4060-4061 (2C11)
- ③ 三瓶裕之、中林千浩、森秀晴、RAFT 重合による星型ブロック共重合体の合成と有機半導体微粒子への応用、第63回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2014年5月28日-5月30日、P969-970 (3Pa009)
- ④ 梅田明来子、中林千浩、森秀晴、*N*-ビニルトリアゾリウム塩誘導体の RAFT 重合によるカチオン性ポリマーの精密合成、第63回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場(名古屋)、2014年5月28日-5月30日、P597-598 (2F05)
- ⑤ 三瓶裕之、中林千浩、森秀晴、RAFT 重合によるカルバゾール含有星型有機・無機ハイブリッドの合成と特性解析、平成25年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀(東京都江戸川区)、2013年6月12日、1PB10
- ⑥ 三瓶裕之、中林千浩、森秀晴、ザンテート基を有するシルセスキオキサン微粒子からの RAFT 重合による星型有機・無機ハイブリッドの合成、第62回高分子学会年次大会、京都国際会議場(京都)、2013年5月29日、P200 (1Pd002)

[その他]

ホームページ等

<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~morilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 秀晴 (MORI Hideharu)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00262600

(2)研究分担者

中林 千浩 (NAKABAYASHI Kazuhiro)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：30613765

(3)連携研究者

()

研究者番号：