

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 Study on Nanostructure Control of Functional Polymers (機能性ポリマーのナノ構造制御に関する研究)

廣田 晃輔

#### 1. 緒言

近年有機・無機など種々の材料を用いたナノ構造について盛んに研究が行われている。新規な材料、新規な構造形成法など構造構築に着目した研究が非常に多い一方、ナノ構造ならではの機能発現、形成された構造の利用にまで踏み込んだ研究は未だ多くは見られない。本研究は特にポリマー材料の相分離構造や自己組織的な構造形成に着目し、数10ナノメートルスケールで構造を制御することで新たな機能材料の開発へ繋げることを目標としている。

##### [1]ブロックコポリマー相分離構造の利用

異なる二つのポリマーセグメントが共有結合で結ばれているブロックコポリマーは、両成分の比率や分子量、相溶性の違いにより様々な相分離構造を自己組織的にとることが知られている。近年これらのナノ構造をテンプレートとしたパターニングなど構造利用について報告されているが、構造制御に特殊な装置を必要とする、一方のセグメント除去のために複雑な操作が必要であるなど課題が多い。本研究ではポリマーの自己組織化構造を活かした比較的容易な操作によるナノ構造の作成・機能化を行った。

##### [2]導電性ポリマー内の自己組織的ナノ構造形成と有機光電変換素子に向けた試み

近年盛んに研究されている導電性ポリマーを用いた有機薄膜光電変換素子はウェットプロセスが可能であり大面積化が容易であることから次世代の太陽電池として注目を浴びている。その光電変換の機構は電子ドナーである導電性ポリマーからアクセプタへの光誘起電子移動であるが、①光吸収後に生成した励起子のドナー/アクセプタ界面での電荷分離、および②生成した電荷の各電極への電荷輸送、の2つのプロセスが重要となる。電荷分離の向上には励起子の拡散距離(～10 nm)のスケールでドナー分子、アクセプタ分子がマイクロに相分離することが必要であり、一方電荷輸送には輸送パスの形成が重要である。そこで本研究では特に輸送パスの自己組織的な形成を目指した。

#### 2. 光触媒反応を用いたブロックコポリマーナノ構造の無機ナノ構造への1ステップ転写

##### 2. 1. 実験

ポリスチレン(PS)とポリジメチルシロキサン(PDMS)のブロックコポリマー(P(S-*b*-DMS))のトルエン溶液をディップコート法により作製した酸化チタン薄膜上にスピコートして P(S-*b*-DMS)/酸化チタンフィルムを作成した。得られたサンプルに UV 光(365nm)を連続照射し、経時による表面形態および組成の変化の解析を原子間力顕微鏡(AFM)走査電子顕微鏡(SEM)観察および X 線光電子分光(XPS)組成分析により行った。

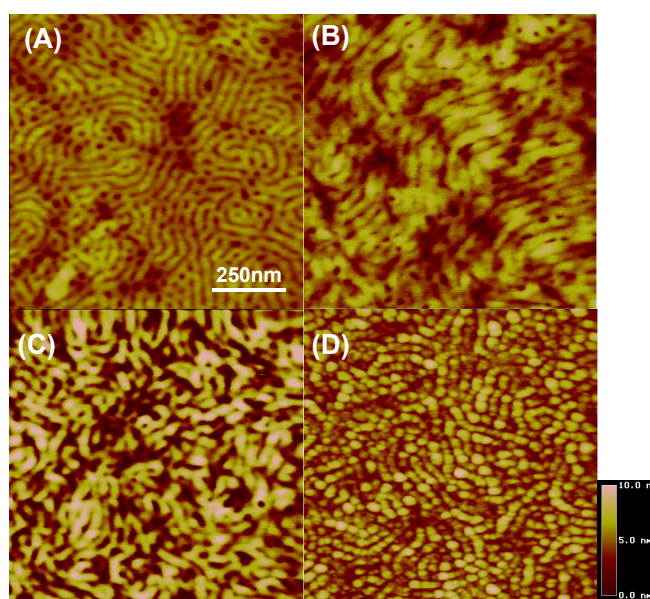


図1 P(S-*b*-DMS)/酸化チタンの UV 照射下での経時変化(AFM高さ像)、初期(A)および 20h(B)、68h(C)、216hUV 照射後(D)

## 論文の内容の要旨

### 2. 2. 結果および考察

図1に初期(A)および 20 時間(B)、68 時間(C)、216 時間 UV 照射後(D)の P(S-*b*-DMS)/酸化チタン表面の AFM 像を示す。ブロックコポリマーのラメラ状の相分離構造パターンが光照射後には徐々に変化し、216 時間後には凹凸が完全に反転した 10nm 程度の隆起構造が確認された。XPS からは経時に伴い C の減少、TiO<sub>2</sub> 由来の Ti ピークの出現、Si ピークの高エネルギー側へのシフト(SiO<sub>2</sub>の生成)が観測された。以上の結果から、炭化水素で構成された PS は酸化チタンの光触媒効果により分解され消失し、一方 PDMS はパターン構造を保った状態で酸化されて SiO<sub>2</sub> となったことがわかる。PS/PDMS 比率の異なるサンプルを用いたところ柱状の相分離構造が同様に構造を保持したまま SiO<sub>2</sub> に変化することが観察された。光触媒反応を用いることでブロックコポリマーの有機ナノ構造を SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 無機ナノ構造へと転写することに成功した。

### 3. 両親媒性ブロックコポリマーナノ構造を用いたナノ電極アレイ形成

#### 3. 1. 実験

ベンゼンに溶解させたブロックコポリマー P(S-*b*-EO) を ITO 上にスピコート法で塗布することによりブロックコポリマー被覆電極を得た。原子間力顕微鏡 (AFM) の高さ像、位相像から凹凸が 5nm 程度の平滑な被覆が行われており、またブロックコポリマーがマイクロ相分離構造となっていることが観察された。ポリマーの体積比率などから電極表面に垂直な柱状構造であることが示唆された。電気化学測定は一室セルで行い、対極に白金、参照極に銀擬似参照極を用いた。電解液はテトラメチレンスルホン(スルホラン)、電解質は LiClO<sub>4</sub>(0.1M) を使用した。

#### 3. 2. 結果および考察

ITO 基板上に厚さ 50 nm となるよう P(S-*b*-EO) をスピコートし、規則的に配列した相分離構造を得た。スルホラン電解液に浸漬した P(S-*b*-EO) 薄膜表面を AFM で観察したところ表面の隆起が確認された。乾燥後の SEM 像と合わせて考慮すると、電解液中では PEO 部が選択的に膨潤されていることが推察される。そこで P(S-*b*-EO) により被覆した電極を作製し、フェロセンの酸化還元反応を行ったところ平板状の拡散を示す酸化還元挙動が確認された。薄膜中に 10<sup>11</sup> 個 cm<sup>-2</sup> オーダーで存在するブロックコポリマーの PEO ドメイン中をフェロセンがトンネルのように拡散し、電極表面で反応しているナノ電極集合体として働いていることが考えられる。一方同様にポリスチレンホモポリマーで被覆した電極ではポリマーが絶縁層として挙動し電気化学反応が観察できなかった。スキャン速度を変化したところ平板状の拡散による I-V 挙動から半球状の拡散を示す S 字型の I-V 挙動に変化した。(図 2)。拡散挙動が変化する条件から PEO ドメイン中の拡散係数は  $4 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s 程度と見積もられた。

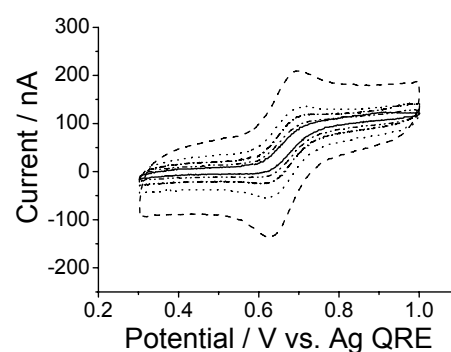


図 2 5mM フェロセン/スルホラン溶液中での P(S-*b*-EO)被覆 ITO 電極によるサイクリックボルモグラムのスキャン速度依存性:  $v = 50$  mV/s(破線)、 $20$  mV/s(点線)、 $10$  mV/s(一点鎖線)、 $5$  mV/s(二点鎖線)、 $2$  mV/s(実線)

## 論文の内容の要旨

### 4. 新規なディスコチック液晶性アクセプタを用いた有機薄膜光電変換素子

#### 4. 1. 実験

1,7,13-トリヘプタノイルデカシクレン ( $C_7DC$ ) は既報に基づき合成した。得られた  $C_7DC$  は  $102^\circ\text{C}$  以上で液晶性を示すことが DSC、偏光顕微鏡により確認された。ポリ([2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシロキシ)-p-フェニレンビニレン]) (MEH-PPV) と  $C_7DC$  の混合溶液 (4 g/L、クロロホルム) を用いてスピンコート法により ITO 電極上に薄膜を作成した。真空蒸着したアルミニウムを裏面電極として光電変換測定を行った。

#### 4. 2. 結果および考察

MEH-PPV の吸収極大である波長 500 nm の可視光を励起光としてフィルムの蛍光測定を行ったところ、混合フィルムでは蛍光の消光が確認された。 $C_7DC$  には MEH-PPV の蛍光波長 (600 nm) での吸収がないことなどから消光は電子移動によるものであることが推察される。さらに同様のフィルムをアクティブ層として光電変換デバイスを作成し、光電変換測定を行った (図3)。波長 500nm の光を照射したところ約  $V_{oc}=1.3$  V、外部量子効率 (EQE) = 1% 強の光電変換素子として作用した。MEH-PPV 単独のフィルムを用いた時に比べ5倍以上の量子効率となっていることから  $C_7DC$  がアクセプタとして作用していることが確認された。フィルム表面の AFM 観察を行ったところ MEH-PPV のみ、 $C_7DC$  のみの場合とは異なるマイクロ層分離構造が観察された (図4)。MEH-PPV 中に  $C_7DC$  と見られる比較的大きい構造 (数 100 nm 程度) が形成されている。EQE の値が 1% 台と低い理由は結晶性の高い  $C_7DC$  の MEH-PPV との相溶性が低く、比較的大きな相分離構造をとったことによると推察された。

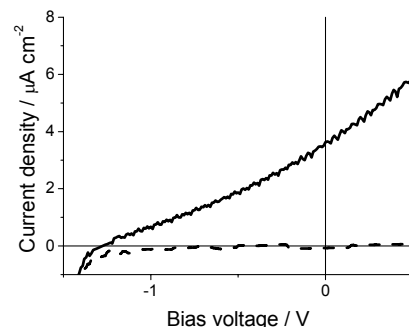


図3  $C_7DC$  分子をアクセプタとして用いた場合の電流-電位曲線 (光照射なし (点線)、500nm 単色光照射 (実線))

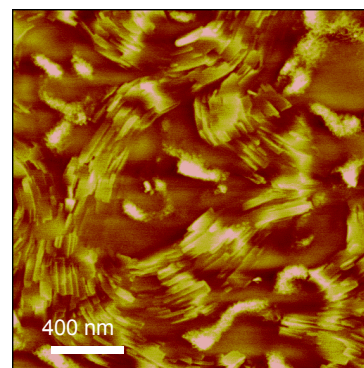


図4 MEH-PPV/ $C_7DC$  混合薄膜表面の AFM 位相像

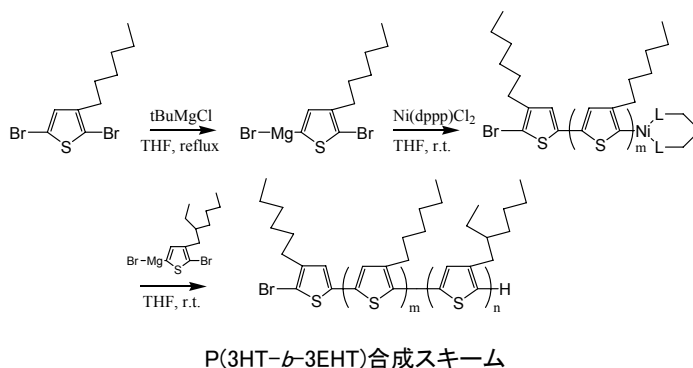
### 5. 新規なロッド-コイル型導電性ブロックコポリマーの合成

#### 5. 1. 実験

モノマーは既報に従い合成した。合成後のポリマーは  $^1\text{H}$  NMR (500MHz)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により分析した。ガラス基板上にスピンコートし、紫外可視吸収スペクトルおよび原子間力顕微鏡を用いて物性評価を行った。

#### 5. 2. 結果および考察

無水 THF 中で 2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンと等モルの  $tert\text{-BuMgCl}$  を反応させた後 [1,3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル (II) ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) を加えた。反応液は紫色の懸濁液となり、その時点でサンプル採取すると赤紫色の固体が得られた。GPC、NMR の分析から (1) は  $M_n=5500$ 、 $M_w=7400$  のレジオ



## 論文の内容の要旨

レギュラーなポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)であることが分かった。さらに 2,5-ジブロモ-3-(2-エチルヘキシル)チオフェンと *tert*-BuMgCl の反応物を(1)の懸濁液に加えて一晩反応させて得られた固体をメタノールでソックスレー抽出・ヘキサンで再沈して洗浄し、紫色の固体(2)を得た。(2)は  $M_n=8100$ 、 $M_w=11200$  のポリマーであり、P3HT とポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオフェン) (P3EHT) のセグメントを約 1:0.6 の比で含むことを確認した。(1)と(2)の GPC チャートが1つのピークをもつ形状を変えずに高分子量側にシフトしていること、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が(1)1.34、(2)1.38 と小さい数値を維持していることなどから(2)がブロックコポリマーであることが分かる。P3EHT ホモポリマーがゴム状のポリマーであることから、合成した P(3HT-*b*-3EHT)は導電性ポリマーのみからなる新規なロッドコイル型ブロックコポリマーである。P(3HT-*b*-3EHT) フィルムを作成しクロロホルム雰囲気中でアニーリングを行ったところ結晶化に伴う吸収波長の長波長シフトが見られた。AFM を用いて表面の構造を確認したところドメインサイズが 20nm 程度のナノ構造が観察された(図4)。結晶性、非晶性の二つのセグメントを持つブロックコポリマーのマイクロ相分離構造であると推定される。

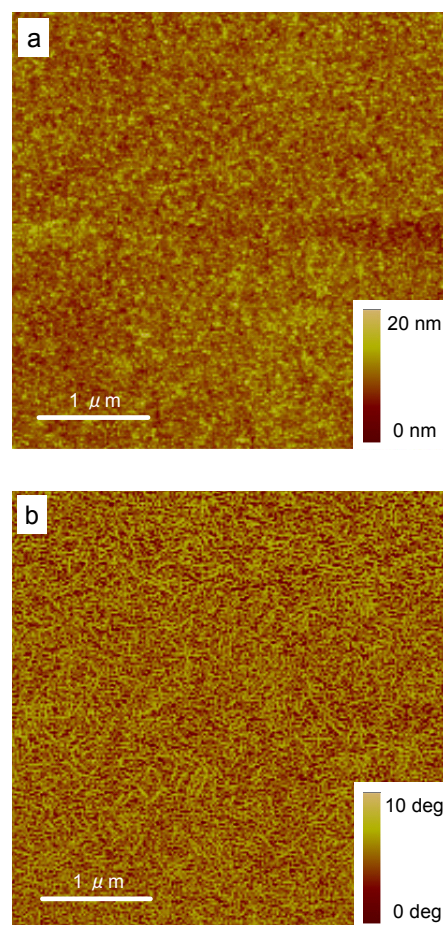


図4 P(3HT-*b*-3EHT)フィルムの AFM 高さ像(a)、位相像(b)

## 6. 発表状況

(1) K. Kida, K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **18**, 1386-1389, 2006.

(2) K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, *Langmuir*, **21**, 11592-11595, 2005.

(3) K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, submitted.

(4) K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, manuscript in preparation.

(参考)

(5) K. Hirota, K. Hashimoto, M. Okawa, D.A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(5), L82-L84, 1998.

(6) K. Hirota, T. Yamamoto, D.A. Tryk, K. Hashimoto, M. Okawa, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.*, **102**(49), 9834-9843, 1998.

(7) Q.S. Wei, K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Mater.*, **18**(21), 5080-5087, 2006.

(8) T. Yamamoto, K. Hirota, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Okawa, *Chem. Lett.*, 825-826, 1998.