

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis and Nanostructure Control of All-conjugated
Diblock Copolymers for the Application of Organic
Electronic Devices

和訳 有機電子デバイスの応用に向けた全共役系ジブロック
コポリマーの合成とナノ構造制御

氏 名 張 悦

1. 緒言

高効率な有機電子デバイスを設計する上で、半導体ポリマーのナノ構造や分子配向を制御し、効率的な電荷輸送と電荷分離を達成することは重要であると考えられる。これは基礎研究のみならず応用研究においても重要な研究課題の一つである。例えば、有機電界効果トランジスターでは材料の結晶化状態を、有機薄膜太陽電池では電子ドナーと電子アクセプターの混合様式を制御することでデバイスの高効率化を探索してきた。しかしながら、これまでの研究例ではデバイスの作製条件などの動的な制御に頼っているため、デバイスのナノ構造の精密制御が難しく、デバイス効率の再現性も長期安定性も乏しい。一方、ジブロックコポリマーは異なるブロック間の非相溶性により三次元的なマイクロ相分離構造を自発的に形成することがよく知られており、このような自己組織化による自発的形成を意図的に用いることで、通常的手法では達成不可能な有機電子デバイスのナノ構造を精密に制御することが期待できる。

2. 擬リビング重合法を用いた全共役系ジブロックコポリマーの合成

有機電子デバイスのナノ構造制御に向けて全共役なジブロックコポリマー poly(3-hexylthiophene-*block*-3-(2-ethylhexyl)thiophene) (P(3HT-*b*-3EHT))を設計・合成した(図1)。3-(2-ethylhexyl)thiophene (3EHT)は thiophene の3位に嵩高い分岐アルキルが導入されたため、そのホモポリマーでは結晶性の低下が期待できる。本研究では擬リビング重合法を用いて、制御された分子量かつ狭い分子量分布を有する P(3HT-*b*-3EHT)を合成し、その固相中の結晶化状態を検討した。

【実験】 Grignard 試薬および Ni 触媒を開始剤とした擬リビング重合[1]を用いて、P(3HT-*b*-3EHT)をワンポットで合成した。核磁気共鳴(NMR)とゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)より生成物を同定し、示差走査熱量測定(DSC)より固相中の結晶化状態を調

べた。参照実験として P3HT と P3EHT ホモポリマー、P(3HT-*co*-P3EHT)ランダムコポリマーおよびホモポリマーの物理混合物も合成した。

【結果と考察】 NMR 測定より P(3HT-*b*-3EHT)ジブロックコポリマーの生成を確認し、そのポリマーブロックの比率も見積もった。3HT と 3EHT モノマーの仕込みモル比はそれぞれ 25%:75%、50%:50%、75%:25% であるのに対し、生成物中に P3HT と P3EHT のポリマーブロック比は 20%:80%、56%:44%、83%:17% であり、仕込み比とほぼ一致することが分かった。また、いずれのコポリマーにおいても立体規則性が 97%より高い値を示し、頭一尾結合の選択性が高いことが示された。

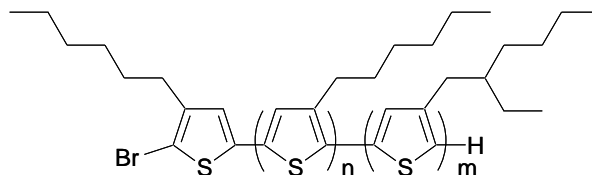


図1. P(3HT-*b*-3EHT)ジブロックコポリマーの分子構造

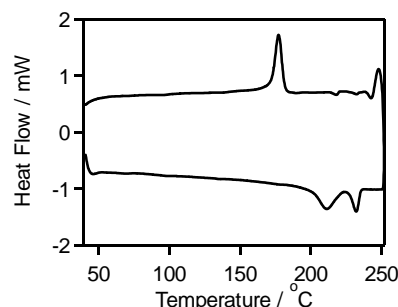


図2. P3HTが56%のP(3HT-*b*-3EHT)の熱的挙動

GPC 測定よりジブロックコポリマーは数平均分子量が 20000 程度であり、かつ 1.10-1.17 の狭い分子量分布を示した。これらの結果より、Grignard 試薬および Ni 触媒を用いた擬リビング重合法は分子量分布が狭くかつ分子量制御可能なポリチオフェンジブロックコポリマーの精密合成に有用な手法であることが示唆された。また、参照実験として P3HT と P3EHT ホモポリマーや対応するランダムコポリマーの合成にも成功した。DSC を用いて各種ポリマー固体の熱的挙動を測定したところ、P3HT は 239°C と 208°C に融解と再結晶のピークを示し、結晶性であることが示唆された。一方、P3EHT は昇温と降温過程では吸熱と発熱のピークを示さず、結晶性が低いことがわかった。ランダムコポリマーでは P3EHT のブロック比率が増加するに従い、融解温度と再結晶温度は単調に低下した。これはポリマー全体の結晶性の低下に由来すると考えられる。P3HT と P3EHT ホモポリマーの物理混合物ではそれぞれのホモポリマーの熱的挙動が独立に観測され、ポリマーのマクロ相分離が示唆された。一方、P(3HT-*b*-3EHT)に関しては、P3HT ブロックが 56%と 83%の試料では再結晶ピークが 1 つ、融解ピークが 2 つ存在し、複雑な熱的挙動を示した(図 2)。これは結晶性の低い P3EHT ブロックが先に融解することでポリマーがメソフェーズを形成したためと考えられる。

3. P(3HT-*b*-3EHT)薄膜におけるミクロ相分離構造の観測およびその X 線構造解析

結晶性の異なるブロックを持つジブロックコポリマーではブロック間の非相溶性により、その薄膜ではミクロ相分離構造の形成が期待できる。そこで、結晶性の高い P3HT ブロックと低い P3EHT ブロックを有する P(3HT-*b*-3EHT)薄膜におけるナノ構造の形成を検討した。

【実験】 合成したジブロックコポリマーのクロロベンゼン溶液 (5 mg mL⁻¹) を用い、

ガラス基板の上にスピコート法で厚さ十数ナノ程度の薄膜を作製した。原子間力顕微鏡 (AFM) および X 線構造解析より、薄膜試料の相分離構造を観測し、紫外可視分光測定 (UV-vis) を用いて薄膜中の結晶化状態を調べた。参照実験としてホモポリマー、ランダムコポリマーおよび物理混合物薄膜の構造も検討した。

【結果と考察】 P3HT ブロック比率が 83% および 56% の P(3HT-*b*-3EHT) 薄膜試料を異なる温度で熱処理し、その自発なマイクロ相分離構造の観測を試みたところ、2 つの融解ピーク間の温度で加熱するときだけ明瞭なマイクロ相分離構造の形成が観測された(図 3、P3HT が 83%)。また、すべてのジブロックコポリマー薄膜では P3HT ブロックの比率に比例し、明るいドメインの太さは増加し、長さは短くなった。ブロック比率とパターンの変化から、AFM 位相図で観測された明と暗のドメインはそれぞれ P3HT と P3EHT であると考えられる。また、P3HT が 83% の薄膜試料の UV-vis スペクトル(図 4)では、ポリマー鎖に結晶性の低い P3EHT を 17% 導入したにもかかわらず、610 nm における吸収の肩が大きく増加し、P3HT ポリマー鎖の分子鎖間相互作用が促進されたことを示唆した。これは結晶性の低い P3EHT が先に融解するによりポリマーの流動性が上がり、結晶性の高い P3HT の結晶化を促進したものと考えられる。薄膜 X 線構造解析を用いて P(3HT-*b*-3EHT) ジブロックコポリマー薄膜の 2 次元構造解析を行ったところ、P3HT ブロックは基板に平行に 1.69 nm の層状構造を作ることがわかった。層内ではチオフェン環同士が π スタックしており、0.382 nm の面間距離をとることが分かった。一方、P3EHT ブロック由来の回折ピークは観測できず、このドメインは薄膜中で結晶性の低い構造をとることが分かった。AFM、UV-vis、X 線回折の測定結果よりジブロックコポリマー薄膜が図 5 に示すような構造をとることが示唆された。

参照試料の P(3HT-*co*-3EHT) と物理混合物の薄膜試料においては UV-vis スペクトルでは吸収の肩が見られず、薄膜の表面観察ではそれぞれ 30-50 nm、80-100 nm の大きな凝集しか観測できなかった。これらの結果は薄膜

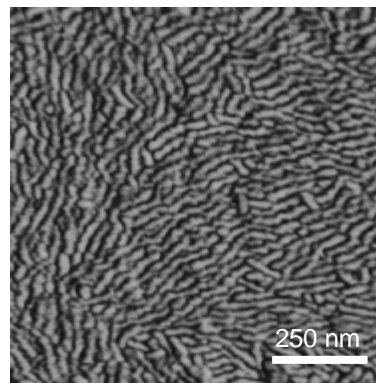


図3. P3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT)薄膜のマイクロ相分離構造

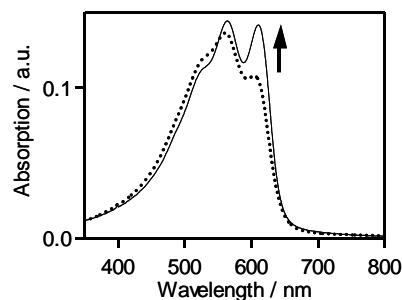


図4. UV-visスペクトル。実線はP3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT)、点線はP3HTホモポリマーを示す。

構造をとることが示唆された。

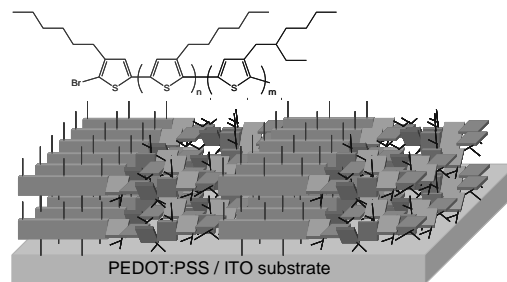


図5. P3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT) 薄膜の構造

中のナノ構造を精密に制御するためにジブロックコポリマーが有用であることを示唆した。

4. P(3HT-*b*-3EHT)を用いた有機電界効果トランジスターの作製

有機電界効果トランジスターでは、デバイスの高効率化に向けて材料の結晶化状態を制御することが重要である。そこで、結晶性の高いP(3HT-*b*-3EHT)を用いて、有機電界効果トランジスターを作製し、そのホール移動度の測定を検討した。

【実験】 Film contact transfer method[2]を用いて、各種ジブロックコポリマーとホモポリマーの電界効果トランジスターを作製し、そのホール移動度を測定した。ガラス基板上に水溶性のポリマーをスピコートし、その上にさらにジブロックコポリマーの薄い膜(10-20 nm)をスピコートした。このガラス基板を逆さまにBCB/SiO₂/Si基板上に置き、水溶性のポリマーを水で溶かすことでポリマー薄膜をシリコン基板に転写した。その後Au電極を蒸着し、デバイスを作製した。本方法を用いることで、膜が反転するため、ホール輸送に参与するスピコート膜の最表面の形状観察が可能であり、表面構造とデバイスとの関連性について議論することができる。AFMおよびUV-visスペクトルを用いて薄膜のナノ構造および結晶化状態を調べた。

【結果と考察】 As-castの薄膜試料において、P3HTは $0.07 \text{ V cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の高いホール移動度を示した(図6)のに対し、P3EHTホモポリマーは $\sim 10^{-4} \text{ V cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と低い値を示した。これはポリマー結晶性の違いに由来すると考えられる。一方、P3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT)においては、結晶性の低いP3EHTが17%存在するにもかかわらず、ホール移動度は最高 $0.14 \text{ V cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (平均 $0.10 \text{ V cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)であり、P3HTよりも高い値を示した(図6)。また、すべてのジブロックコポリマーは対応するP(3HT-*co*-3EHT)ランダムコポリマーより高い値を示すことが明らかにされた。これはジブロックコポリマー中にP3HTブロックが結晶性を保たれたためと考えられる。UV-visスペクトル(図7)では、P3HTホモポリマーおよびP(3HT-*co*-3EHT)と比べ、P(3HT-*b*-3EHT)のP3HTブロックの分子鎖間相互作用に帰属される吸収ピーク(610 nm)の増加が観測された。これは、成膜過

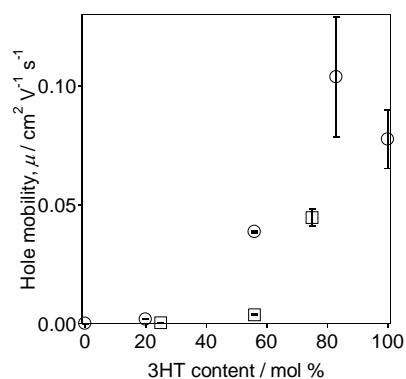


図6. 電界効果トランジスターのtransfer特性。丸はP(3HT-*b*-3EHT)、四角はP(3HT-*co*-3EHT)を示す。

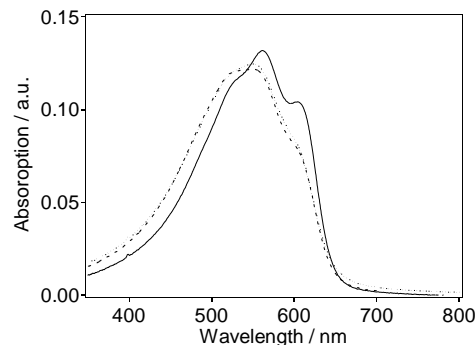


図7. UV-visスペクトル。実線はP3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT)、点線はP3HTホモポリマー、断続線はP(3HT-*co*-3EHT)を示す。

程に結晶性の低い P3EHT ブロックが結晶性の高い P3HT ブロックの結晶化を促進したため、ポリマーの結晶性もホール移動度も向上したと考えられる。

5. P(3HT-*b*-3EHT)とフラーレン誘導体混合物を用いた有機薄膜太陽電池の作製とその相分離構造に関する研究

有機薄膜太陽電池ではデバイスの高効率化を達成するために電子ドナーとアクセプターの混合様式を制御することが重要である。そこで、マイクロ相分離構造を示す P(3HT-*b*-3EHT)を用いて、デバイス効率およびそのドナー/アクセプターの相分離構造制御を検討した。

【実験】各種ジブロックコポリマーとフラーレン誘導体 PCBM (1:0.8 w/w%)混合物を用いて太陽電池素子を作製し、その光電変換効率を測定した。すべてのデバイスにおいて低温で熱処理を行った。光源は擬似太陽光 AM1.5 を用いた。AFM と UV-vis スペクトルを用いて薄膜のナノ構造および混合薄膜の吸光度・結晶化状態を調べた。参照実験として P3HT : PCBM 混合デバイスも作製した。また、有機薄膜太陽電池のナノ構造制御に向けて、P3HT が 83%の P(3HT-*b*-3EHT)にフラーレン誘導体 PCBM を導入する際に混合薄膜の相分離構造も調べた。

【結果と考察】 P3HT が 83%の P(3HT-*b*-3EHT)ジブロックコポリマーと PCBM の混合バルクヘテロジャンクションデバイスにおいては、結晶性もホール移動度も低い P3EHT ブロックが存在しているにもかかわらず、170°C で熱処理した後に開放電圧が 0.6 V、短絡電流が 8.52 mA cm⁻²、フィルファクターが 66.8%、光電変換効率が 3.42%を示した(図 8)。これは同じ条件下で作製した P3HT:PCBM 光電デバイスの光電変換効率 3.39%と同程度であった。また、UV-vis スペクトル(図 9)では P(3HT-*b*-3EHT)デバイスにおいて P3HT ブロックの分子鎖間相互作用に帰属される吸収ピーク(610 nm)の増加が観測された。これは、成膜プロセス中や熱処理中に結晶性の低い P3EHT ブロックが結晶性の高い P3HT ブロックの結晶化を促進したためと考えられる。一方、P3EHT ブロックの比率がさらに増加したジブロックコポリマーを p 型半導体として用いた場合、効率の劇的な低下が観測された。これはポリマー全体の結晶性の低下とホール輸送層の非効率に由来すると考えられる。P3HT ブロックが 83%の P(3HT-*b*-3EHT)に PCBM の混合比率を徐々に増やす際に 230°C の高温で熱

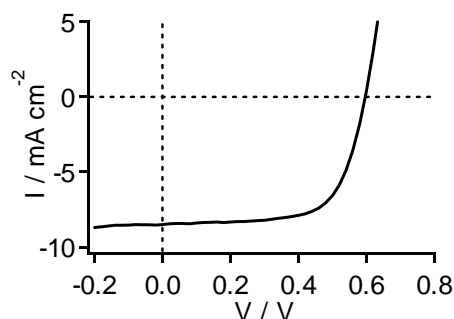


図8. P3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT) デバイスのI-V曲線。

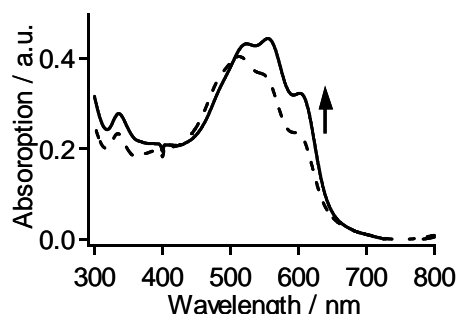


図9. 太陽電池素子のUV-visスペクトル。実線はP3HTが83%のP(3HT-*b*-3EHT)、点線はP3HTホモポリマーを示す。

処理した際に十数ナノメートル程度の鮮明なナノ構造を示すことがわかった。また、UV-vis スペクトルでは PCBM を混合したにも関わらず P3HT ブロックの分子鎖間相互作用に帰納される吸収ピーク (610 nm) の増加が観測された。以上の結果から、P(3HT-*b*-3EHT) と PCBM の混合薄膜では、電子ドナーと電子アクセプターが数十ナノメートルに相分離することが明らかにされた。

6. ポリマーブロックとして使用可能なローバンドギャップポリマーの合成

ポリマーブロック間のエネルギートランスファーや段階的な電荷輸送を達成することで、デバイス効率の向上が期待できる。そこで、P3HT ブロックと間にエネルギートランスファーを目指したローバンドギャップポリマーの合成を検討した。

【実験】 Diketopyrrolopyrrole(DPP) をベースとしたローバンドギャップポリマー PDTP-DTDPP(Bu) を合成した。NMR および GPC を用いてポリマー同定を行った。UV-vis スペクトルより、ポリマーの光吸収を確認した。さらに、電界効果トランジスターおよび太陽電池デバイスを作製し、ポリマーの半導体特性を評価した。

【結果と考察】 NMR および GPC より PDTP-DTDPP(Bu) ポリマーの生成を確認した。UV-vis スペクトルより PDTP-DTDPP(Bu) は 300 nm から 1.1 μm までの広域で光吸収することがわかった。ポリマーのホール移動度は $0.05 \text{ V cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、他のローバンドギャップポリマーより 1-2 桁の高いホール移動度を有することがわかった。さらにフラーレン誘導体との混合バルクヘテロジャンクションデバイスでは、2.71% の高い光電変換効率を示すことがわかった。以上の結果から、PDTP-DTDPP(Bu) は優れた p 型半導体であり、P3HT と連結させることでブロック間のエネルギートランスファーが実現可能となり、デバイスの高効率化が期待できる。

7. まとめと今後の展望

本研究では、全共役系半導体ジブロックコポリマー P(3HT-*b*-3EHT) を設計・合成し、薄膜においてマイクロ相分離構造を観測した。また、これらの知見をベースに有機電子デバイスへの応用を展開した。このように高分子化学と材料化学の観点から半導体ブロックコポリマーを設計・合成して電子デバイスのナノ構造精密制御に応用し、より高い性能を達成できたのは本研究が初めてである。本研究から得られた知見は有機電子デバイス中のナノ構造の精密制御に向けて分子設計の指針を与えることが期待できる。

8. 参考文献

- [1] A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004).
- [2] Q.S. Wei, S. Miyanishi, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Appl. Mater. Interfaces*, online.

9. 発表状況 原著論文

1. **Y. Zhang**, K. Tajima, K. Hirota and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 25, 7812 (2008).
2. **Y. Zhang**, K. Tajima and K. Hashimoto, *Macromolecules*, **42**, 18, 7008-7015 (2009).
3. E-j Zhou, Q-s Wei, S. Yamakawa, **Y. Zhang**, K. Tajima, C-h Yang and K. Hashimoto,

Macromolecules, 42, 2, 821 (2009).

4. **Y. Zhang**, K. Tajima and K. Hashimoto, *Submitted to Organic Electronics*.

参考論文

5. E-j. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, **Y. Zhang**, Q-s. Wei, K. Tajima, C-h. Yang and K. Hashimoto, *Macromolecules*, 41, 22, 8302 (2008).
6. E-j Zhou, S. Yamakawa, **Y. Zhang**, K. Tajima, C-h Yang and K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.*, 41, 19, 7730-7737 (2009).
7. S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, **Y. Zhang**, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Moulin, and F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 270 (2006).
8. **Y. Zhang**, T. Hozumi, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi, *Acta Cryst.* E63, i30-i32 (2007).