

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4043135号
(P4043135)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

| | |
|-------------------------|----------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 L 51/30 (2006.01) | HO 1 L 29/28 2 2 O A |
| HO 1 L 51/40 (2006.01) | HO 1 L 29/28 2 5 O G |
| CO 8 F 297/00 (2006.01) | HO 1 L 29/28 2 8 O |
| HO 1 L 51/42 (2006.01) | HO 1 L 29/28 3 1 O A |
| HO 1 L 33/00 (2006.01) | CO 8 F 297/00 |

請求項の数 7 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-87094
 (22) 出願日 平成11年3月29日(1999.3.29)
 (65) 公開番号 特開2000-286479(P2000-286479A)
 (43) 公開日 平成12年10月13日(2000.10.13)
 審査請求日 平成13年7月26日(2001.7.26)

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100075683
 弁理士 竹花 喜久男
 (72) 発明者 平岡 俊郎
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝 研究開発センター内
 (72) 発明者 浅川 鋼児
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
 式会社東芝 研究開発センター内

審査官 宮崎 園子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能素子および多成分多相系高分子成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖からなるA鎖およびB鎖からなるA-B型ジブロック共重合体あるいはA-B-A型またはB-A-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と、前記B鎖が凝集して形成されるB相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成している多成分多相系高分子成形体と、

前記A相と前記B相にそれぞれ接続された電極端子とを具備し、

前記A相に接続された電極端子は前記B相とは前記A相を介してのみ接続され、前記B相に接続された電極端子は前記A相とは前記B相を介してのみ接続されていることを特徴とする機能素子。

【請求項2】

ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖からなるA鎖およびB鎖と、前記A鎖および前記B鎖とは異なる高分子鎖CとからなるA-C-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と前記B鎖が凝集して形成されるB相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成し、かつ、前記A相と前記B相の界面に前記C鎖からなるC相が連続相として形成された構造を有する多成分多相系高分子成形体と、

前記A相と前記B相にそれぞれ接続された電極端子とを具備することを特徴とする機能素子。

【請求項3】

前記三次元共連続ナノ相分離構造の網目の開口の平均径が0.1μm以下であることを

特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の機能素子。

【請求項 4】

ホール伝導性あるいは電子伝導性高分子鎖からなる A 鎖および B 鎖からなる A - B 型ジブロック共重合体あるいは A - B - A 型または B - A - B 型トリブロック共重合体よりなり、前記 A 鎖が凝集して形成される A 相と前記 B 鎖が凝集して形成される B 相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成し、かつ、絶縁性あるいはホール伝導性あるいは電子伝導性あるいはイオン伝導性で前記 A 鎖および前記 B 鎖のいずれとも異なる C 鎖からなる C 相が前記 A 相と前記 B 相の界面に挿入され、前記 A 相、B 相、C 相が OTDD 構造を形成していることを特徴とする多成分多相系高分子成形体。

【請求項 5】

ホール伝導性あるいは電子伝導性あるいはイオン伝導性高分子鎖からなる A 鎖および B 鎖からなる A - B 型ジブロック共重合体あるいは A - B - A 型または B - A - B 型トリブロック共重合体よりなり、前記 A 鎖が凝集して形成される A 相と前記 B 鎖が凝集して形成される B 相とがラメラ型の層状積層構造をなしている多成分多相系高分子成形体と、

前記多成分多相系高分子成形体に 4 ケ所以上で貫入し、かつ、前記 A 相と前記 B 相の積層面を貫通するように設置された少なくとも 1 対の電極とを具備することを特徴とする機能素子。

【請求項 6】

前記 A 相と前記 B 相の界面に、絶縁性あるいはホール伝導性あるいは電子伝導性あるいはイオン伝導性高分子鎖であって前記 A 鎖および前記 B 鎖のいずれとも異なる C 鎖からなる C 相が連続層として挿入されていることを特徴とする請求項 5 に記載の機能素子。

【請求項 7】

前記 A 相と B 相の積層数は 500 層以上であることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は共役性高分子および導電性高分子を用いた機能素子、この機能素子を用いた多成分多相系高分子成形体に関する。具体的には共役性高分子等を用いた太陽電池、光電変換素子、発光素子、ディスプレイ、光変調素子、有機 FET 素子、キャパシタ、あるいは各種センサー素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

共役性高分子などの半導体性あるいは導電性高分子は、容易に薄膜状に出来るなど成形性に優れることから、光電変換素子、FET 素子、発光素子など種々の機能素子への応用が期待されている。こうした機能素子においては、半導体 - 半導体間、半導体 - 導体間、などの種々の界面が存在し、これら界面をホールやエレクトロンといったキャリアが通過したり、界面において相互作用することによって機能を発現する。こうした界面は大面積で、かつ密着していることが重要である。しかしながら界面の面積を大きくすることは難しく、更に界面には多くの場合、大きな電界や応力がかかるため、劣化したり剥離したりしやすい。このため上述したような機能素子において、界面の劣化に起因する耐久性の低下や、界面の面積が十分に大きくないことによる応答速度の低下や出力の低下などを招いている。米国特許 5 563 424 号明細書には界面面積を増大するために、ポリマをブレンドした組成物の三次元共連続相分離構造を利用する技術が開示されている。この技術を用いると確かに界面面積の増大をある程度は図れるものの、ブレンド系であるために界面は単に二相が接触しているだけで化学結合によって接着されていない。そのため界面の剥離は起こりやすく、やはり耐久性の低下などの性能の劣化を招いていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、さまざまな機能素子において、素子中に形成される界面の面積が充分大

10

20

30

40

50

きくなく耐久性も低いため、界面が剥離しやすく、十分な性能を発揮することが難しかった。

【0004】

こうした状況に鑑み、本発明の目的は、界面面積が充分大きく、かつ界面が化学的結合によって接着されている、界面の耐久性が非常に高い素子構造を有する機能素子、およびこの機能素子に用いる多成分多相系高分子成形体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の機能素子は、ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖からなるA鎖およびB鎖からなるA-B型ジブロック共重合体あるいはA-B-A型またはB-A-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と、前記B鎖が凝集して形成されるB相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成している多成分多相系高分子成形体と、前記A相と前記B相にそれぞれ接続された電極端子とを具備し、前記A相に接続された電極端子は前記B相とは前記A相を介してのみ接続され、前記B相に接続された電極端子は前記A相とは前記B相を介してのみ接続されている素子構造を有するものである。

10

【0006】

また、本発明の機能素子は、ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖からなるA鎖およびB鎖と、前記A鎖および前記B鎖とは異なる高分子鎖CとからなるA-C-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と前記B鎖が凝集して形成されるB相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成し、かつ、前記A相と前記B相の界面に前記C鎖からなるC相が連続相として形成された構造を有する多成分多相系高分子成形体と、前記A相と前記B相にそれぞれ接続された電極端子とを具備する素子構造を有するものである。

20

【0008】

さらに本発明の機能素子は、ホール伝導性あるいは電子伝導性あるいはイオン伝導性高分子鎖からなるA鎖およびB鎖からなるA-B型ジブロック共重合体あるいはA-B-A型またはB-A-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と前記B鎖が凝集して形成されるB相とがラメラ型の層状積層構造をなしている多成分多相系高分子成形体と、前記多成分多相系高分子成形体に4ヶ所以上で貫入し、かつ、前記A相と前記B相の積層面を貫通するように設置された少なくとも1対の電極とを具備する素子構造を有するものである。

30

【0009】

本発明の多成分多相系高分子成形体は、ホール伝導性あるいは電子伝導性高分子鎖からなるA鎖およびB鎖からなるA-B型ジブロック共重合体あるいはA-B-A型またはB-A-B型トリブロック共重合体よりなり、前記A鎖が凝集して形成されるA相と前記B鎖が凝集して形成されるB相が三次元共連続ナノ相分離構造を形成し、かつ、絶縁性あるいはホール伝導性あるいは電子伝導性あるいはイオン伝導性で前記A鎖および前記B鎖のいずれとも異なるC鎖からなるC相が前記A相と前記B相の界面に挿入され、前記A相、B相、C相がOTDD構造を形成していることを特徴とするものである。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0011】

ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖としては、ポリエチレン鎖、ポリシロキサン鎖、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖などの通常の電氣的に不活性な高分子鎖の主鎖中にあるいは、側鎖として、ペンダント状にたとえば以下に示すような、光電荷発生性、あるいはホール輸送性や電子輸送性の分子構造が結合したものが用いられる。

【0012】

例えば、フタロシアニン系誘導体、ナフトロシアニン系誘導体、アゾ化合物系誘導体、ペ

50

リレン系誘導体、インジゴ系誘導体、キナクリドン系誘導体、アントラキノン類などの多環キノン系誘導体、シアニン系誘導体、フラレン類誘導体、あるいは、インドール、カルバゾール、オキサゾール、インオキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン、チアチアゾール、トリアゾールなどの含窒素環式化合物誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、スチルベン類、アンドラキノンジフェノキノン等のキノン化合物誘導体、アントラセン、ピレン、フェナントレン、コロネンなどの多環芳香族化合物誘導体などが挙げられる。また側鎖などにペリレンテトラカルボン酸誘導体構造を導入したポリマーを熱処理することによって、縮環させラダー状の半導体性あるいは導電性ポリマー鎖を形成しても良い。

【0013】

これらの側鎖を有するポリマー鎖は、上述した側鎖構造を有するモノマーを重合して合成しても良いし、たとえば水酸基、カルボキシル基などの結合性の官能基を有するポリマー鎖を用い、この官能基に上述の側鎖構造を化学反応によって結合させて合成しても良い。

【0014】

また更には、ホール伝導性あるいは電子伝導性有機高分子鎖として、共役性高分子鎖も用いられる。共役性高分子鎖としては、ポリパラフェニレン等の芳香族系共役性高分子、ポリアセチレン等の脂肪族系共役性高分子、ポリピロールやポリチオフェン等の複素環式共役性高分子、ポリアニリン類やポリフェニレンサルファイド等の含ヘテロ原子共役性高分子、ポリ(フェニレンビニレン)やポリ(アリ-レンビニレン)、ポリ(チエニレンビニレン)等の上記共役性高分子の構成単位が交互に結合した構造を有する複合型共役系高分子等の炭素系共役性高分子が好適に用いられる。さらにはポリシラン類や、ジシラニレンアリレンポリマー類、(ジシラニレン)エチニレンポリマー類、(ジシラニレン)エチニレンポリマー類といったジシラニレン-炭素系共役性ポリマー構造などのオリゴシラン類と炭素系共役性構造が交互に連鎖した高分子類が好適に用いられる。こうした主鎖型の共役性高分子鎖の方がキャリア輸送性が優れていることから、先のペンダント型よりも好ましい。とくにリビング重合法などにより分子量制御が容易な、ポリシラン類やポリパラフェニレン類(後述する前駆体から変換する)が好ましい。またポリアクリロニトリルなどシアノ基を有するポリエチレン誘導体を熱処理して得られるラダー型芳香族縮環系ポリマーも、ポリアクリロニトリル類の分子量制御が容易で、かつラダー化を調整することにより、キャリア輸送性を容易に制御できるため良好に用いることができる。

【0015】

他にもリン系、窒素系などの無機高分子鎖も用いられる。また更にはフタロシアナートポリシロキサンなどの高分子鎖に芳香族系配位子が配位して積層した高分子鎖も用いられる。

【0016】

上述したような高分子鎖からなるブロック共重合体あるいはグラフト共重合体を用いて本発明の機能性素子を構成する三次元共連続ナノ相分離構造の多成分多相系高分子成形体を形成することが出来る。

【0017】

ブロック共重合体は、A-B型ジブロック共重合体、あるいはA-B-A型トリブロック共重合体や、スター型の分子鎖形態をとっていても良い。スター型としては、ブロック共重合体ポリマー鎖が中心から放射状に生えたものでも良いし、中心から、それぞれ異なったポリマー鎖が生えたものでも良い。またグラフト型の共重合体であっても良い。またブロックが4つ以上の(A-B)_n型あるいは(A-B-A)_n型などのブロック共重合体を用いても良い。

【0018】

こうしたブロック共重合体はさまざまな重合法が用いられ、対応するモノマーを逐次的に添加して行くことによってブロック共重合体を合成できる。最も好ましくはリビング重合法によって合成することが出来る。ビニル化合物やブタジエン類などの二重結合を有するモノマーやエチレンオキシド類などの環状エーテルモノマーや環状オリゴシロキサン類も

10

20

30

40

50

ノマーのリビングアニオン重合やリビングカチオン重合などによって、分子量分布の狭い、分子量や共重合体比を精密に制御したブロック共重合体を合成することが出来る。またリビングラジカル重合法を用いても良い。こうしたリビング重合法を用いる際には、溶媒は金属ナトリウムなどの乾燥剤で十分乾燥し、凍結乾燥や不活性ガスなどのバブリングなどの方法によって酸素ガスを脱気することが良い。また反応は減圧条件下などで行うことも出来るが、不活性ガス気流下、好ましくは2気圧以上の加圧条件下で行うことが好ましい。加圧条件下で行うことによって、反応容器外からの水分や酸素などの侵入を効果的に防止することが出来、かつこうした脱水、脱気条件下の反応プロセスを比較的低コストで行うことが可能であり良い。

【0019】

またリビング重合法などの他にテレケリックポリマーなどのマクロマー同士の反応やマクロマーの分子端を重合開始点としてブロック共重合体を合成しても良い。

【0020】

グラフト共重合体も様々な手法によって合成され、例えばポリマー主鎖あるいは側鎖から第二のポリマー主鎖を成長させていも良いし、低分子モノマーと末端に重合性基を導入したマクロマーとを共重合させて合成しても良い。

【0021】

このようなブロック共重合体やグラフト共重合体を用いて相分離構造を形成すると、多くの場合数nm 数十nmオーダーの単位胞を有する相分離構造を自己発展的に形成することが出来る。さらに単なる混合物からの相分離と異なり、これらの微細構造を非常に規則的な形状で形成することが出来る。本発明の三次元共連続相分離構造の場合、多くの場合OBDD(ordered-bicontinuous double-diamond structure)構造またはテトラポッド構造と称される、結晶構造にも似た非常に規則的な相分離構造となる。OBDD構造などの三次元網目状の相分離構造を形成した際の、三次元網目状の各相の網目の開口部の平均径は100nm以下、好ましくは50nm以下、さらには20nm以下であることが好ましい。一般に10nm-100nm程度の範囲に形成される。こうした微細な相分離構造によって、界面の面積は数 m^2/g 場合によっては1000 m^2/g 程度の非常に大きな界面面積を得ることが出来る。本発明の機能素子においては通常10 m^2/g 以上のものが良好に用いられる。このような大きな界面面積は、単なる混合系の相分離では比較的難しいが、ブロック共重合体やグラフト共重合体を用いることによって容易に実現できる。なお平均径はブロック共重合やグラフト共重合体の分子量や高分子鎖の組み合わせによって変化し、分子量を大きくすることによって、平均径を増大させ、逆に分子量を小さくすることによって平均系を小さくすることが出来る。さらに構造も、OBDD構造のほか、Gyroid構造、ラメラカテナイド構造、Tサーフェイス構造、ディスオーダー構造などの種々の構造が形成可能であり、機能素子の性能を様々に変化させることが出来る。こうした様々な構造は、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体の共重合体比や、各ブロックの相溶性を変化させることにより形成できる。またこうした構造は非常に規則的に均質に形成されるため、単なるブレンドによる相分離構造体と比較して欠陥などが出来にくく特性が良好である。また海島構造、シリンダー構造、ラメラ構造など他の相分離形態と比較しても、それぞれの相が連続で、互いに貫入した三次元網目構造であるため、良好なキャリア輸送性、大きな界面面積の点で本発明の素子の三次元共連続相分離構造は優れている。

【0022】

種々の三次元共連続構造(バイコンティニュアス構造)の中では、構造的なトラップが少なく、キャリアの輸送性が優れているOBDD構造、Gyroid構造が良く、特にOBDD構造が最も望ましい。Gyroid構造やOBDD構造を形成するには、A-B型ジブロック共重合体やA-B-A型あるいはB-A-B型トリブロック共重合体を用いることが好ましい。

【0023】

三次元共連続相分離構造を形成するには、共連続構造を形成する二相(それぞれA相、B

10

20

30

40

50

相と称す)の体積分率が重要であり、一方の相の体積分率は20~80%、好ましくは45~75%、さらに好ましくは55~75%、望ましくは60~70%の範囲に設定することが良い。特にOBD D構造の場合、一方の相の体積分率を62~67%に設定するのがよい。体積分率を調整するには、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体の共重合比を制御してもよいし、ポリマ鎖の分子容を制御しても良い。ポリマ鎖の分子容を制御するのは様々な手法が考えられるが、たとえばポリビニルピリジン鎖をアルキル基で四級塩化する際に、アルキル基やカウンターアニオンの分子容を変化させたり、ポリアニリン鎖を酸でドーピングする際に、酸の分子容を変化させたりしても良い。

【0024】

また特定の相に親和性のよい物質を混合して膨潤し、相の体積分率を調節させてもよい。この際、混合する物質としては、混合する相を構成するポリマ鎖のホモポリマーなどが良い。

10

【0025】

またこういった共重合体を用いた相分離構造の場合、高分子鎖がA相とB相の界面を貫通して状態で凝集している。結果としてA相とB相は化学的結合によって完全に接合された状態であるため、高分子鎖が断裂しない限り界面の剥離は起こらない。なお化学的結合とは通常、上述した共重合体の各ブロックを接続する化学結合であり、共有結合、イオン結合、水素結合、配位結合から選択される少なくとも一種類の結合である。なお共有結合であることが結合強度の面から最も好ましく、さらには共有結合の中でも炭素-炭素結合、あるいは炭素-ケイ素結合、エーテル結合などの炭素-酸素結合、アミド結合、イミド結合などの炭素-窒素結合、チオエーテル結合などの炭素-硫黄結合、シロキサン結合などのケイ素-酸素結合であることが望ましい。

20

【0026】

さらに共重合体を用いずとも、側鎖や末端などに架橋可能な反応性基を導入した高分子を用いることによって、隣接した相間の界面が化学的に接着された相分離構造を形成することが出来る。つまりA相、B相を形成する2種の高分子材料の混合物から相分離構造を形成する際に、反応性基を架橋することによって界面が化学的に接着される。

【0027】

良好な三次元共連続ナノ相分離構造を形成するためには、高分子鎖Aと高分子鎖B、高分子鎖Aと高分子鎖Bの前駆体、高分子鎖Aの前駆体と高分子鎖B、あるいは高分子鎖Aの前駆体と高分子鎖Bの前駆体が互いに非相溶であることが必要である。前駆体を用いた場合は、相分離構造を形成後、多くの場合共重合体のガラス転移温度以下の温度条件で、前駆体を所望の高分子鎖に化学的反応によって変換する。こうした相互に非相溶な高分子鎖は良好な相分離構造を形成するため、各ブロックの分子量が1万以上、さらには2万以上であることが好ましい。

30

【0028】

また特にOBD D構造、OTDD構造、Gyroid構造などの非常に規則的な構造を形成するには、用いるブロック共重合体の分子量分布が狭い方が良く、 $M_w/M_n = 1.15$ 以下さらには1.10以下であることが好ましい。

【0029】

本発明の共連続相分離構造は上述したような、2種類以上の互いに非相溶な高分子鎖からなるブロック共重合体あるいはグラフト共重合体から形成する。こうした高分子材料を適当な溶媒に溶解し、塗布用溶液を調製する。この塗布用溶液を適当な基板に、スピンコーティング法あるいはディップコーティング法やキャスト法などの方法によって塗布、乾燥し、必要に応じて加熱処理することにより本発明の機能素子の多成分多相系高分子成形体薄膜を作製することが出来る。

40

【0030】

また溶液を塗布する以外に、さらに溶液の塗布する代わりに当該ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体共重合体を熔融し、これを適当な基板等に塗布などして成形した後に冷却して相分離構造を形成することも出来る。またホットプレス法や射出成形法、トラン

50

スファ成形法などの方法によって、熔融状態の高分子材料を所望の形状に成形しても良い。こうした製膜あるいは成形後、好ましくは高分子材料のガラス転移点以上の温度で保持することによってより良好な相分離構造を作成することができる。

【0031】

この塗布製膜過程において、互いに相分離する高分子鎖の一方と特異的に親和性が良い、例えばドーパントなどの添加剤を塗布用溶液などとした共重合体に混合しておく、相分離構造が形成される際に、親和性の良い相のみにドーパントを容易に偏在させることも出来る。例えば後述するようなホール輸送相、発光相からなる共連続相分離構造や、ホール輸送相、発光相、電子輸送相からなる三相共連続相分離構造からなるEL素子を形成する場合に、発光相と親和性が高い蛍光色素などを少量塗布溶液に混合すると、発光相に選択的に蛍光色素がドーピングされ、発光効率を向上させることが出来る。

10

【0032】

また表面を一方の相と特異的に親和性の良く表面処理した数～数十nm程度の超微粒子なども、同様に塗布などの操作のみによって、親和性のよい相のみに偏在させることが出来る。こうした超微粒子としては、金、銀、銅、白金、パラジウムなどの金属超微粒子や、CdS、CdSe、CuBr、シリコンなどの半導体微粒子、TiO₂などの金属酸化物超微粒子などが用いられる。これらの微粒子は多くの場合、界面活性剤等によって表面処理されて用いられる。

【0033】

またドーパントはブロック共重合体あるいはグラフト共重合体に混合するのでなくて、これら共重合体の側鎖や主鎖中に化学的に結合させてもよい。この際には、特定の相を形成する高分子鎖のみにこうした機能性分子構造を修飾することによって、容易にドーパントを特定の相に偏在させることが出来る。

20

【0034】

さらには特定のドーパントと結合しやすい構造を高分子鎖の主鎖中あるいは側鎖中に導入して、相分離構造を形成する前あるいは後にドーパント蒸気、ドーパント溶液などに曝すことによってドーパントを高分子鎖に導入しても良い。たとえば高分子主鎖中にイソプレヌユニットやブタジエンユニットなどの二重結合を有する構造を導入すれば、たとえば酸化オスmiumなどと反応させることによってオスmiumを高分子中にドーピングすることができる。またキレート構造を導入すれば金属イオンなどをドーピングすることが出来る。キレート構造は主鎖中に導入されても、ポリアクリル酸エステルのエステル部位などに置換基として導入しても良い。さらには例えばピリジニウム塩構造などイオン性基を有するイオン交換樹脂構造を導入すれば、対イオン交換によって金属イオンなどをドーピングできる。

30

【0035】

さらに本発明の相分離構造を形成するのには、上述したようなブロック共重合体あるいはグラフト共重合体を原料として用いる以外にも様々な方法により作製出来る。

【0036】

例えば、2相からなる相分離構造を形成する際に、一方の相を形成する高分子と、もう一方の相を形成する高分子のモノマーとを混合し、しかる後に加熱や光照射、あるいは触媒添加などの方法によってモノマーを重合させてもよい。この際、高分子材料の方に、モノマーと反応して結合を形成可能な末端基あるいは側鎖基を導入することによって、それぞれの相の高分子成分を有するブロック共重合体あるいはグラフト共重合体が生成され、結果的に原料としてブロック共重合体あるいはグラフト共重合体を用いたのと同様な界面が接着された相分離構造を形成することが出来る。

40

【0037】

さらには互いに非相溶で、相補的に結合可能な末端基をそれぞれ導入した2種のテレケリックポリマーを混合した後、末端基を結合して混合系中でブロック共重合体となすリアクティブプロセッシング法によって、相分離構造を形成することも出来る。

【0038】

50

また例えばポリイソプレン鎖、ポリブタジエン鎖などの主鎖に二重結合を有するポリマー鎖と所望のポリマー鎖とのブロック共重合体あるいはグラフト共重合体ポリマーを用いて相分離構造を形成した後、主鎖に二重結合を有するポリマー鎖をオゾン処理などの方法によって除去する。生じた多孔質体の空孔部内表面に重合反応開始基を化学的に導入する。しかる後にこの多孔質体を必要なモノマー溶液などに浸漬して、重合反応をおこして空孔内に重合体を充填し、界面が接着された本発明の相分離構造体を形成しても良い。またこの際、電解重合反応を利用しても良い。

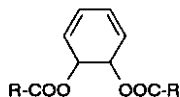
【0039】

また本発明の機能素子の相分離構造を形成する各相の高分子成分は、必ずしも相互に非相溶である必要は無い。というのも、上述したように、たとえばこれらの高分子成分の前駆体高分子が相互に非相溶であれば、これら前駆体高分子を用いることによって相分離構造は形成される。こうして前駆体高分子を用いて相分離構造を形成した後に、加熱や光照射、触媒添加などの方法によって最終的な高分子材料に変換すればよい。この際、反応条件を適切に選択することによって、前駆体高分子によって形成された相分離構造が破壊されることなく変換反応を行うことが出来る。相分離構造が破壊されないように、変換反応は前駆体高分子のガラス転移点温度以下で行うことが望ましい。このため必要に応じて変換反応を促進する触媒を用いると良い。

【0040】

たとえば、ポリパラフェニレン類は一般式で示されるようなシクロジエンモノマー1を重合した前駆体ポリマーから合成することが出来る。このモノマー（以下PPPモノマーと称す）は、ラジカル重合法などにより、容易に他のオレフィン系モノマー（たとえばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルアルコールなど）とのブロック共重合が可能である。またエステル基の置換基部分（下式R）が異なる互いに非相溶のPPPモノマー同士のブロック共重合体あるいはグラフト共重合体でもよい。

【化1】



（ただしRは置換あるいは非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基）

シクロジエンモノマー1

さらにはポリアクリロニトリル鎖を200 以上好ましくは400 以上の温度で熱処理することによってピリジン型のラダー状導電性ポリマーを生成させてもよい。

【0041】

相分離構造を安定化するために、高分子材料に架橋剤を添加したり、架橋性基を導入することによって、相分離構造形成後に高分子材料を相互に三次元的に架橋してもよい。このような架橋によって本発明の機能素子の熱的あるいは機械的な強度などをさらに向上させることが出来、耐久性に優れた機能素子を形成することが出来る。上述の前駆体高分子から変換反応を行う際も、架橋を行うことが好ましく、架橋によって場合によってはガラス点移転温度以上で変換反応を行うことも容易になる。

【0042】

素子の耐熱性などの耐久性を考慮すると各相は非相溶である方が良い。しかし非相溶でない相から構成される相分離体であっても、相を形成する高分子鎖を相互に架橋するなどして耐久性を改善することが出来る。

【0043】

これまで述べてきたような共連続相分離構造は、A相およびB相がそれぞれ三次元網目構造を形成しており、この三次元網目構造が相互にうめ合うようにして、絡み合っている。各相はそれぞれ連続しているため、成形体中の各々の全ての相分離ドメインが接続された状態と考えることが出来る。またA相とB相は入り組んだ三次元網目状構造なため、A相

10

20

30

40

50

とB相の界面の面積は非常に大きい。すなわちA相、B相それぞれに電極端子を接続した本発明の機能素子の構造は、非常に単純化すれば、従来のA層とB層の積層構造を有する積層素子と同様の構造であると考えられる。しかしながら本発明の機能素子構造は、このような積層素子と比較して、A相とB相の接合界面の面積（各相の単位体積当たりの界面面積）を非常に大きくすることが出来る。そのため、A相とB相の間のキャリア（電子、ホールあるいはイオン）の交換が非常にスムーズに進行するため、従来の薄膜を積層したタイプの機能素子と比較して、高い出力や応答速度を得ることが出来る。

【0044】

さらに本発明の機能素子においては、既述したようにA相とB相の界面の剥離などに対する耐久性を飛躍的に向上させることが出来る。上述したような従来の積層素子においては多くの場合、A層とB層の界面が剥離したり、大きな電界などが印可されることによる変性による劣化が起こりやすく、素子の耐久性を高くすることが非常に難しかった。しかしながら本発明の機能素子においては、A相、B相各々の成分を高分子鎖として有するブロック共重合体あるいはグラフト共重合体から形成され、高分子鎖が界面を貫通している。つまり界面は、もともと高分子鎖を構成する化学結合によって完全に接着されている。そのため剥離や劣化が非常に起こりにくく、耐久性に優れる上に、キャリアの移動がスムーズに行われる。こうした特性は従来の単なるブレンドによる相分離構造素子では実現することができない。

【0045】

上述したような界面が接着することによって発現される耐久性や機能の向上は、界面において化学結合を形成する高分子鎖が多い程良好に発現される。界面が接着された相分離体は、特定の1相を構成する高分子鎖のホモポリマーのみを溶解する溶媒でそれぞれ洗浄しても、高分子鎖が溶出ししない。ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体、特に分子量分布 M_w / M_n が1.1以下と狭い共重合体から形成される相分離体においてはこの傾向が顕著である。そこで界面における接着の度合いは、特定の1相（以下被抽出相と称す）を構成する物質（ブロック共重合体からなる相分離体の場合には特定のブロック鎖と、グラフト共重合体の場合にはグラフト鎖と同程度（重量平均分子量が $\pm 50\%$ 以内）の分子量のホモポリマー）を良好に溶解する（このましくは10wt%以上溶解する）十分な量の溶媒で相分離体を洗浄した際の、洗浄後の被抽出相の残存率が高い程良い。残存率は好ましくは被抽出相の内、20wt%以上、さらに好ましくは50wt%以上、望ましくは90wt%以上であることが良い。洗浄に用いる溶媒には、被抽出相を構成する物質の溶解度が、その他の相を構成する物質の溶解度の5倍以上であるものを用いる。洗浄は好ましくは膜厚1 μm 以下のフィルム状として、相分離体を溶媒中に好ましくは攪拌しながら浸漬して、溶媒中に溶出してくる被抽出相の量が飽和するまで行う。

【0046】

高分子鎖Aと高分子鎖Bからなるブロック共重合体あるいはグラフト共重合体を用いた相分離構造においては、A相とB相の界面は、高分子鎖Aと高分子鎖Bとの結合点がシート状に配列して形成されている。つまり結合点に各種機能性分子を導入すると、界面にこの機能性分子の薄層からなる第3の連続相であるC相を形成することができる。たとえば機能性分子として光電荷発生分子を用い、高分子鎖としてそれぞれ電子輸送性高分子鎖とホール輸送性高分子鎖を用いると、非常に高効率な光電変換素子を形成することが出来る。また例えば機能性分子の代わりに非共役性の絶縁性の分子を用い、高分子鎖として両方とも共役性高分子鎖を用いると、非常に薄い絶縁層で分離された半導体あるいは導体の接合界面を形成することが出来る。C相は高分子鎖の凝集体でも良く、A鎖 C鎖 B鎖からなるトリブロック共重合体ポリマを用いることによって、共連続構造を形成するA相とB相の界面にC相の連続相が形成された構造が形成できる。この場合、たとえばA相、B相それぞれが別々のダイヤモンド骨格を持ち、それらをつなぐ空間がC相となっているOTDD構造（ordered-tricontinuous double-diamond structure）などを形成出来る。OTDD構造を形成する場合、C相の体積分率は共に40~70%好ましくは45~55%に設定することが望ましい。またこの際

10

20

30

40

50

、A相とB相の体積分率の比 = A相の体積分率 / B相の体積分率が0.7 ~ 1.3、好ましくは0.9 ~ 1.1であることが良く、1であることが望ましい。

【0047】

こうしたトリブロック共重合体ポリマーの相分離を用いる場合には、A鎖、B鎖、C鎖をそれぞれ親水性ポリマー鎖、疎水性ポリマー鎖、フッ素系ポリマー鎖の3種の組み合わせ（順不同）とすると良好な相分離構造を形成することができる。

【0048】

この際、オリゴあるいはポリシロキサン類たとえばポリ（ジ t - ブトキシシロキサン）、ポリ（ジ i - プロポキシシロキサン）などのオリゴアルコキシシロキサン、あるいはポリアルコキシシロキサンを共役性高分子鎖 A, B の結合部分の高分子鎖 C として用いたトリ
10
ブロック共重合体を用いると、A, B 相の界面にシリコン酸化膜を形成することが出来る。なぜならたとえばオリゴ（ジ t - ブトキシシロキサン）がシート状に凝集した後に、好ましくは酸触媒を作用させながら加熱することによって、t - ブトキシ基の脱離および生成したシラノール基の脱水縮合反応が起こり、シリコン酸化膜が生成するからである。こうした界面に形成される薄膜は非常に薄くすることが可能で、しかも原理的に欠陥が生じにくいいため、例えばコンデンサーや有機 F E T 素子を形成する際などに非常に有用である。

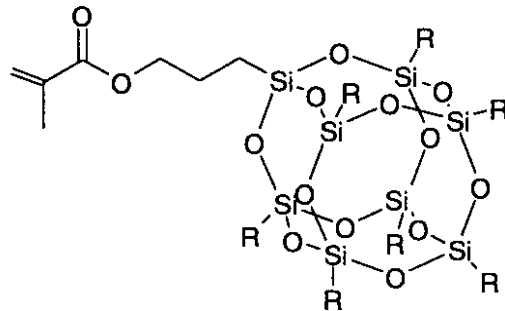
【0049】

またポリシロキサン代わりにポリシランを用い、相分離構造形成後に光酸化や熱酸化などによって酸化して、シリコン酸化膜を形成しても良い。例えばポリ（メチルフェニルシリレン）やポリ（フェニルシリレン）などが良好に用いられる。
20

【0050】

さらには POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: ポリシロキサン T₈ 立方体) などのシロキサンクラスターなどを主鎖中あるいは側鎖に有する高分子を用いて、シリコン酸化膜を形成してもよい。例えば、下記化学式に示されるようなメタクリレート T₈ 立方体 2 などを重合したものが良い。

【化 2】



メタクリレート T₈ 立方体 2

(RはHまたは置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、たとえばメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、フェニル基などを示す。)

複数のC相が存在しても良い。たとえば高分子鎖 A, B の間に存在するC部分が複数、複数種の機能分子の連鎖を用いても良いし、例えばC部分が複数種のブロックから構成されるブロック共重合ポリマ鎖からなっても良い。例えばC部分がジブロック共重合ポリマ鎖の場合は全体としてテトラブロック共重合体ポリマを用意して相分離体を形成すれば良い。こうした相分離体は後述するように、発光素子、光電変換素子、トランジスタ、コンデンサなどに良好に用いることができ、界面面積の増大などによる性能向上のみならず、ポリマーを塗布などするだけで複雑な積層構造と同等の構造を実現できるため、製造工程を簡略化することができる。

【0051】

さらにC相をポリシロキサンなどの気体透過性の良いポリマーとしたり、ポリエチレンオ
50

キサイドのように吸湿性の良いポリマーなどの物質透過性の相とすると、ガスセンサーやpHセンサーなどに用いることができる。

【0052】

グラフト共重合体の場合も、A鎖を主鎖とした場合、枝別れ鎖がB鎖とC鎖のジブロック共重合体であり、かつB鎖がC鎖を介してA鎖に結合した構造とすることによって、同様な3相の連続相からなる相分離構造を形成することが出来る。

【0053】

A相およびB相の親和性の差を利用することによってA相のみあるいはB相のみに電極端子のコンタクトを採ることが出来る。つまり、たとえば電極端子表面がA相と親和性が良く、B相とは親和性が悪い場合、A相、B相を形成する高分子混合物あるいはブロック共重合体を電極端子に塗布あるいは電極端子上で溶融成形するだけで、電極端子をA相のみと接触することが出来る。つまり相分離の過程で、電極端子表面との接触面ではA相が選択的に凝集するからである。一方の電極表面をA相と、他方の電極表面はB相と親和性が良いものとする、それぞれの相に選択的に電極を接続することが出来る。例えば相分離膜が二枚の平行平板電極間にサンドイッチされた構造の素子の場合、相分離膜あるは相分離する前の組成物膜を二枚の電極ではさんで密着させ、しかる後に膜を形成する各相のガラス転移点温度以上に保持することによって、上述したような選択的な電極の接続を行うことが出来る。電極端子表面に特定の相との親和性を持たせるためには、最も簡単には電極端子表面にその相と同じ高分子成分を製膜すればよい。ブロック共重合体を用いて相分離構造を形成する際にも、一方のブロックを形成するところの高分子鎖からなるホモポリマーを製膜すればよい。本手法は、OTDD相分離構造など三相以上の相からなる相分離体の各相へ選択的に電極を接続する際に特に有効である。A相、B相の二相からなる相分離構造の場合、各電極表面がそれぞれA相、B相と同じ物質で被覆されていれば、この電極と相分離体を密着させることによって容易に各相への選択的な接続を形成することが出来る。

【0054】

このように電極表面を一方の相と親和性の高いものとするので容易に各相への選択的な接続を形成することが出来る。しかしこうした親和性の高い電極面の影響を受けて、電極との界面近傍がバイコンティニュアス構造から電極表面に平行に層状構造が形成されたラメラ相に変化してしまうことがある。このため電極を接触する前にあらかじめバイコンティニュアス相分離構造を形成し、しかる後に電極を接触させて、電極表面近傍のみを選択的にアニリングして再相分離させるのが良い。この際、再相分離させる領域は、バイコンティニュアス構造の網目構造の開口径以下さらに好ましくは開口径の1/2以下であることが望まれる。さらにはバイコンティニュアス構造の相分離体と電極表面との界面に接続用の接続層を挿入しても良い。接続層はバイコンティニュアス構造を形成しているブロック共重合体あるいはグラフト共重合体ポリマーと同じブロック共重合体あるいはグラフト共重合体ポリマー、あるいはそれぞれのブロックポリマー鎖のホモポリマーの混合物、あるいはバイコンティニュアス構造を形成している各相とそれぞれ親和性の良いポリマー鎖からなるブロック共重合体あるいはグラフト共重合体や、バイコンティニュアス構造を形成している各相とそれぞれ親和性の良いポリマーあるいはアモルファス有機化合物の混合物から形成する。こうした接続層はバイコンティニュアス相分離体を相分離させるのに必要な熱処理温度以下の温度で熱処理させて相分離させるのが好ましい。またこの際、バイコンティニュアス相分離体を架橋などして相分離構造を固定してしまうのが良い。

【0055】

電極への選択的な接続を行うには、上述したような電極表面と各相の親和性の差を利用する以外に、例えば無電解めっきなどで親水性相の露出面のみに電極を析出させる方法なども用いられる。

【0056】

こうした選択的な電極への接続は、相分離体と電極との接触面積に対して、一方の相が電極と接している面積が、80%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上

10

20

30

40

50

であることが短絡等の素子性能を低下させる要因を除去できるため良い。どの程度選択的な接続が行われているかは透過型電子顕微鏡などの観察によって明らかとなる。

【0057】

一般的には素子の相分離体と電極の接触界面を電極と垂直に切り出した断面を透過型電子顕微鏡によって観察し、断面の界面における一方の相の接触長の全体の界面長に対する割合が、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上であることが良い。この際、互いに直交する2つの切断面で切断した場合の平均値を用いる。界面長は1 μ mを観察することが良い。

【0058】

もちろん上述したような選択的な接続を行わずとも、電極の仕事関数と各相の電子親和力を勘案すれば、電子的には選択的な接続を行ったのと等価な状態を達成することも可能である。すなわち電極として一方の相とはショットキー接続となり、もう一方の相とはオーミック接続となるようにすれば良い。ただしこうした場合も、あわせて選択的な接続を行った方がより良い。

10

【0059】

以上述べたように、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体ポリマーから形成できる三次元共連続ナノ相分離構造は非常に微細でありながら規則的であり、様々な機能素子に好適な構造である。そこでブロック共重合体あるいはグラフト共重合体ポリマーから形成される三次元共連続ナノ相分離構造を鋳型として用いて、他のポリマーやポリマー以外の材料がバイコンティニュアス構造、好ましくはOBDD構造やGyroid構造を形成している相分離体を作製し、これに電極を接続することによって本発明の機能素子を形成しても良い。

20

【0060】

この場合、バイコンティニュアス構造の少なくとも1つの相を除去可能な相とし、この相を相分離後、選択的に除去することによって空隙を形成し、この空隙に他のポリマーやポリマー以外の機能材料を充填すれば良い。この際、機能性ポリマー相と除去可能ポリマー相からなる相分離体を用いて、除去可能相を除去して機能性ポリマーのバイコンティニュアス構造の多孔体を形成する。しかる後に生じた空隙に他の機能材料を充填して、直接的に機能素子を形成してもよいし、最初にバイコンティニュアス構造の多孔体を形成して、これを鋳型として順次機能性材料をバイコンティニュアス構造に成形してもよい。たとえば最初に第1の相を除去してバイコンティニュアス構造の多孔体を形成し、この空孔に第1の機能材料を充填する。しかる後に第二の相を選択的に除去して、第1の機能材料の多孔体を形成する。しかる後にこの空孔に第二の機能材料を充填して本発明の機能素子の相分離体を形成しても良い。

30

【0061】

こうしたバイコンティニュアス構造の多孔体は、一方の相を溶媒抽出や反応性プラズマエッチングなどの気相エッチングなどの手法によって選択的に除去することによって形成することが出来る。

【0062】

たとえばポリイソプレンやポリブタジエンのような主鎖に二重結合を有するポリマー鎖はオゾン分解などの手法によって容易に主鎖切断反応を起こすため、溶剤抽出などの手法によってこれらの相を選択的に除去することが出来る。この際生じた空隙にたとえば電鍍や無電解めっきなどの手法によって金属や金属酸化物、導電性ポリマーなどを充填すればよい。

40

【0063】

主鎖切断を起こすポリマーとしては上述のようにオゾンのような主鎖切断剤との反応によって主鎖切断するものでもよいし、熱反応あるいは光反応によって主鎖切断させても良い。例えばポリエチレンオキシド鎖などは容易に熱分解させることが出来るし、ポリ(フェニルイソプロピルケトン)のように光照射するとNorrish Type 1反応を起して主鎖切断反応を起こすものを用いても良い。ポリシラン鎖も光照射によって主鎖切

50

断反応を起こしやすいため良い。

【0064】

またポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(トリフルオロメチル- -クロロアクリレート)、ポリ(フルオロアルキルメタクリレート)などの電子線照射(または線照射)によって主鎖開裂反応を起すポリマーを一方の相とすれば、相分離体を電子線照射後、適当な溶媒で洗浄するなどすることによって除去することが出来る。この際、もう一方の相を側鎖にグリシジル基などのエポキシ基や二重結合、あるいは三重結合など電子線照射によって架橋しやすいポリマーとすれば、溶媒洗浄による除去操作の選択性が向上し好ましい。照射量は1グレイ以上が良い。

【0065】

これらの主鎖切断反応を促進する光酸発生剤などの触媒や、光増感剤などを添加しても良い。この際、分解しようとする相との親和性が良い添加剤を選択することによって、添加剤を分解しようとする相へ選択的にドーピングすることができ、分解反応を有効に促進することが可能となるばかりでなく、もう一方の相への副反応などの好ましくない影響を抑制することができる。

【0066】

こうした光照射や電子線照射などのエネルギー線によるバイコンティニユアス構造の多孔体の製造工程は、

1 少なくとも1相がエネルギー線の照射によって主鎖切断反応を起すポリマー鎖の凝集相(これを以下、分解性相と称す)であることを特徴とするブロック共重合体あるいはグラフト共重合体高分子からなるバイコンティニユアス相分離構造体にエネルギー線を照射する工程と、

2 照射後、分解性相を湿式あるいは乾式のエッチング手法によって除去する工程を包含することを特徴とする。こうした工程はバイコンティニユアス相分離構造体をシート状にして、ロール to ロールの連続工程で行うことが好ましい。またエネルギー線としては可視光あるいは紫外光などの光照射、電子線(線)の他に、線、線、X線、重粒子線などを用いることが出来る。電子線、線などのエネルギー線照射は紫外線照射などの光照射と比較して、より相分離体内部深くまで入射することが可能なため、適用可能な相分離体の形状や膜厚などの範囲が広く好ましい。

【0067】

また特定の相を除去するのに、かならずしもその相のポリマーの主鎖切断を行う必要はない。相分離構造を形成しているブロック共重合体のブロック間、あるいはグラフト共重合体の主鎖と側鎖の連結部分を切断すれば、溶媒抽出などの方法によって所望の相のポリマーを除去することが出来る。こうした場合、A-C-B型のトリブロック共重合体、あるいはA鎖からなる主鎖に側鎖としてB-C型ジブロック共重合体鎖がC鎖を介してA鎖の結合したグラフと共重合体を用いて共連続構造を形成したのちに、Cポリマー鎖の主鎖切断反応を起こし、Aポリマーが不溶あるいは難溶でCポリマーの分解物およびBポリマーを溶解する溶媒によってB相を抽出し除去しても良い。Cポリマーとしては、たとえば上述したような主鎖に二重結合を有するポリジエン類やポリシラン類など、あるいはポリメチルメタクリレートなど電子線照射で主鎖開裂するポリマー類などが良好に用いられる。

【0068】

またはCポリマー鎖の代わりに低分子の化学結合構造であってもよい。この化学結合構造も熱や光あるいは酸などの触媒などによって開裂するものが好ましく、例えば二重結合やエステル結合などが良好に用いられる。

【0069】

以上の方法において、溶媒抽出の際に用いる溶媒は特に限定されず、さまざまな溶媒を用いることができ、除去する相を良好に溶解できる溶媒を用いれば良い。しかしながら酢酸イソアミル、プロピオン酸ベンジル、酪酸エチルなどのエステル類や-ピネン、-ピネン、-テルピネン、-3-カレン、リモネン、テルピレンなどのテルペン類などを用いると、低毒性である上に廃液処理などの工程を簡略化することが出来良い。特にd

10

20

30

40

50

リモネンは人体、環境に対する安全性の点などから特に好ましい。これらの溶媒は共重合体ポリマーの塗布溶媒としても好適に用いられる。

【 0 0 7 0 】

また例えば A - C - B 型のトリブロック共重合体やから形成される O T D D 構造や、A 鎖からなる主鎖に側鎖として B - C 型ジブロック共重合体鎖が C 鎖を介して A 鎖の結合したグラフト共重合体から形成される、A 相と B 相の界面に C 相が形成されるところの O T D D 構造などの三相の連続相からなる共連続構造において、A 相と B 相を除去して、生じた空隙に金属や金属酸化物などの導電材料や半導体材料を充填しても良い。例えば C 相をポリシリコン相、特にポリジアルコキシシロキサンのような三次元架橋可能な絶縁層とし、A 相、B 相を除去した空隙に金や銅などの金属を電鍍や無電解めっきなどの手法で充填すると、高容量のコンデンサーが形成できる。この際、陰極側、陽極側それぞれを A 相、B 相それぞれと親和性の良い表面で被覆するなどして、陽極には A 相のみが、陰極には B 相のみが接触した状態に相分離させておくことは言うまでもない。

10

【 0 0 7 1 】

またこうして電鍍などの手法で金属や金属酸化物などを充填した後、溶剤洗浄などの湿式エッチングやリアクティブプラズマエッチングなどの気相エッチングなどによって、高分子相を除去して、金属や金属酸化物などの三次元網目状のバイコンティニユアス構造の多孔体を形成する。しかる後に、この多孔体に所望のホール伝導性あるいは電子伝導性の物質を含浸して充填してもよい。充填する最には、例えばスターバースト型の有機アモルファス低分子などの場合は、熔融して含浸すれば良いし、有機高分子の場合は、溶液を含浸してもよい。また金属酸化物半導体や化合物半導体などの場合はゾル液を含浸するなどすればよい。

20

【 0 0 7 2 】

電極端子の形状は特に限定されず、平板状、薄膜状、多孔質膜状、棒状、繊維状、網目状、点状、チューブ状の無機または有機の導体または半導体を用いることが出来、櫛形電極のようなパターン電極を用いても良い。また上述したようなバイコンティニユアス構造の三次元網目状多孔体を用いることも出来る。

【 0 0 7 3 】

さて、1 および 2 の形態を有する機能素子構造は例えば、光電変換素子、太陽電池、発光素子、有機 F E T 素子、コンデンサ、エレクトロクロミック素子、ポリマー二次電池などに用いることが出来る。以下に各用途に適した素子構造および相分離構造の詳細について述べる。なお以下の説明にはブロック共重合体を用いた例を中心として述べるが、これまで述べてきたように、同様のことがグラフト共重合体によっても可能であることは言うまでもない。

30

光電変換素子および太陽電池

光電変換素子あるいは太陽電池においては、一般的には相分離構造体が平行平板電極に挟まれて配置される。なお櫛形電極上に相分離構造体膜が形成されているものでも良い。電極材料は特に限定されないが、平行平板電極である場合、少なくとも一方の電極は I T O 電極、フッ素をドーピングした酸化スズなどの透明電極であることが好ましい。また A 相、B 相がそれぞれ異なる片一方の電極のみに接触していることが好ましい。このためそれぞれの電極表面と相分離構造体の間に A 相、B 相それぞれの高分子成分の薄膜が形成されていることが好ましい。この薄膜は多くの場合、高分子鎖 A , B それぞれのホモポリマーを塗布するなどして形成する。この薄膜の膜厚は後述する相分離構造の網目の開口部の平均径より小さいことが好ましい。A 相は P 型半導体性あるいはホール輸送性高分子鎖 A より、B 相は n 型半導体性あるいは電子輸送性高分子鎖 B よりなる。具体的にはたとえば A 相はポリビニルカルバゾール類、トリアリルアミン類やオリゴチオフェン類、オリゴピロール類などを側鎖に有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステルなど、あるいはポリパラフェニレンビニレン類やポリパラフェニレン類、ポリアセチレン類などが、B 相としては主鎖中あるいは側鎖としてペリレン類やフラレン類あるいはオキサジアゾール類やトリアゾール類などの含窒素複素環化合物類などを導入した高分子鎖が用いら

40

50

れる。またA相、B相としてp型およびn型ドーピングしたポリアセチレンやp型ドーピングしたポリピロール誘導体とn型ドーピングしたポリチオフェン誘導体などの組み合わせの共役性高分子鎖を用いてもよい。また例えばC相としてHOMO（最高被占価電子帯）準位がホール輸送性高分子鎖AのHOMO準位よりも低く、LUMO（最低非占価電子帯）準位が電子輸送性高分子鎖BのLUMO準位よりも高い光増感色素分子構造を導入すると、さらに効率が向上する。さらにはA鎖、B鎖を導電性の共役性高分子鎖とし、C相を光励起電子移動が可能なC1部、C2部の二つのブロックから構成される分子構造の凝集構造とすることによって（たとえばA鎖 C1鎖 C2鎖 B鎖からなるテトラブロック共重合体ポリマから形成できる）、チャージアップによる光電変換効率の低下を起しにくい素子を形成することができる。この際たとえばそれぞれA鎖、B鎖をポリチアナフテン誘導体からなるポリマ鎖とし、Br⁻などでドーピングしたものをA相、B相として用いると、A相、B相は可視光に対してほぼ透明となりたとえば太陽電池などとして用いる場合、高効率な発電を行うことができる。

【0074】

相分離形態はOBD構造の共連続相分離構造であることが好ましい。また光の散乱を押さえ、十分な透過率を確保し、かつ界面面積を増大するために、網目の開口部の平均径は200nm以下が好ましく、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは30nm以下であることが好ましい。理想的には5～10nmであるとよい。

【0075】

さらには同様にA鎖 C鎖 B鎖（ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい。A鎖とB鎖は非相溶）のトリブロック共重合体を用い、A鎖、B鎖をそれぞれ電子伝導性、ホール伝導性高分子鎖、C鎖をイオン導電性高分子鎖とする。相分離体を形成する際、たとえば溶液からキャストなどする際に、可逆的に酸化還元可能な電解質塩を溶解した溶液からキャストするなどして、C相に可逆的に酸化還元可能な電解質塩が溶解したトリコンティニユアス構造を形成すれば、電気化学光電変換素子を形成することが出来る。この際、電解質塩の酸化還元準位は、A鎖が光励起される場合、A鎖のLUMOよりも高く、B鎖のLUMOよりも低いものを、B鎖が光励起される場合、A鎖のHOMOよりも高く、B鎖のHOMOよりも低いものを、A鎖、B鎖いずれも光励起される場合、A鎖のLUMOよりも高く、B鎖のHOMOよりも低く設定されることが良い。また必要に応じてA相、B相に光増感色素をドーピングしても良いし、A相、B相とC相との界面に選択的にドーピングしても良い。この場合、A鎖、B鎖とC鎖との結合部位に光増感色素構造を導入すれば良い。

発光素子

発光素子においても、多くの場合、平行平板電極に挟まれて本発明の相分離構造体が配置された構造を成す。以下に代表的な構造を図示する。構造1、2は両電極から注入された正負のキャリアーの再結合効率を向上させる。構造3、4、5、6、7は電極と発光層あるいは電荷輸送層との接触界面の面積を増大させ、電極からのキャリアー注入効率を増大させる。導電性高分子鎖としてはポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリピロール類などが用いられ多くの場合、十分なドーピングが行われる。またポリアクリロニトリルを熱処理したラダーポリマーなども用いることが出来る。

【0076】

また光電変換素子の項で述べたようなトリブロック共重合体あるいはテトラブロック共重合体などを用いて、三相あるいは四相が連続した共連続構造を用いても良い。例えばA鎖 C鎖 B鎖（ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい）のトリブロック共重合体を用いてA相、B相が三次元共連続相分離構造を形成し、しかもA相とB相の界面にシート状のC相の連続相が形成された相分離構造体を形成する。この際例えばA相を電子伝導性相、B相をホール伝導性相、C相を発光相とすれば、三層からなる積層構造素子と同等な構成を形成することが出来る。同様にテトラブロック共重合体を用いれば四層の積層構造と同等な構成となる。このように本発明の素子においては、一層が数～数十nmオーダーの積層構造と等価な構造を媒体中に自己発展的に形成することができる。そのた

10

20

30

40

50

め例えばA鎖 - C 1鎖 - C 2鎖 - B鎖（各ブロックの分子量：A鎖、B鎖 >> C 1鎖、C 2鎖）からなるテトラブロック共重合体を用いて、連続な4相からなる共連続構造を形成し、かつA相（A鎖が凝集した相。）、B相（B鎖が凝集した相）を導電相、C 1鎖をホール輸送相、C 2鎖を電子輸送および発光相とする。この素子は薄層のC 1相とC 2相を積層した2層積層EL素子と等価な構造となる。しかもこの相分離構造体をいかなる形態に成形しても、この関係は変化しない。つまり本発明の相分離構造体素子を用いれば、プロセスが煩雑であった薄膜積層型の素子と等価な素子を簡便に製造することが可能であるばかりでなく、素子形態の自由度がます。例えば繊維状にすることも出来る。また電極構造も一般的な平行平板電極でなく櫛形電極を用いても十分な性能を発現することが可能となる。しかも相間の界面面積は増大し、かつナノ構造により電界の集中効果のためにキャリアの相間の注入効率が増大するなどの効果があるため大幅な性能向上も可能となる。

10

有機トランジスタ素子

たとえばトリブロック共重合体を用いて、三相が連続した共連続構造を用いて形成される。例えばA鎖 C鎖 B鎖（ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい）のトリブロック共重合体を用いてA相、B相が三次元共連続相分離構造を形成し、しかもA相とB相の界面にシート状のC相の連続相が形成された相分離構造体を形成する。この際A相を導電相とし、B相を半導体相、C相を絶縁相とする。この相分離構造体にゲート電極と一对のソース電極、ドレイン電極を設置すれば絶縁ゲート型のトランジスタ素子を形成することが出来る。

【0077】

20

この際、ゲート電極表面はA鎖のホモポリマなどを塗布するなどしてA相と親和性を高くし、ソース電極、ドレイン電極表面はB鎖のホモポリマを塗布するなどしてB層との親和性を高くすれば、ゲート電極はA相と、ソース電極、ドレイン電極はB相と選択的に接触することとなる。こうした三相共連続構造体のトランジスタは、ゲート電極が三次元網目状に半導体層に侵入した構造となっているため、ゲート長にたいして実効的なゲート幅を増大させることが出来るため、大きなON電流が得られる。

【0078】

またA鎖 B鎖からなるジブロック共重合体から形成されたA相、B相からなる共連続構造体において、A相とB相界面をショットキー接合とすれば、ショットキーゲート型トランジスタ素子を形成することも出来る。

30

【0079】

この際、1対のかみ合った櫛形電極とこの櫛形電極と対向するシート状電極を配置し、櫛形電極とシート状電極との間の空隙に相分離体が充填した構造とするのがよい。この際、櫛形電極の一方は、導電相と絶縁相とのみ接触させ、これをゲート電極とし、櫛形電極の他方とシート状電極は半導体相と絶縁相とのみ接触させて、それぞれソース電極とドレイン電極とするのが良い。

コンデンサ

たとえばトリブロック共重合体を用いて、三相が連続した共連続構造を用いて形成される。例えばA鎖 C鎖 B鎖（ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい。A鎖とB鎖は非相溶）のトリブロック共重合体を用いてA相、B相が三次元共連続相分離構造を形成し、しかもA相とB相の界面にシート状のC相の連続相が形成された相分離構造体を形成する。この際A相、B相を導電相あるいは半導体相、C相を絶縁相とする。この相分離体に陽極と陰極を設置する。この際、陽極表面はA鎖のホモポリマなどを塗布するなどしてA相と親和性を高くし、陰極表面はB鎖のホモポリマを塗布するなどしてB層との親和性を高くして、陽極はA相と、陰極はB相と選択的に接触させるA相としてはドーブしたポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、あるいはこれらのオリゴマーを側鎖とするポリビニル類などのホールコンダクタが、B相としてはポリ-2 ビニルピリジンやポリビニルカルバゾールなどの電子供与性高分子や高分子ポリカチオンとのTCNQとのCT錯体や錯塩などが用いられる。絶縁相としてはポリシロキサン類やポリイミド類、アルミニウム錯体などの金属錯体や金属キレート構造を主鎖や側鎖に導入した金

40

50

属錯体ポリマなどが用いられる。

【0080】

さらには同様にA鎖 C鎖 B鎖(ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい。A鎖とB鎖は非相溶)のトリブロック共重合体を用い、A鎖、B鎖を導電性高分子鎖、C鎖をポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールの様なイオン導電性高分子鎖とする。相分離体を形成する際、たとえば溶液からキャストなどする際に、支持電解質塩を溶解した溶液からキャストするなどして、C相に支持電解質塩が溶解したトリコンティニュアス構造を形成すれば、A相、B相を多孔質電極とする電気二重層コンデンサを形成することが出来る。この際、イオン導電性高分子鎖としてはポリエチレンオキシドの様な非プロトン性のポリマとした方がコンデンサの耐電圧を高く出来良い。またC相は支持電解質塩が溶解しているのみでなく、水やエチレンカーボネートなどの炭酸エステルなどのエステル類や、エチレングリコールなどのエーテル類、スルホラン、塩化メチレンなどといった非水極性溶媒が膨潤していると、イオン伝導度が向上して良い。この様なコンデンサは容量を低下させることなく電極部位の内部抵抗を低減することが出来て、充電あるいは放電時の電流を大きくすることが出来る。

10

【0081】

またP型半導体相とN型半導体相の共連続相分離構造体を形成し、逆バイアスの電極配置としてもよい。またA鎖をホール輸送性あるいは電子輸送性高分子鎖とし、B鎖をイオン伝導性の高分子鎖として、電気二重層コンデンサや電気化学光電変換素子を形成しても良いが、上述のようにトリコンティニュアス構造とするほうが、素子の内部抵抗を低減でき、出力電流を大きくすることができ良い。エレクトロクロミック素子

20

A鎖 C鎖 B鎖(ただしC鎖の分子量はA鎖、B鎖と比較して充分小さい。A鎖とB鎖は非相溶)のトリブロック共重合体を用い、A鎖、B鎖の少なくとも一方をそれぞれ可逆的な酸化還元反応によって変色する半導体性高分子鎖とし、残りを導電性高分子鎖、C鎖をイオン導電性高分子鎖とする。相分離体を形成する際、たとえば溶液からキャストなどする際に、支持電解質塩を溶解した溶液からキャストするなどして、C相に支持電解質塩が溶解したトリコンティニュアス構造を形成すれば、高速応答可能なエレクトロクロミック素子を形成することが出来る。これは例えばA鎖 B鎖(A鎖は可逆的な酸化還元反応によって変色する半導体性高分子鎖、B鎖はイオン伝導性高分子鎖、A鎖とB鎖は非相溶)からなるバイコンティニュアス相分離体に一对の電極を接続させた半導体相 イオン伝導相バイコンティニュアス構造素子と比較して応答速度を向上させることが出来る。つまり半導体相 イオン伝導相バイコンティニュアス構造素子では、確かに半導体相とイオン伝導相との界面面積はトリコンティニュアス構造同様大きいですが、界面とイオン伝導相に接続された電極までの距離が長く、内部抵抗の増大や応答速度の低下を招いてしまう。ところがトリコンティニュアス構造においては、半導体相と導電相の界面に形成されたイオン伝導相は厚さが数十nm程度であるために、応答速度を充分早くすることが可能となる。またA鎖、B鎖を一方をn型にドーピング可能な高分子鎖、もう一方をp型にドーピング可能な高分子鎖とするか、両者をいずれもn型およびp型双方にドーピング可能な高分子鎖で形成することによって、プッシュプル型のエレクトロクロミック素子となり、多色表示などが可能となる上、応答性やコントラストを向上させることが可能となる。またこの

30

40

【0082】

このようにブロック共重合体を用いることによって、バイコンティニュアス相分離構造、あるいはトリコンティニュアス相分離構造を有する各種の機能素子を形成することが出来る。これらの素子、とくにバイコンティニュアス構造を有する素子は、グラフト共重合体やスター型のブロック共重合体などをもちいても形成することが可能であるのは言うまでもない。またかならずしもポリマー由来の材料から形成する必要も無いが、製造の簡便さ、相分離構造制御の容易さなどから、ポリマーを用いて形成するのが好ましい。

【0083】

50

以上のように本発明によれば界面面積が大きく、かつ界面の剥離が起こりにくい高耐久性の機能素子を提供することができる。また本発明の機能素子は単にポリマ材料を塗布などするだけで形成することが可能で、三相の連続相からなる相分離構造体からなる機能素子など多層の積層構造を持った従来にはない素子構造を提供することができる。これは従来のポリマー材料のブレンド系などでは形成することが不可能な構造である。さらに電子あるいはホールをキャリアとする導電相あるいは半導体相を用いているため、イオン伝導相を用いた同様の素子と比較して、素子の応答速度が速い。またイオン伝導相を用いるものであっても、トリコンティニュアス構造であれば、イオンの輸送距離を短くすることが可能であり、やはり応答速度を著しく向上させることが出来る。

【0084】

さて本発明の第3の形態の、導電性、半導体性あるいはイオン伝導性であるシート状のA相およびB相が交互に積層した積層構造体と、この交互積層体に4ヶ所以上で貫入し、かつ積層面を貫通するように設置された少なくとも1対の電極からなることを特徴とする機能素子は、通常、これまで述べてきたようなバイコンティニュアス構造を有する素子と同様にブロック共重合体、グラフト共重合体等の高分子の相分離を利用して良好に形成することが出来る。一方の相の体積分率を40～60%、好ましくは45～55%に設定することによって、ラメラ型に相分離させることが可能となり、本発明の機能素子の積層構造を形成することができる。積層構造に貫入する電極もバイコンティニュアス構造を有する素子と同様に、電極表面を特定の相と親和性を良くすることによって各相への選択的な電極の接続を実現することが出来る。

【0085】

こうした積層構造において例えば、A相をn型半導体相、B相をp型半導体相とすれば発光素子、光電変換素子などに利用できる。またA相、B相を導電性相あるいは半導体相、C相をイオン導電相とすれば、エレクトロクロミック素子、二次電池などを形成できる。さらにはC相を絶縁相とすればコンデンサなどを形成できる。

【0086】

電極は例えば繊維状の電極を織り合わせたメッシュ状やクロス状のものなどが良好に用いられる。このメッシュ状やクロス状の電極と積層体を複合化させ、多くはシート状に成形して本発明の積層構造を有する素子が形成される。ブロック共重合体ポリマーやグラフト共重合体ポリマーからなるポリマー材料を用いる際には、これらのポリマー材料の溶液をメッシュ状やクロス状の電極に含浸させても良いし、または電極を二枚のシート状に成形したポリマー材料でサンドイッチした後、ホットプレスなどして複合化させても良い。複合化した後、好ましくはポリマー材料のガラス転移点以上の温度で加熱処理してアニーリングすることによって、良好な相分離形状および必要に応じて電極との選択的な接続構造を形成することが出来る。

【0087】

また例えば導電性あるいは半導体性の好ましくは針状あるいは線状の微粒子を積層体中に分散させ、かつこれらの微粒子を相互にパーコレーションさせることによって電極を形成しても良い。こうした微粒子としては、例えば針状カーボンやカーボンナノチューブなどのカーボン微粒子、インジウムチンオキサイド(以下ITOと称す)などの透明導電性微粒子、金属微粒子などが良好に用いられる。さらには積層体中にめっきなどの手法によってこのましくはデンドライト状やフラクタル状の電極を析出させても良い。発光素子や光電変換素子などに用いる際は特に紫外～可視領域の光の散乱を防ぐために、大きさが数十nmオーダーの超微粒子を用いるのが良い。

【0088】

それぞれの電極は、積層体を構成する層の内、20%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、望ましくは95%以上の層を貫通していることが良い。また少なくとも1つの積層界面をそれぞれの電極が4ヶ所以上貫通している。貫通個所は好ましくは10ヶ所以上、より好ましくは100ヶ所以上、望ましくは1000ヶ所以上貫通していることが良い。

10

20

30

40

50

【0089】

さらに貫通個所間の平均距離は、A層、B層の層厚の平均値の好ましくは10000倍以下、さらに好ましくは1000倍以下、より望ましくは100倍以下、さらに望ましくは10倍以下であることが良い。

【0090】

このように電極が複雑に積層体中に貫入することによって、素子の内部抵抗の低減や応答速度の増大を実現することが可能となる。

【0091】

積層構造の各相の膜厚は特に限定されないが、好ましくは2～100nm、より好ましくは5～50nm、さらに望ましくは10～20nmであることがよい。膜厚が厚すぎると素子の応答速度の低下や内部抵抗の増大などの素子性能の低下を招き良くない。また薄すぎると良好な相分離構造を形成することが困難となる。

10

【0092】

また積層構造の層数は界面面積を十分確保するため4層以上、好ましくは100層以上、さらに好ましくは500層以上、望ましくは1000層以上であるのが良い。

【0093】

以上詳述したように本発明によれば従来にはない素子構造によって素子の性能を著しく向上させることが可能であり、またこうした素子構造を簡便に低コストで作製することが可能となり、工業的価値は非常に大きい。

(実施例)

20

以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。しかしながら本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0094】

なお以下の実施例において、リビング重合とラジカル重合にもちいた溶媒は、いずれも金属ナトリウムなどの乾燥剤を入れてリフラックスした後、蒸留した脱水溶媒を用いた。また凍結脱気を行い酸素ガスの脱気を行ってから用いた。またリビング重合およびラジカル重合は、アルゴンガス雰囲気下、4気圧の加圧条件下で反応を行った。

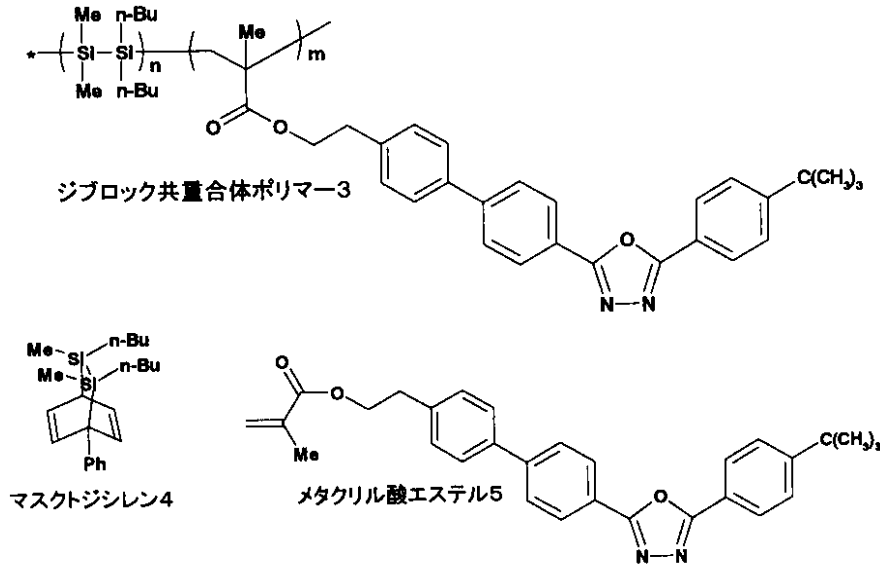
実施例1：発光素子

・ジブロック共重合体ポリマーの合成

リビングアニオン重合法により下記化学式に示されるジブロック共重合体ポリマー3を合成した。モノマーとしてそれぞれ下記化学式に示されるマスクトジシレン4およびメタクリル酸エステル5を用い、開始剤としてsec-ブチルリチウムを用い、THF溶媒中、反応温度78でモノマを順次添加して合成した。重量平均分子量 $M_w = 37600$ 、 $M_w / M_n = 1.1$ 、ポリシランユニット分子量 = 26000、ポリメタクリル酸エステル5ユニット分子量 = 11600であった。

30

【化3】



10

・発光素子の作製

ガラス基板の一表面に、陽極として10 mm × 10 mmのITO電極（表面抵抗率15 / ）を形成した。ジブロック共重合体ポリマー3のトルエン溶液をITO電極上に塗布し膜厚100 nmのジブロック共重合体ポリマー3層を形成した。

20

【0095】

アルゴン気流下、150 で8時間加熱してこのジブロック共重合体ポリマー3層を相分離させた。加熱後、ジブロック共重合体ポリマー3層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚50 nm、面積8 × 8 mmのアルミニウム陰極を形成して発光素子を作製した。加熱処理後のジブロック共重合体ポリマー3層をTEM観察したところ、開口径16 nmのOBDD相分離構造が形成されていた。

比較例1

ガラス基板の一表面に、陽極として10 × 10 mmのITO電極（表面抵抗率15 / ）を形成した。マスクジシレン4を単独重合させたポリシラン6（ $M_w = 26000$ ）およびメタクリル酸エステル5を単独重合したポリメタクリル酸エステル7（ $M_w = 12000$ ）を重量比13 : 6で混合した混合物のトルエン溶液をITO電極上に膜厚100 nmとなるように塗布した。

30

【0096】

さらにこのポリマー層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚50 nm、面積8 × 8 mmのアルミニウム陰極を形成した。陰極形成後、アルゴン気流下、150 で8時間加熱してポリマー層を相分離させ、発光素子を作製した。

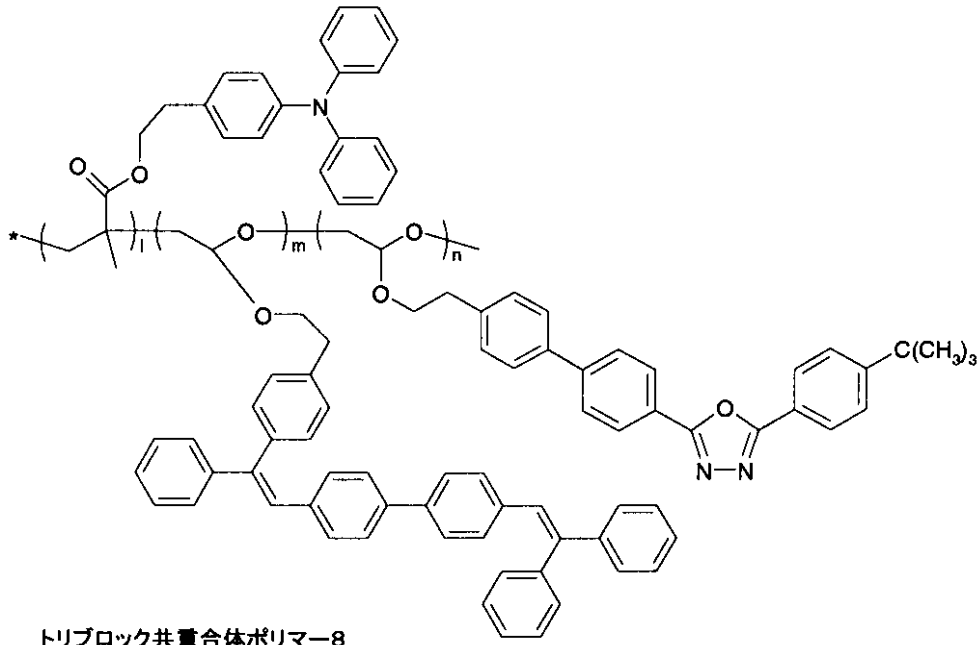
実施例2

・トリブロック共重合体ポリマーの合成

リビングアニオン重合法を用いて下記化学式に示されるトリブロック共重合体ポリマー8を合成した。モノマーとしてそれぞれ下記化学式に示されるメタクリル酸エステル9、およびエチレンオキシド10、11を用い、塩化リチウム共存下、ジフェニルメチルリチウムを開始剤として用い、THF溶媒中、反応温度78 でモノマを順次添加して合成した。重量平均分子量 $M_w = 44700$ 、 $M_w / M_n = 1.2$ 、ポリ(メタクリル酸エステル9)ユニット分子量 = 11000、ポリ(エチレンオキシド10)ユニット分子量 = 22800、ポリ(エチレンオキシド11)ユニット分子量 = 10900であった。

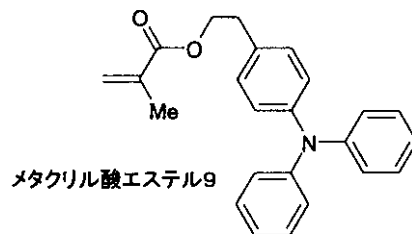
40

【化4】

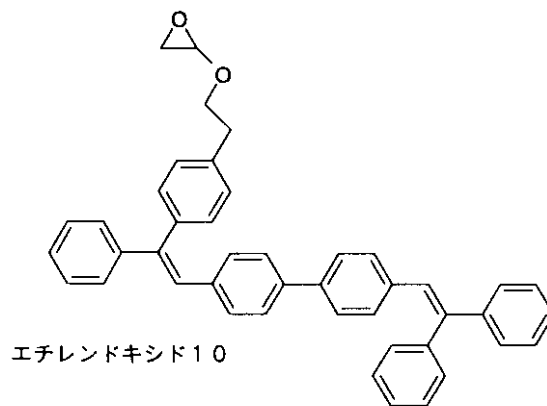


10

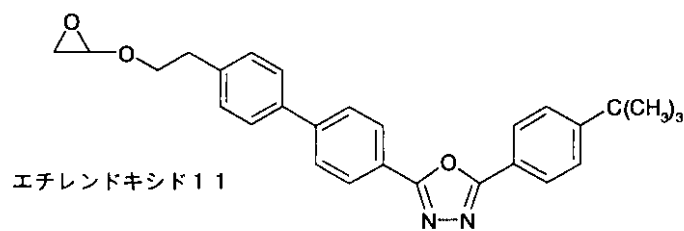
20



30



40



・発光素子の作製

ガラス基板の一表面に、陽極として10 mm × 10 mmのITO電極（表面抵抗率15 / ）を形成した。トリブロック共重合体ポリマー8のトルエン溶液をITO電極上に塗布し膜厚100 nmのトリブロック共重合体ポリマー8層を形成した。

50

【0097】

このトリブロック共重合体ポリマー8層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚50 nm、面積 8×8 mmのアルミニウム陰極を形成した。陰極形成後、アルゴン気流下、150 で8時間加熱してトリブロック共重合体ポリマー8層を相分離させ、発光素子を作製した。加熱処理後のトリブロック共重合体ポリマー8層をTEM観察したところ、開口径17 nmのOTDD相分離構造が形成されていた。

比較例2

ガラス基板の一表面に、陽極として 10×10 mmのITO電極(表面抵抗率 $15 \Omega / \square$)を形成した。メタクリル酸エステル9、およびエチレンオキシド10、11をそれぞれ単独重合したポリメタクリル酸エステル12、ポリエチレンオキシド13、14を実施例2のトリブロック共重合体ポリマー8の共重合体比と同じ重量比で混合した混合物溶液をITO電極上に塗布して膜厚100 nmのポリマー層を形成した。

10

【0098】

さらにこのポリマー層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚50 nm、面積 8×8 mmのアルミニウム陰極を形成した。陰極形成後、アルゴン気流下、150 で8時間加熱してポリマー層を相分離させ、発光素子を作製した。

【0099】

以上のようにして作製されたそれぞれの発光素子について、7 Vの直流電圧を印可して、定電圧駆動した際の電流値 I (mA/cm²)、および素子外部で検出されるフォトン数を素子を流れたキャリア数で割ることにより得られる外部量子収率を測定した。その結果を表1に示す。

20

【表1】

| | I (mA/cm ²) | Ψ (%) |
|------|---------------------------|------------|
| 実施例1 | 7 | 0.10 |
| 実施例2 | 6 | 0.17 |
| 比較例1 | 11 | 0.02 |
| 比較例2 | 15 | 0.01 |

30

表1の通り、本発明のバイコンティニユアス構造、およびトリコンティニユアス構造を有する発光素子構造にすることによって発光効率を向上させることが出来た。

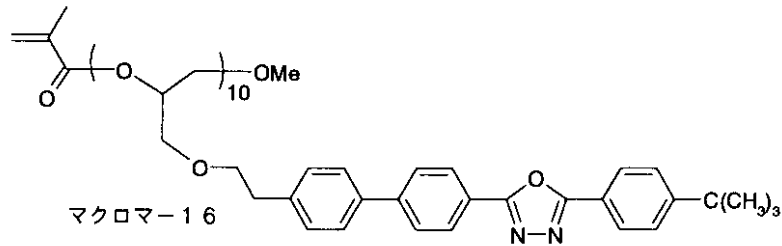
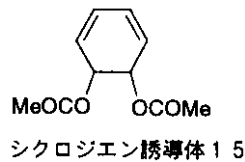
実施例3：発光素子

・グラフト共重合体の合成

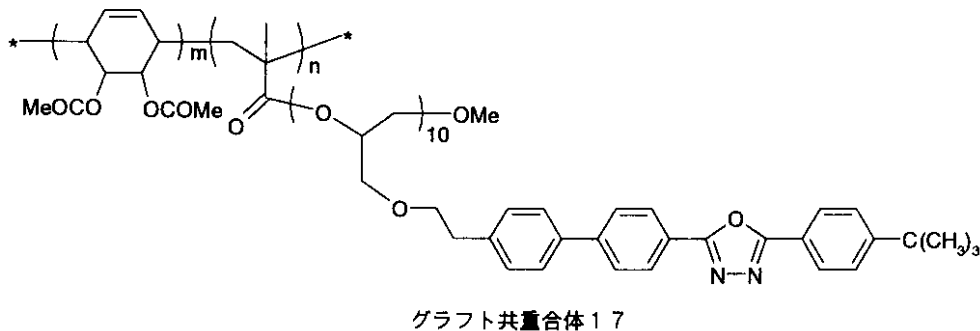
下記化学式に示されるシクロジエン誘導体15と、マクロマー16のTHF混合溶液にラジカル開始剤としてAIBNを加え、アルゴン雰囲気下、60度、120時間加熱して、下記化学式に示されるグラフト共重合体ポリマー17をラジカル共重合により合成した。重量平均分子量 $M_w = 21000$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ 、ポリシクロジエンユニット分子量 = 5900、マクロマー16ユニット分子量 = 15100であった。

【化5】

40



10



20

・発光素子の作製

ガラス基板の一表面に、陽極として $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のITO電極（表面抵抗率 $15 /$ ）を形成した。グラフト共重合体ポリマー17の溶液をITO電極上に塗布し膜厚 200 nm のグラフト共重合体ポリマー17層を形成した。

30

【0100】

$1 \times 10^{-8}\text{ torr}$ の真空下、 150°C で8時間、さらに 200°C で2時間加熱して、ポリシクロジエン鎖をポリパラフェニレン鎖に変換した。加熱処理後のグラフト共重合体ポリマー17層をTEM観察したところ、平均開口径 8 nm のバイコンティニユアス相分離構造が形成されていた。

【0101】

熱処理後、グラフト共重合体ポリマー17層上に、 $1 \times 10^{-6}\text{ torr}$ の減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚 50 nm 、面積 $8 \times 8\text{ mm}$ のアルミニウム陰極を形成して発光素子を作製した。この発光素子の外部量子収率は 0.1% と良好な値を示した。

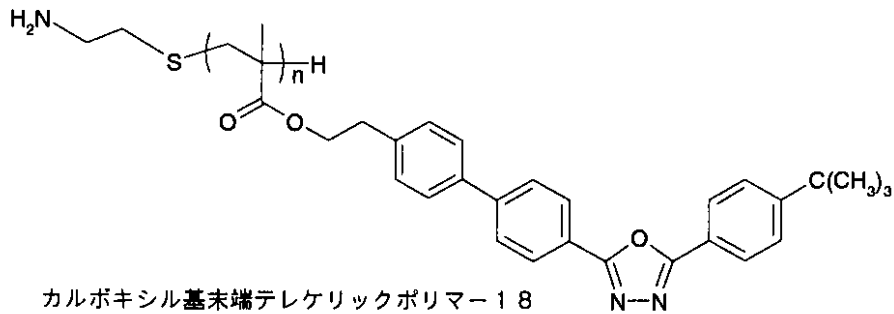
実施例4：発光素子

40

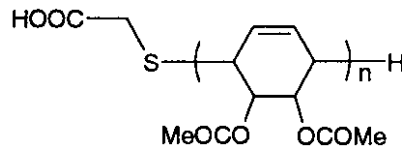
・リアクティブプロセスによる発光素子の作製

下記化学式に示される2種のテレケリックポリマー18および19を官能性連鎖移動剤を用いたラジカル重合により合成した。カルボキシル基末端テレケリックポリマー18重量平均分子量 $M_w = 12100$ 、 $M_w / M_n = 1.9$ 、カルボキシル基末端テレケリックポリマー19重量平均分子量 $M_w = 4700$ 、 $M_w / M_n = 1.8$ であった。

【化6】



10



ガラス基板の一表面に、陽極として10 mm × 10 mmのITO電極（表面抵抗率15 / ）を形成した。アミノ基末端テレケリックポリマー18とカルボン酸末端テレケリックポリマー19の等モル混合溶液をITO電極上に塗布し膜厚200 nmの混合ポリマー層を形成した。

20

【0102】

アルゴン気流下、150 で24時間加熱して、混合ポリマー層を相分離させた。加熱処理後の混合ポリマー層をTEM観察したところ、平均開口径6 nmのGyroid型のバイコンティニユアス相分離構造が形成されていた。

【0103】

熱処理後、混合ポリマー層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアルミニウムを蒸着して膜厚50 nm、面積8 × 8 mmのアルミニウム陰極を形成して発光素子を作製した。この発光素子の外部量子収率は0.2%と良好な値を示した。

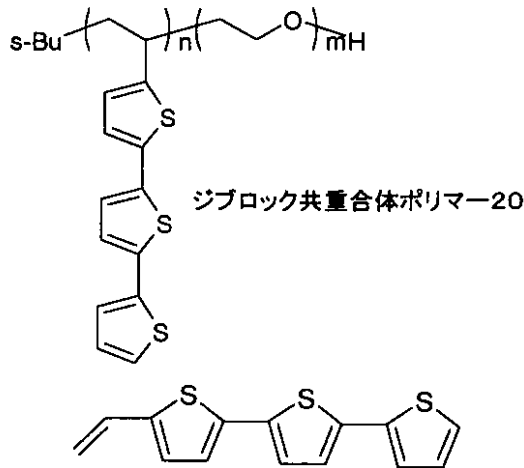
実施例5：エレクトロクロミック素子

30

・トリブロック共重合体ポリマーの合成

リビングアニオン重合法を用いて下記化学式に示されるジブロック共重合体ポリマー20を合成した。モノマーとして下記化学式に示されるトリチオフェン誘導体21およびエチレンオキシドを用い、塩化リチウム共存下、 α -スチリルリチウムを開始剤として用い、THF溶媒中、反応温度78 でモノマーを順次添加して合成した。

【化7】



トリチオフェン誘導体21

このジブロック共重合体ポリマー20と過剰の4-アミノ安息香酸を反応させてポリオキシエチレン鎖末端の水酸基を4-アミノ安息香酸エステルにした。この末端エステル化ジブロック共重合体ポリマーと塩化鉄(III)をクロロホルムに溶解した。この溶液にアニリンのクロロホルム溶液を滴下して、末端エステル部位のアミノ基からポリアニリン鎖を成長させ、トリチオフェン誘導体ポリマー-ポリエチレンオキサイド-ポリアニリントリブロック共重合体ポリマー22を沈殿として得た。重量平均分子量 $M_w = 70400$ 、 $M_w/M_n = 1.6$ 、ポリトリチオフェン誘導体分子量 $= 18400$ 、ポリオキシエチレンユニット分子量 $= 33800$ 、ポリアニリンユニット分子量 $= 18200$ 。得られたトリブロック共重合体ポリマー22を脱ドーブ処理後、N-メチル-2-ピロリドン溶液とした。キャスト法により膜厚 $50\ \mu\text{m}$ で $20\ \text{mm}$ 角のトリブロック共重合体ポリマー22膜を作製した。

【0104】

次に表面をそれぞれ電解重合法によってポリチオフェンでコーティングしたITO基板およびポリアニリンでコーティングした銅メッシュ電極($20\ \text{mm}$ 角)を用意し、このITO基板と銅メッシュ電極で先のトリブロック共重合体ポリマー22膜をサンドイッチしてホットプレスした後、アルゴン気流下 150°C 、8時間加熱処理した。

【0105】

加熱処理後、 $1\ \text{M}$ 硫酸水溶液に2時間浸漬後、PETフィルムで封止して、本発明の電クロミック素子を作製した。この素子のトリブロック共重合体ポリマー22膜の断面をTEM観察したところ、トリチオフェン誘導体ポリマー相、ポリアニリン相それぞれが平均開口径が約 $30\ \text{nm}$ の三次元網目状の連続相であり、両相の界面にポリエチレンオキサイド相が形成されたトリコンティニユアス構造であることが確認された。またトリチオフェン誘導体ポリマー相、ポリアニリン相はそれぞれITO電極表面、銅メッシュ電極表面にコーティングされたトリチオフェン誘導体層、ポリアニリン層のみと接触していて、両相はポリエチレンオキサイド相によって分離され、直接接触している状態は観察されなかった。

【0106】

この電クロミック素子を作動電圧 $-1.5 \sim 1.5\ \text{V}$ で駆動したところ、可逆的な電クロミズムを示した。応答速度は約 $200\ \mu\text{sec}$ と従来の薄膜積層型の素子と比較して高速であった。またこの条件で色調変化のコントラストが、初期コントラストの 50% となるまでに、 3×10^8 サイクル以上の駆動が可能であり良好な耐久性を有することがわかった。

実施例6：ポリマー電池

10

20

30

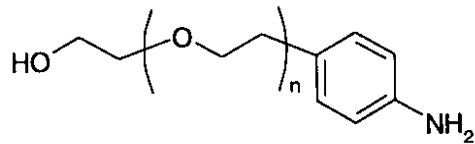
40

50

・トリブロック共重合体ポリマーの合成

下記化学式に示される末端修飾型ポリエチレンオキシド 23 と 2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸をアンモニア水溶液に攪拌溶解し、室温でペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を滴下した。滴下後、室温で 15 時間攪拌した後、反応生成物を濾別洗浄後乾燥してジブロック共重合体を得た。

【化 8】



末端修飾型ポリエチレンオキシド 23

10

このジブロック共重合体と過剰の 4 - アミノ安息香酸を反応させてポリオキシエチレン鎖末端の水酸基を 4 - アミノ安息香酸エステルにして、アミノ基末端ジブロック共重合体を合成した。

【0107】

次にこのアミノ基末端ジブロック共重合体と過硫酸アンモニウムを水に攪拌溶解し、5 度でアニリンの塩酸水溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、10 時間 5 度で攪拌した。生成した固形物を濾別して 5 % アンモニア水で脱ドープ処理した。処理後、クロロホルムによって抽出して (ポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸)) (ポリエチレンオキシド) (ポリアニリン) 型のトリブロック共重合体ポリマー 24 を得た。重量平均分子量 $M_w = 180000$ 、 $M_w / M_n = 1.7$ 、ポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸) ユニット分子量 = 44000、ポリ(エチレンオキシド) ユニット分子量 = 90000、ポリ(アニリン) ユニット分子量 = 46000 であった。

20

【0108】

得られたトリブロック共重合体ポリマー 24 を N - メチル - 2 - ピロリドン溶液とし、キャスト法により膜厚 50 μm で 20 mm 角のトリブロック共重合体ポリマー 24 膜を作製した。

【0109】

次にそれぞれ表面をポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸) およびポリアニリンでコーティングした一対の銅メッシュ電極 (20 mm 角) を用意し、この一対の銅メッシュ電極で先のトリブロック共重合体ポリマー 24 膜をサンドイッチしてホットプレスした後、アルゴン気流下 150 度、8 時間加熱処理した。

30

【0110】

加熱処理後、1 M 硫酸水溶液に 2 時間浸漬した。浸漬後、アルミニウムラミネートフィルムで封止して本発明のポリマー電池を作製した。この素子のトリブロック共重合体ポリマー 24 膜の断面を TEM 観察したところ、ポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸) 相、ポリアニリン相それぞれが平均開口径が約 70 nm の三次元網目状の連続相であり、両相の界面にポリエチレンオキシド相が形成されたトリコンティニューアス構造であることが確認された。またポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸) 相、ポリアニリン相はそれぞれ銅メッシュ電極表面にコーティングされたポリ(2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸) 層、ポリアニリン層のみと接触していて、かつ両相はポリエチレンオキシド相によって分離され、直接接触している状態は観察されなかった。またこのポリマー電池を駆動したところ、可逆的に充放電可能であることが確認された。

40

実施例 7 : コンデンサ

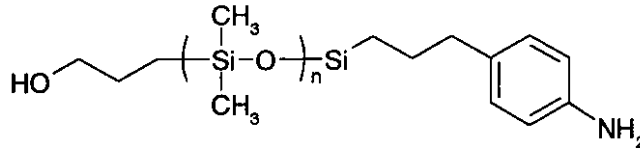
・トリブロック共重合体ポリマーの合成

下記化学式に示される末端修飾型ポリシロキサン 25 と 2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸をアンモニア水溶液とジメチルホルムアミドの混合溶液に攪拌溶解し、室温でペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を滴下した。滴下後、室温で 15 時間攪拌した後、反応

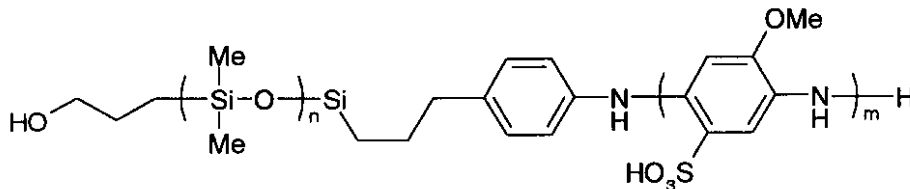
50

液を過剰のエタノール中に滴下し攪拌した。再沈した反応生成物を濾別洗浄後乾燥して下記化学式のジブロック共重合体ポリマー 26 を得た（ただし式中ではポリアニリン部分がフェニレンジアミン構造のみで構成されているが、実際にはキノジイミン構造が混在していることは言うまでもない）。

【化 9】



末端修飾型ポリシロキサン 25



ジブロック共重合体ポリマー 26

このジブロック共重合体ポリマー 26 と過剰の 4-アミノ安息香酸を反応させてポリシロキサン鎖末端の水酸基を 4-アミノ安息香酸エステルにして、アミノ基末端ジブロック共重合体ポリマーを合成した。

【0111】

得られたアミノ基末端ジブロック共重合体ポリマーと過硫酸アンモニウムを水に攪拌溶解し、5度でアニリンの塩酸水溶液を1時間かけて滴下した。滴下後、20時間5度で攪拌した。生成した固形物を濾別して5%アンモニア水で脱ドープ処理した。処理後、クロロホルムによって抽出して（ポリアニリン）（ポリジメチルシロキサン）（ポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)）構造のトリブロック共重合体ポリマー 27 を得た。重量平均分子量 $M_w = 276000$ 、 $M_w / M_n = 1.5$ 、ポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)ユニット分子量 = 56400、ポリ(ジメチルシロキサン)ユニット分子量 = 165600、ポリ(アニリン)ユニット分子量 = 54000であった。

【0112】

得られたトリブロック共重合体ポリマー 27 を N-メチル-2-ピロリドン溶液とし、キャストリング法により膜厚 50 μm で 20 mm 角のトリブロック共重合体ポリマー 27 膜を作製した。

【0113】

次にそれぞれ表面をポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)およびポリアニリンでコーティングした一对の銅メッシュ電極(20 mm 角)を用意し、この一对の銅メッシュ電極で先のトリブロック共重合体ポリマー 27 膜をサンドイッチしてホットプレスした後、アルゴン気流下 150 度、8 時間加熱処理した。

【0114】

加熱処理後、1 M 硫酸水溶液に 2 時間浸漬後、アルミニウムラミネートフィルムで封止して、本発明のコンデンサー素子を作製した。この素子のトリブロック共重合体ポリマー 27 膜の断面を TEM 観察したところ、ポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)相、ポリアニリン相それぞれが網目の平均開口径が約 100 nm の三次元網目状の連続相であり、両相の界面にポリジメチルシロキサン相が形成されたトリコンティニューアス構造であることが確認された。またポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)相、ポリアニリン相はそれぞれ銅メッシュ電極表面にコーティングされたポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)層、ポリアニリン層のみと接触していて、かつ両相はポリジメチル

10

20

30

40

50

シロキサン相によって分離され、直接接触している状態は観察されなかった。

【0115】

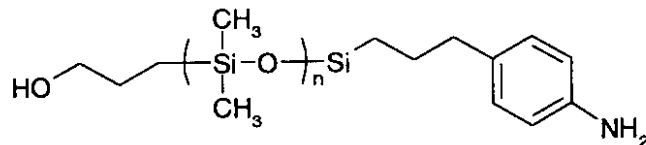
またこのコンデンサー素子の静電容量をインピーダンスアナライザーを用いて測定したところ、120 Hz で 216 μ F と良好な値を示した。また 3 V まで 10⁻⁸ A 以下の漏れ電流値であり、絶縁膜として機能しているポリジメチルシロキサン相が電氣的に極めて欠陥が少ないことが分かった。

実施例 8：コンデンサ

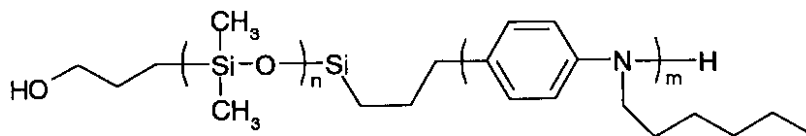
・トリブロック共重合体ポリマーの合成

下記化学式に示される末端修飾型ポリシロキサン 25 と過硫酸アンモニウムをジメチルホルムアミドに攪拌溶解し、0 度でアニリンの塩酸水溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、10 時間 0 度で攪拌した。攪拌後、反応液を過剰の水に滴下攪拌した。沈殿した固形物を濾別して 5 % アンモニア水で脱ドープ処理した。得られたエメラルディン誘導体ポリマーを DMPU 溶液とし、水素化ナトリウムを加えてエメラルディン誘導体ポリマーの N 位をナトリウム化した。続いて大過剰の 1-ヘキシルプロマイドを加えて 1 週間反応して、下記のジブロック共重合体ポリマー 28 を得た（ただし式中ではポリアニリン部分がフェニレンジアミン構造のみで構成されているが、実際にはヘキシル基が導入されていないキノジイミン構造が混在していることは言うまでもない）。

【化 10】



末端修飾型ポリシロキサン 25



ジブロック共重合体ポリマー 28

このジブロック共重合体ポリマー 28 と過剰の 4-アミノ安息香酸を反応させてポリシロキサン鎖末端の水酸基を 4-アミノ安息香酸エステルにして、アミノ基末端ジブロック共重合体ポリマーを合成した。

【0116】

得られたアミノ基末端ジブロック共重合体ポリマーと過硫酸アンモニウムを水に攪拌溶解し、5 度でアニリンの塩酸水溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下後、10 時間 5 度で攪拌した。生成した固形物を濾別して 5 % アンモニア水で脱ドープ処理した。処理後、クロロホルムによって抽出して（ポリアニリン）-（ポリジメチルシロキサン）-（ポリ（N-ヘキシルポリアニリン））型のトリブロック共重合体ポリマー 29 を得た。重量平均分子量 $M_w = 96000$ 、 $M_w / M_n = 1.8$ 、ポリ（N-ヘキシルアニリン）ユニット分子量 = 18200、ポリ（ジメチルシロキサン）ユニット分子量 = 59500、ポリ（アニリン）ユニット分子量 = 18300 であった。

【0117】

得られたトリブロック共重合体ポリマー 29 を N-メチル-2-ピロリドン溶液とし、キャスト法により膜厚 50 μ m で 20 mm 角のトリブロック共重合体ポリマー 29 膜を作製した。

【0118】

次にそれぞれ表面をポリ（N-ヘキシルアニリン）およびポリアニリンでコーティングし

10

20

30

40

50

た一対の銅メッシュ電極（20mm角）を用意し、この一対の銅メッシュ電極で先のトリブロック共重合体ポリマー29膜をサンドイッチしてホットプレスした後、アルゴン気流下150度、8時間加熱処理した。

【0119】

加熱処理後、1M硫酸水溶液に2時間浸漬後、アルミニウムラミネートフィルムで封止して、本発明のコンデンサー素子を作製した。この素子のトリブロック共重合体29膜の断面をTEM観察したところ、ポリ(N-ヘキシルアニリン)相、ポリアニリン相それぞれが網目の平均開口径が約40nmの三次元網目状の連続相であり、両相の界面にポリジメチルシロキサン相が形成されたトリコンティニユアス構造であることが確認された。またポリ(N-ヘキシルアニリン)相、ポリアニリン相はそれぞれ銅メッシュ電極表面にコーティングされたポリ(N-ヘキシルアニリン)層、ポリアニリン層のみと接触している、かつ両相はポリジメチルシロキサン相によって分離され、直接接触している状態は観察されなかった。

10

【0120】

またこのコンデンサー素子の静電容量をインピーダンスアナライザーを用いて測定したところ、120Hzで223 μ Fと良好な値を示した。また3Vまで10⁻⁸A以下の漏れ電流値であり、絶縁膜として機能しているポリジメチルシロキサン相が電氣的に極めて欠陥が少ないことが分かった。

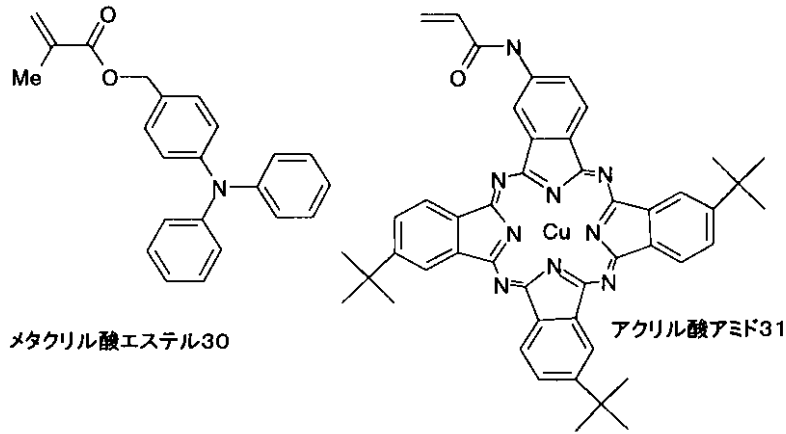
実施例9：光電変換素子

・グラフト共重合体ポリマーの合成

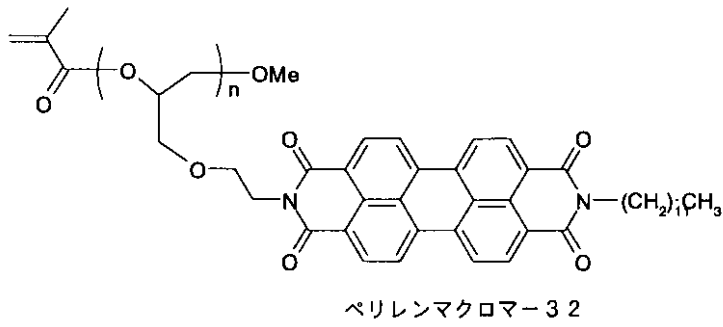
下記化学式に示されるメタクリル酸エステル30およびアクリル酸アミド31とペリレンマクロマー32のTHF混合溶液にラジカル開始剤としてAIBNを加え、アルゴン雰囲気下、60度、60時間加熱して、下記化学式に示されるグラフト共重合体ポリマー33をラジカル共重合により合成した。重量平均分子量 $M_w = 30400$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ 、30と31のコポリマー鎖の分子量 = 21200、ペリレンマクロマーユニット分子量 = 9200であった。

20

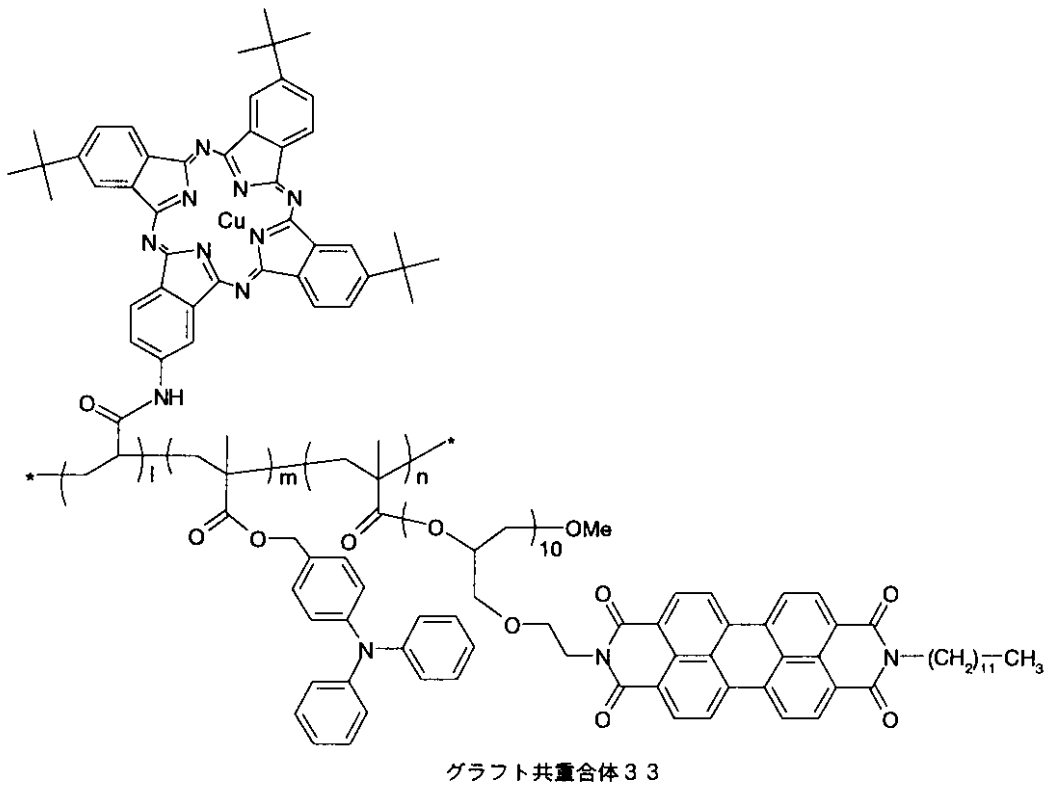
【化11】



10



20



30

40

・ 光電変換素子の作製

10 mm x 10 mm のITO電極 (表面抵抗率 15 /) を形成したガラス基板上にグラフト共重合体ポリマー33溶液をITO電極上に塗布し、膜厚200 nmのグラフト共重合体ポリマー33層を形成した。

【0121】

このグラフト共重合体ポリマー33層上に、 1×10^{-6} torrの減圧雰囲気下でアル

50

ミニウムを蒸着して膜厚 50 nm、面積 10 × 10 mm のアルミニウム陰極を形成し、光電変換素子を作製した。グラフト共重合体ポリマー 33 層を TEM 観察したところ、開口径 13 nm 程度のバイコンティニユアス相分離構造が形成されていた。

【0122】

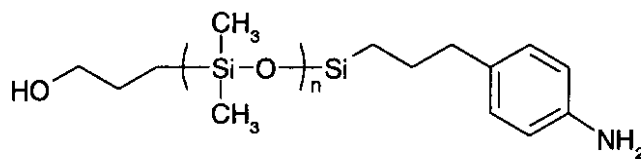
この光電変換素子を AM1 (100 mW cm⁻²) で照射したところ、エネルギー変換効率 0.5% と比較的良好な値を示した。

実施例 10：トランジスタ

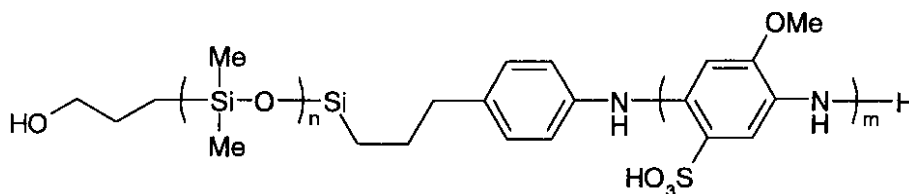
・トリブロック共重合体ポリマーの合成

下記化学式に示される末端修飾型ポリシロキサン 25 と 2-アミノアニソール-4-スルホン酸をアンモニア水溶液と N,N'-ジメチルホルムアミドの混合溶液に攪拌溶解し、室温でペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液を滴下した。滴下後、室温で 15 時間攪拌した後、反応液を過剰のエタノール中に滴下し攪拌した。再沈した反応生成物を濾別洗浄後乾燥して下記化学式のジブロック共重合体ポリマー 26 を得た（ただし式中ではポリアニリン部分がフェニレンジアミン構造のみで構成されているが、実際にはキノジイミン構造が混在していることは言うまでもない）。

【化 12】



末端修飾型ポリシロキサン 25



ジブロック共重合体 26

このジブロック共重合体ポリマー 26 と過剰の 4-アミノ安息香酸を反応させてポリシロキサン鎖末端の水酸基を 4-アミノ安息香酸エステルにして、アミノ基末端ジブロック共重合体ポリマー 34 を合成した。重量平均分子量 $M_w = 119000$ 、 $M_w / M_n = 1.5$ 、ポリ(2-アミノアニソール-4-スルホン酸)ユニット分子量 = 34500、ポリ(ジメチルシロキサン)ユニット分子量 = 84500 であった。

・トランジスタ素子の作製

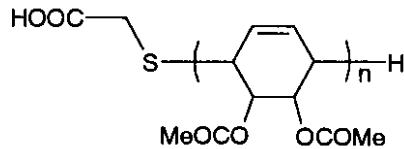
ガラス基板上に厚さ 50 nm の白金膜をスパッタリング法により積層し、次に白金膜上に所定のパターンのレジストを形成して、これをマスクとして用いて、反応性イオンエッチング (RIE) により白金膜をエッチングし、1 対の楕円電極を作製した。1 対の楕円電極は 100 μm 間隔で互い違いにならんだそれぞれ幅 100 μm、長さ 10 mm の 25 本ずつの楕歯を有する。この楕円電極の 1 方 (以下楕円ゲート電極と称す) の上のみポリスチレンスルホン酸存在下、アニリンを電解重合することにより、この楕円ゲート電極上にポリアニリンとポリスチレンスルホン酸の複合膜を形成した。

【0123】

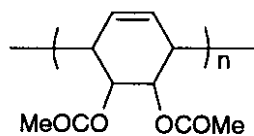
次に楕円電極上、全面に先に合成したアミノ基末端ジブロック共重合体ポリマー 34 と下記化学式で示されるカルボン酸末端テレケリックポリマー 35 (重量平均分子量 $M_w = 34600$) の混合溶媒を塗布して、室温で風乾した後、80 度で 1 時間、さらにアルゴン気流下、150 度で 8 時間加熱して、膜厚 300 nm のポリマー混合層を形成した。この

ポリマー混合層上に膜厚10nmで下記化学式のポリパラフェニレン前駆体36膜を塗布し、 1×10^{-8} torrの真空下、200度で2時間加熱処理した。加熱処理後、楕形電極パターンと重なるように 10×10 mmの正方形の金電極（以下ドレイン電極と称す）を蒸着して形成して、本発明のトランジスタ素子を作製した。加熱処理後のポリマー混合層をTEM観察したところ、平均開口径70nmのトリコンティニユアス相分離構造が形成されていた。

【化13】



カルボン酸末端テレケリックポリマー35



ポリパラフェニレン前駆体36

1対の楕形電極の内、ゲート電極でない方をソース電極として、トランジスタ素子を駆動した。その結果、ソース電極およびドレイン電極間電流のオン・オフ比(I_{ON}/I_{OFF})が 10^4 以上、オン時のドレイン電極の出力電流密度が 0.1 A/cm^2 と優れた性能を示した。

実施例11：ラメラ構造キャパシタ

・トリブロック共重合体ポリマーの合成

実施例8と同様にして（ポリアニリン）-（ポリジメチルシロキサン）-（ポリ（N-ヘキシルアニリン））型のトリブロック共重合体ポリマー37を合成した。重量平均分子量 $M_w = 61000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、ポリ（アニリン）ユニット分子量 = 25000 、ポリ（ジメチルシロキサン）ユニット分子量 = 12000 、ポリ（N-ヘキシルアニリン）ユニット分子量 = 24000 であった。

【0124】

直径 $30 \mu\text{m}$ の銅線の表面に厚さ $0.5 \mu\text{m}$ で金めっきし、さらに電解重合法によって、それぞれポリアニリン、ポリ（N-ヘキシルアニリン）を膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ でコーティングした2種の銅線を作製した。ポリアニリンをコーティングした銅線に平均粒子径が約 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 微粒子を20wt%分散したトリブロック共重合体ポリマー37のN-メチル-2ピロリドン溶液を塗布して、膜厚約 $5 \mu\text{m}$ のトリブロック共重合体ポリマー37層を形成した。

【0125】

この2種の銅線をそれぞれ縦系、横系としてクロス状の銅メッシュを得た。縦系、横系をそれぞれ別個にまとめて端子を形成し、 20 mm 角の2端子の銅メッシュ電極を形成した。この銅メッシュ電極に、トリブロック共重合体ポリマー37のN-メチル-2ピロリドン溶液を含浸後、風乾して、厚さ約 $150 \mu\text{m}$ の銅メッシュ含浸トリブロック共重合体ポリマー37膜を作製した。これをアルゴン気流下 150 度、8時間加熱処理した。加熱処理後、 1 M 硫酸水溶液に2時間浸漬後、 100 度、30分間真空加熱乾燥した。乾燥後、アルミニウムラミネートフィルムで封止して、本発明のキャパシタを作製した。この素子の断面をTEM観察したところ、ポリ（N-ヘキシルアニリン）相、ポリアニリン相がラメラ相を形成しており、両相の界面にポリジメチルシロキサン相が形成されていることが確認された。ポリ（N-ヘキシルアニリン）相およびポリアニリン相の層厚はいずれも

約 50 nm であった。また光学顕微鏡による観察を併用することによって、銅メッシュ電極の銅線が少なくとも 20 個所以上でポリ(N-ヘキシルアニリン)相、ポリアニリン相それぞれを貫通していることが確認された。またポリ(N-ヘキシルアニリン)相、ポリアニリン相はそれぞれ銅線表面にコーティングされたポリ(N-ヘキシルアニリン)層、ポリアニリン層のみと接触していて、かつ両相はポリジメチルシロキサン相によって分離されていた。

【0126】

またこのキャパシタの静電容量をインピーダンスアナライザーを用いて測定したところ、120 Hz で 180 μ F と良好な値を示した。また 3 V まで 10^{-8} A 以下の漏れ電流値であり、絶縁膜として機能しているポリジメチルシロキサン相が電氣的に極めて欠陥が少ないことが分かった。

10

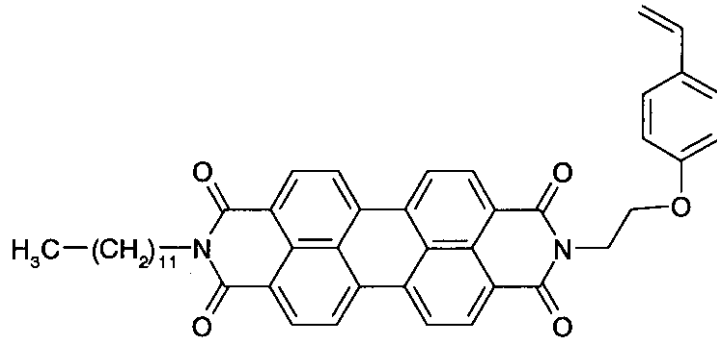
実施例 12：相分離体

・トリブロック共重合体ポリマーの合成

塩化リチウム共存下、スチリルリチウムを開始剤として、下記化学式に示されるスチレン誘導体 38、シルセスキオキサン誘導体 39、アクリロニトリルを順次添加して、下記化学式に示されるトリブロック共重合体ポリマー 40 を合成した。重量平均分子量 $M_w = 30000$ 、 $M_w / M_n = 1.3$ 、ポリ(スチレン誘導体 38) ユニット分子量 = 7500、ポリ(シルセスキオキサン誘導体 39) ユニット分子量 = 15000、ポリ(アクリロニトリル) ユニット分子量 = 7600 であった。

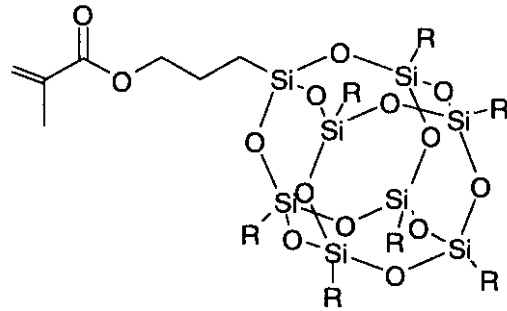
【化 14】

20



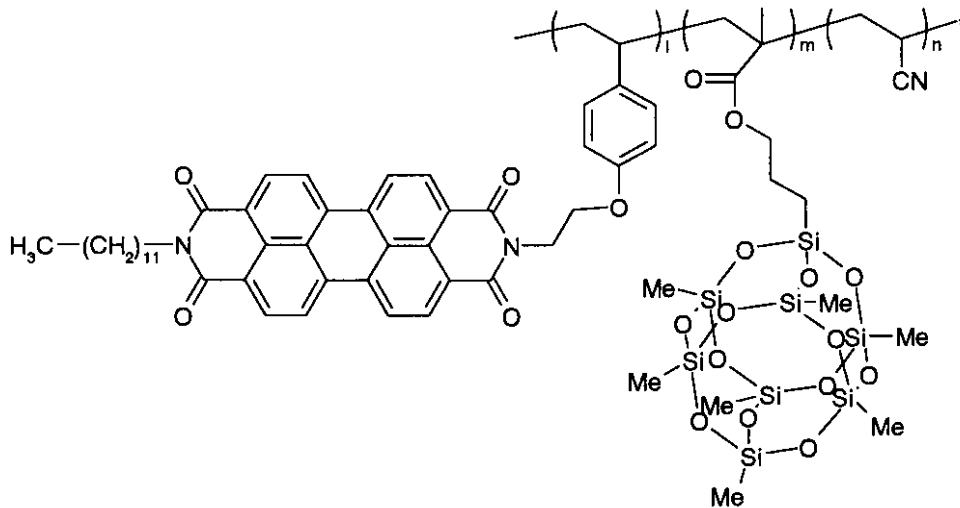
スチレン誘導体 38

10



シルセスキオキサン誘導体 39

20



トリブロック共重合体ポリマー 40

30

・相分離体の作製

溶液を室温で1週間かけて風乾してキャスト法によりトリブロック共重合体ポリマー40膜を得た。得られたポリマー40膜に線照射を1グレイ照射した。線照射後、空气中で200度、1時間、アルゴン気流下で5時間、加熱処理した後、さらにアルゴン気流下、400度で5時間加熱処理した。

【0127】

加熱処理後のポリマー40膜中のポリ(スチレン誘導体38)相、ポリ(アクリロニトリル)相はいずれも、半導体性のラダーポリマー化しており、かつポリ(シルセスキオキサン誘導体39)相はSiO₂類似構造となっていた。またTEM観察より、ポリ38相、およびポリアクリロニトリル相由来のラダーポリマー相がそれぞれ三次元網目状構造であり、両相の界面にポリ(シルセスキオキサン誘導体39)相由来のSiO₂類似構造相が

40

50

形成されたOTDD構造であることがわかった。

【0128】

【発明の効果】

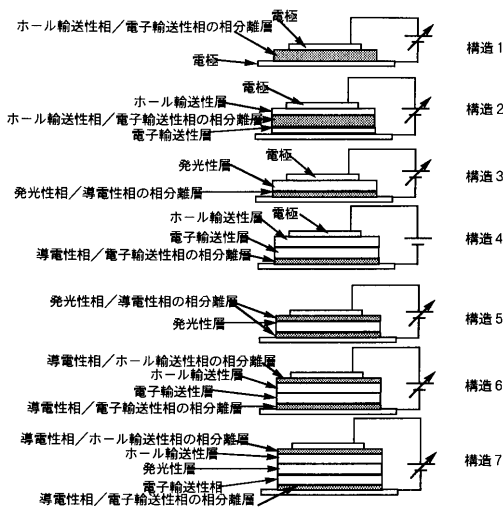
以上詳述したように、本発明によれば、ドメインが小さくて界面面積が大きな、また界面が化学的に接着されているホールあるいは電子輸送性相の相分離体を機能素子に用いることによって、応答速度が速く、耐久性に優れた機能素子を提供することが出来る。また薄膜の積層構造と等価な構造を有する素子構造を、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体からなるポリマー材料の自己発展的な構造形成によって作製することが出来るため、機能素子の作製工程が簡略化され、コストの低減に有効である。またホールあるいは電子輸送性相を用いるため、イオン伝導性相を用いた従来の相分離型機能素子と比較しても、応答速度を向上することが出来る。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る発光素子の概略断面図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 31/04 D
H 0 1 L 33/00 A

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 8 3 0 0 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 5 5 3 2 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 6 0 6 6 0 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 0 8 5 0 4 (J P , A)
米国特許第 0 5 5 6 3 4 2 4 (U S , A)
Macromolecules , 1 9 9 5 年 , 28 , pp.8796-8806

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01L 51/00