

# 微小角入射二次元 X 線回折による蒸着重合 $\pi$ 共役高分子薄膜の構造評価 Structural Analysis of $\pi$ -conjugated Polymer Thin Films Grown by Vapor Deposition Polymerization Using Two Dimensional Grazing Incidence X-ray Diffraction

松原 亮介, 村下 聖佳, 久保野 敦史  
Ryosuke Matsubara, Seika Murashita, Atsushi Kubono

静岡大学  
Shizuoka University

$\pi$  共役高分子の高性能化のためには配向制御が必要である。申請者は近年、乾式の高分子薄膜成膜法である蒸着重合法において、成膜中に偏光紫外線を照射すること（偏光 UV アシスト蒸着重合）で主鎖が配向した  $\pi$  共役高分子薄膜が得られることを見出した。本研究課題では、偏光 UV アシスト蒸着重合により作成した配向  $\pi$  共役高分子薄膜の結晶構造および配向性を、微小角入射 2 次元 X 線回折により評価することを目的とした。実験の結果、偏光 UV アシスト蒸着重合でシリコン基板上に成膜したポリアゾメチン薄膜の主鎖が配向していることが明らかになった。

キーワード：  $\pi$  共役高分子、蒸着重合、配向制御、微小角入射二次元 X 線回折

## 背景と研究目的：

有機半導体は、分子設計の自由度の高さや、プラスチック基板上へのデバイス作製が容易といった特徴から、有機発光ダイオードや有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池をはじめとする有機デバイスへの応用研究が活発に行われている。近年有機 EL ディスプレイが市場に出回り始めたが、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池の実用化のためには更なる性能および安定性の向上が課題となっている。安定性向上のための手段の一つとして、活性層に高分子材料を用いることが考えられるが、高分子の薄膜化プロセスは配向制御が困難なスピコート法などの湿式プロセスが一般的であり配向制御が困難であるため性能が犠牲になってしまう。

これに対し我々は乾式の成膜法である蒸着重合法によって高分子薄膜の成膜を行ってきた。蒸着重合法（Vapor Deposition Polymerization : VDP）は、単純な真空蒸着法を応用して二種類のモノマー分子を共蒸着することで基板上に高分子薄膜を成長させる方法である[1]。これまでに、ジアルデヒドモノマーとジアミンモノマーの重縮合によって形成されるポリアゾメチンを VDP により成膜し、有機デバイスへの応用を検討してきた。近年、VDP によるポリアゾメチン薄膜の成膜中に偏光紫外線を照射すること（偏光 UV アシスト VDP）により主鎖が高度に配向した  $\pi$  共役高分子薄膜を作製可能なことを見出している[2]。そこで本研究課題では、偏光 UV アシスト VDP により作成した配向ポリアゾメチン薄膜について微小角入射 2 次元 X 線回折（2D-GIXD）により結晶構造ならびに配向性を評価することを目的とした。

## 実験：

モノマーとしてテレフタルアルデヒド (TPA) および 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を用い、蒸着重合法によってシリコン基板上にポリアゾメチン (TPA-ODA) 薄膜を成膜した (図 1)。成膜時の基板温度は  $-3^{\circ}\text{C}$  に制御し、成膜中の偏光紫外線照射の有無による配向の違いを 2D-GIXD により評価した。

2D-GIXD 測定は BL46XU に設置されている HUBER 社製多軸回折計および 2 次元検出器 PILATUS 300K を用いて行った。X 線のエネルギーは 12.4 keV、入射角は  $0.12^{\circ}$  とし、試料を方位角方向 (=  $\phi$  軸) に  $0.4^{\circ}/\text{秒}$  で回転させながら 1 回転させる間に 1 秒露光の測定を連続で行い、計 900 枚の 2D-GIXD 画像を取得した。

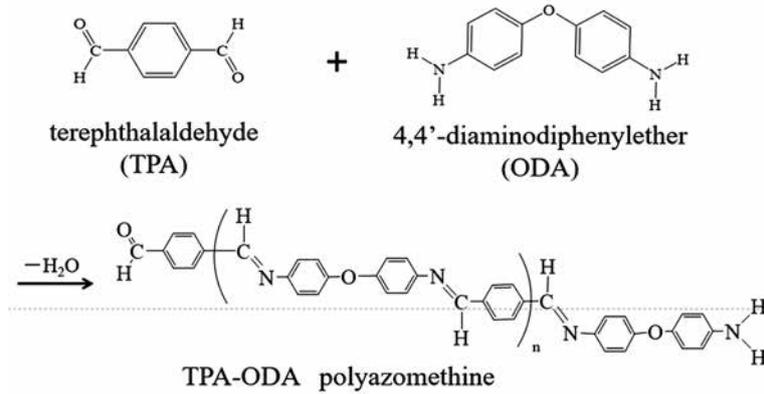


図1 ポリアゾメチン (TPA-ODA) 薄膜の重合反応.

**結果および考察：**

図2に、VDPにより作製した TPA-ODA 薄膜の典型的な 2D-GIXD 画像を示す。 $Q_{xy}=1.4 \text{ \AA}^{-1}$  および  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$  付近から  $Q_z$  方向に向かって  $\pi$ - $\pi$  スタックまたはそれと垂直な主鎖の積層方向に起因すると思われる回折リングが確認される。これらの配向性を評価するため  $Q_z = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $Q_{xy} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta_{xy} = 12^\circ$ ) の点の回折ピーク強度の方位角依存性 ( $\phi$  スキャン) を測定した。図3に結果を示す。配向制御を行っていない試料においてうねりのような強度変化が確認されるが、これは試料を回転することによるバックグラウンドの変化によるものと思われる。一方、偏光 UV アシスト VDP により配向制御を行った試料ではバックグラウンドのうねり以外に、 $\phi = 84^\circ$  およびそこから  $180^\circ$  回転した  $\phi = 264^\circ$  付近に小さいながらもピークが確認された。 $\phi = 0^\circ$  での試料配置および偏光 UV アシスト VDP による TPA-ODA 薄膜の主鎖の配向方向を考慮すると、 $Q_{xy} = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  の回折ピークは  $\phi = 84^\circ + 180n^\circ$  ( $n$  は整数) のときに面内方向の回折条件を満たすことから、主鎖の配向を確認することができた。

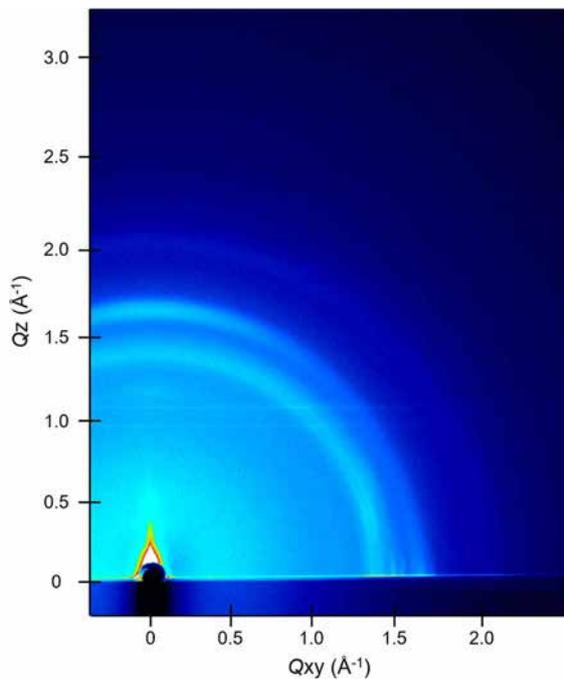


図2 蒸着重合法で成膜した TPA-ODA 薄膜の典型的な 2D-GIXD 測定結果.

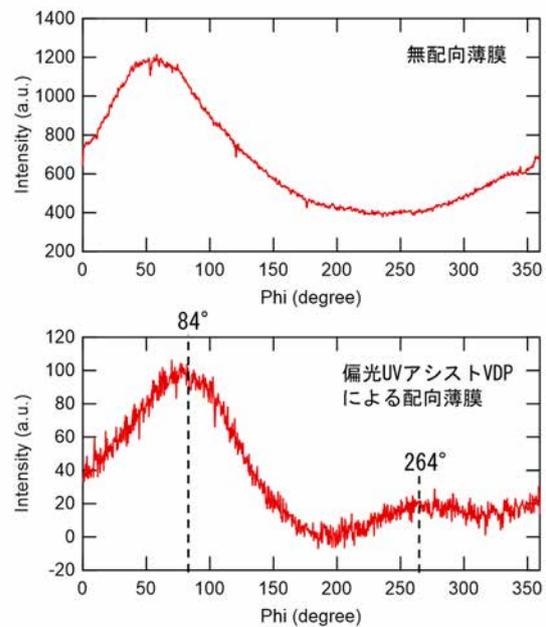


図3 蒸着重合法による TPA-ODA 薄膜成長中における UV 照射の有無による面内配向性の比較. (上) 無配向薄膜, (下) 偏光 UV アシスト VDP.

#### 今後の課題：

今回の研究課題により、偏光 UV アシスト蒸着重合法で成膜した TPA-ODA 薄膜が配向していることは明らかになったが、結晶性が低く配向度を定量的に評価するには至らなかった。今後は研究室にて成膜条件の最適化を行い、結晶性の高い薄膜の作製に取り組んでいく。

#### 参考文献：

- [1] 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫, *真空*, **28**, 440 (1985).
- [2] Y. Tan, M. Kamiya, R. Matsubara, and A. Kubono, *Appl. Phys. Express.* **12**, 051002 (2019).