

π 共役系高分子薄膜における相転移挙動の直接観察

Direct observation of phase transition in thin films of π-conjugated polymer

三崎 雅裕, 川村 卓司, 小柴 康子, 石田 謙司, 上田 裕清
 Masahiro Misaki, Takuji Kawamura, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, Yasukiyo Ueda

神戸大学大学院工学研究科
 Graduate school of Engineering Kobe university

代表的な π 共役系高分子であるポリジオクチルフルオレン (PFO) はネマチック相、α 相、β 相など様々な結晶多型を示すことが知られている。従来、PFO の相転移挙動の観察は、粉末体の示差走査熱量測定が行われており、熱量変化によって間接的に評価される。本研究では、PFO 薄膜の相転移挙動を直接観察する方法として、すれすれ入射 X 線回折法を用いた。検出器に X 線光子計数型二次元検出器 (PILATUS) 用いることで、昇温・降温過程の相転移に伴う結晶構造変化を直接観察することに成功した。

キーワード： π 共役系高分子、薄膜、ポリフルオレン、相転移、GIXD、PILATUS

背景と研究目的：

π 共役系高分子は優れた光・電子機能性を有し、有機 EL、有機太陽電池、有機トランジスタなどの有機デバイスへの応用が活発に行われている。代表的な π 共役系高分子として、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンなどが挙げられるが、これらの材料を有機デバイスに実装するためには薄膜化する必要がある。元来、一次元に伸びた π 共役系高分子は膜中でアモルファス状態を維持するよりも、分子の長軸を揃えてラメラ状に束ねる傾向がある。熱処理を施すと相転移を経由して初期状態と異なるコンフォメーションや結晶構造に転化することも多い。例えば、高分子 EL 材料であるポリジオクチルフルオレン (PFO) (図 1) は高い蛍光量子収率を有し、高分子有機 EL 材料として最も注目を集めている材料である。PFO は温・膜中でネマチック (N) 相、α 相、β 相など様々な結晶多型を示すことが知られている[1]。特に、熱処理や蒸気処理によって発現する β 相では、他の相よりも高い蛍光量子収率を示すことが報告されており[2]、β 相を用いた有機 EL は通常の N 相を用いた素子よりも高い効率を示すことが明らかになっている[3]。このように PFO 分子の空間的配置やコンフォメーションの変化は光・電子機能に著しく影響することから、熱処理や蒸気処理中に起こる相転移挙動の評価は重要である。

相転移挙動の観察には示差走査熱量計 (DSC) を用いた間接的手法が一般的である。しかし、DSC は熱量変化を評価しており、相転移に伴う結晶構造変化を直接観察しているわけではない。一方、すれすれ入射 X 線回折法 (GIXD) は薄膜の構造評価に有効であるが、通常のポイント型検出器を用いた逆格子空間の強度分布測定では試料出射角を変えながらスキャンを繰り返す必要があり、測定には数 10 時間以上要する。そこで本研究では、SPring8 で新たに開発された”広域”逆格子空間の”高速”マッピングを実現可能にした X 線光子計数型二次元検出器 (PILATUS) [4] を利用し、昇温・降温過程における PFO 薄膜の 2D-GIXD 測定を試みた。本研究では、初期状態を β 相とした PFO 薄膜の相転移挙動のその場観察について報告する。

実験：

試料の PFO は、American Dye Source Inc より購入した。PFO の粉末を成型器で加圧してペレット状に加工した。PFO ペレットを圧力 4.1kgf/cm² で加熱した石英またはシリコン基板上に圧着し、速度 0.5m/min で掃引することで α 相 PFO 膜 (膜厚は約 50nm) を作製した[5]。次に、トルエンの飽和蒸気に数時間曝すことで、β 相へ転移させ

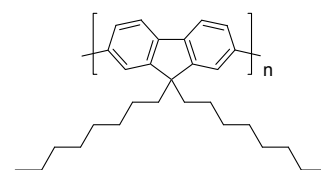


図 1. PFO の分子構造

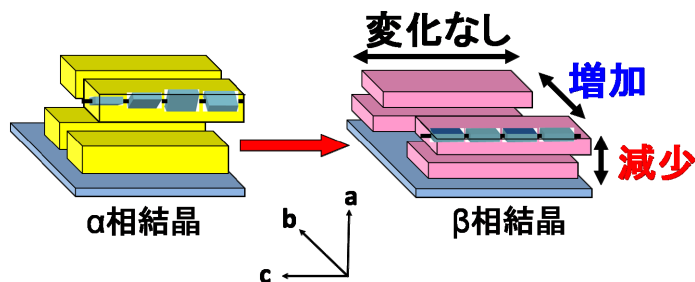
た。膜構造の評価には、SPring-8 BL19B2 に設置されている PILATUS 検出器を取り付けた多軸回折計を用いた。試料はセラミックステージ (Anton Paar DHS1100) にのせて 200°C まで 2°C/min で昇温した後、室温まで 2°C/min で降温した。昇温・降温中、試料はグラファイトドームで覆われ、He ガス雰囲気下で X 線を照射した。今回は入射角度 0.12°、波長 1 Å の条件下で実験を行った。

結果および考察：

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察などにより、 α 相結晶と β 相結晶の格子定数を表 1 のように決定した[6]。 β 相結晶の格子定数は、 α 相結晶と比較して a 軸 (π スタッキング) 方向では 4.8% の減少、b 軸 (側鎖) 方向では 11.3% の増加、c 軸 (主鎖) 方向では同等であった。そこで、本研究では PFO 結晶の c 軸方向から X 線を入射し、ab 面のその場観察を行った。

表 1. α 相結晶と β 相結晶の格子定数の比較 [6]

	a (nm)	b (nm)	c (nm)
α 相	2.50	2.39	3.35
β 相	2.38	2.66	3.36
変化率	-4.8%	+11.3%	+0.3%



GIXD との比較のため、PFO 粉末の DSC 測定を行った。昇温・降温レートを 20°C/min にして測定した場合、昇温時に 160°C 付近で結晶融解による吸熱、降温時に 94°C 付近で結晶化に伴う発熱が観察された。興味深いことに、降温時の発熱ピーク (液晶-結晶転移) の温度は降温レートに大きく依存していた。図 2 に PFO 粉末の DSC 曲線における冷却速度依存性を示す。発熱ピーク温度は、冷却速度が遅いと高温側にシフトしていた。例えば、5°C/min の時に 102°C、1°C/min の時に 129°C、0.2°C/min の時に 142°C であった。詳細は現在検討中であるが、転移温度が変化するというよりも寧ろ結晶化に至る時間のパラメータが深く関与することを示唆していると思われる。

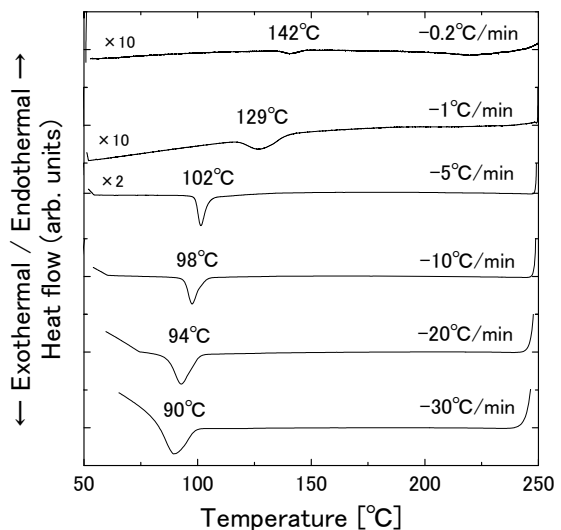


図 2. PFO 粉末の DSC の冷却速度依存性

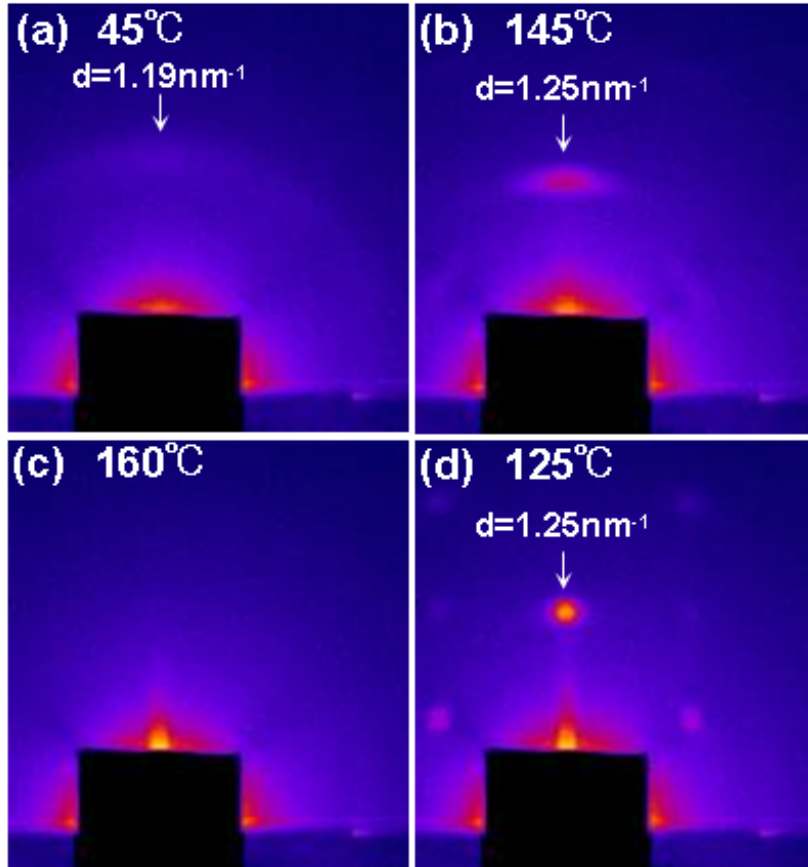


図 3. PFO 薄膜の in-situ 2D-GIXD プロファイル。(a) 昇温 45°C、(b) 昇温 145°C、(c) 昇温 160°C、(d) 降温 125°C に到達時に測定（露光時間 20 秒）した。

図 3 に昇温・降温過程における β 相 PFO 膜の in-situ 2D-GIXD 測定の結果を示す。昇温過程では 45°C において面外方向に β 相の $d_{200}=1.19\text{nm}$ に由来するアークが確認された (図 3 (a))。145°C に達した時に β 相由来のアークは消失し、 α 相の $d_{200}=1.25\text{nm}$ に由来するアークが観察された (図 3 (b))。その後 160°C に達すると α 相の $d_{200}=1.25\text{nm}$ は消失し、液晶相への転移が確認された (図 3 (c))。一方、降温過程では 160°C から 130°C までは回折は見られなかったが、125°C に到達した際にスポット状の α 相の $hk0$ 反射が出現した (図 3 (d))。以上まとめると、今回の昇温・降温レート (2°C/min) では、室温で準安定相な β 相からスタートした PFO 薄膜は、145°C で安定な α 相へ転移し、160°C で N 相へ転移した。200°C に到達した後に冷却していくと、125°C で再び α 相が出現し、そのまま α 相を維持しながら室温に戻ることがわかった。今回の結果は、PFO 粉末の DSC の結果 (吸熱・発熱ピーク温度) とも完全に一致していた。

今後の課題：

今回は昇温過程における相転移挙動をその場観察することに成功したので、今後は等温測定をその場観察することで活性化エネルギーの算出や相転移メカニズムを解明していきたい。

参考文献：

- [1] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su, and S. A. Chen, *Macromolecules* **38** 379 (2005).
- [2] K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L247 (2006).
- [3] M. Misaki, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki, K. Yase, S. Nagamatsu, and Y. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* **93** 023304 (2008).
- [4] 小金澤他、2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会 講演番号 9a-ZA-3
- [5] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules* **37** 6926 (2004).
- [6] T. Kawamura et. al., *Thin Solid Films*, accepted.