

π 共役高分子材料の薄膜中における相分離構造および配向状態の解析 Analysis of the Phase Separated Structure and Crystalline Orientation in the π -conjugated Polymer Film

東原 知哉^a, 小金澤 智之^b, 福田 斉二郎^a, 後藤 栄祐^a,
宮根 聡^a, 一色 優孝^a

Tomoya Higashihara^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Seiji Fukuta^a, Eisuke Goto^a,
Satoshi Miyane^a, Yuukou Isshiki^a

^a山形大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aYamagata University, ^bJASRI

本研究では、互いに異なる 3 種の腕セグメントを有する、構造の明確なスターポリマーに関して、相分離構造の分子量依存性を解析した。その結果、ポリ(2-ビニルピリジン)セグメントの分子量が他のセグメントに比べて同程度以上になると、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)のナノフィブリルが発達し、面内に周期性をもった相分離構造が発現することを見出した。

キーワード： スターポリマー、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、ポリスチレン、
ポリ(2-ビニルピリジン)、GISAXS

背景と研究目的：

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)は、溶剤に対する高溶解性と薄膜における高結晶性を兼ね備えた π 共役系ポリマーであり、その優れた光電子特性ゆえに様々な有機エレクトロニクスへ応用されている。また、機能性半導体ポリマーとしては精密重合法が確立されている唯一の例であり、電子デバイスにナノメートルオーダーの周期構造を導入するのに欠かせない材料となっている。

一方、スターポリマーとは 3 本以上の腕セグメントを有する分岐ポリマーのことを指す。複数の腕成分からなるミクトアーム型スターポリマーは特異的な相分離構造を示すことから注目を集め、これまで様々な種類のミクトアーム型スターポリマーが合成されてきた。しかし、精密重合法が確立されていながら P3HT を腕成分とするミクトアーム型スターポリマーは、ほとんど報告されていない[1]。特に腕成分が互いに異なる ABC 型スターポリマーに関しては、合成の困難さゆえに報告例は皆無であり、どのような相分離構造が形成されるのかは全くの未確認であった。

そこで本研究では、当研究室が初めて合成に成功した、P3HT を腕成分とする ABC 型スターポリマーに関して斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)を行い、相分離構造を明らかにすることを目的とした。

実験：

BL46XU のアンジュレータからの白色 X 線を Si(111)を分光結晶とする 2 結晶分光器で単色化した(X 線エネルギー：10.314 keV)。2 結晶分光器からの X 線を 2 組の Rh コートされたミラーで全反射させることで高調波除去及び横集光を行った。実験ハッチに導入された X 線を 4 象限スリットで 0.1 mm×0.1 mm 程度に整形し、その X 線強度をイオンチャンバーでカウントした。試料直前にはコリメータ(ϕ 1 mm 程度)を設置し、寄生散乱をカットした。薄膜試料は HUBER 社多軸回折計上に設置し、X 線に対する試料アライメントや入射角を設定した。入射角は基板であるシリコンの全反射臨界角($\theta_c = 0.173^\circ$)よりわずかに低角側の 0.15° とした。試料周りは表面に吸着する水の影響やビーム照射による半導体の酸化を制限するため、ポリイミドドームを用いてヘリウムガス雰囲気下にした。小角領域 $0.1^\circ < 2\theta < 1^\circ$ の測定のため、試料から 3022 mm の位置に小角散乱検出器として PILATUS2M を設置した。カメラ長はビームライン保有のコラーゲン試料から算出した。試料と検出器の間には真空パスとダイレクトビームストッパーを設置した。また、ホットステージ(アントンパール社、DHS1100)により試料を所定の温度に昇温し、測定を行った。GISAXS 測定の露光時間は 10 秒に設定した。昇温実験は $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温レートで目的の温度に到達してから、

X線を用いた再試料アライメントの実施後に GISAXS 測定を行った。

試料には P3HT, ポリスチレン(PS), ポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)を腕セグメントとする ABC 型スターポリマー Star1-Star3 の薄膜を用いた。各試料の数平均分子量を表 1 に示した。基板にはシリコンウェハーを用い、基板サイズは 15 mm×15 mm とした。有機薄膜の製膜にはドロップキャスト法を採用し、膜厚は 1 μm 程度とした。

表 1. 試料の全数平均分子量と各腕セグメントの数平均分子量

Samples	total M_n [kDa] ^a	D^b	M_n (P3HT) [kDa] ^a	M_n (PS) [kDa] ^a	M_n (P2VP) [kDa] ^a
Star 1	24.9	1.02	7.44	10.6	5.12
Star 2	31.8	1.04	7.44	13.5	10.0
Star 3	36.9	1.04	7.44	12.9	18.8

^a Determined by SEC-RALLS, ^b determined by SEC using a PS calibration curve.

結果および考察：

図 1 に二次元 GISAXS 像を示した。また、図 2 に基板に対して垂直な方向(面外)と平行な方向(面内)の強度プロファイルを示した。Star 1 は面外方向において 0.370 nm^{-1} ($d = 16.4 \text{ nm}$)に散乱ピークの肩を示すのみで、目立った散乱ピークを示さなかった。これは P2VP セグメントの分子量が小さく、相分離構造が安定でないためと考えられた。一方、P2VP セグメントが P3HT や PS セグメントと同等以上の分子量を有する Star 2、Star 3 では、室温において面内方向にスポット状の散乱パターン(Star 2: $q_y = 0.258 \text{ nm}^{-1}$, $d = 23.5 \text{ nm}$, Star 3: $q_y = 0.209 \text{ nm}^{-1}$, $d = 29.0 \text{ nm}$)が観測された。P3HT が PS、P2VP より高い電子密度を持つこと、および P2VP セグメントの分子量が大きくなるにつれて d -スペーシングが大きくなっていることから、この散乱パターンは P3HT ナノフィブリル間の距離に帰属されると考えられ、図 3 に示すような相分離構造モデルが想定された。昇温試験によりこの相分離構造は PS、P2VP の融点以上(< 120°C)まで保たれるが、150°C 付近より崩れ始め、P3HT の融点付近(200°C)で等方的になることが明らかになった。その過程において面外方向にもスポット状の散乱パターンが現れることから、PS、P2VP 相が液状化した後、P3HT 相の再配向が行われ、面外方向にも周期性が現れると考えられた。

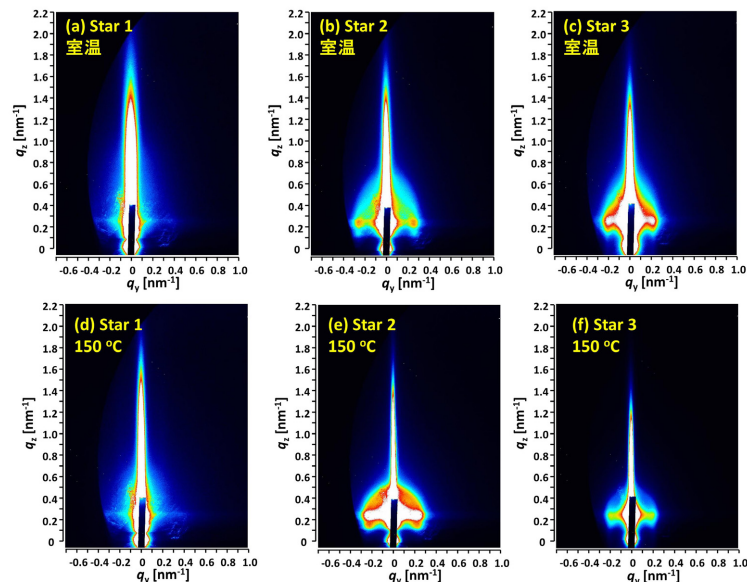


図 1. ABC スターポリマーの GISAXS 像

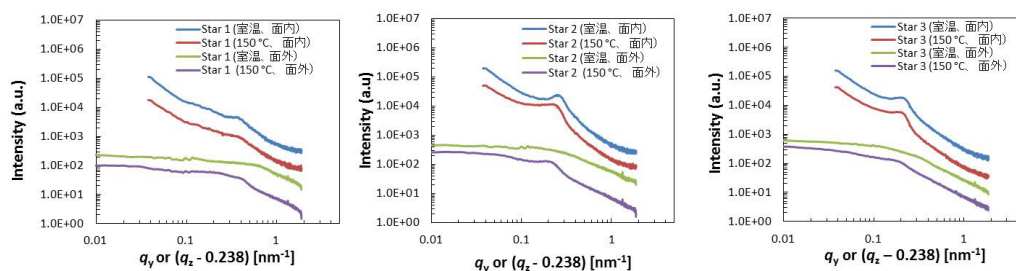


図 2. ABC スターポリマーの一次元 GISAXS プロファイル

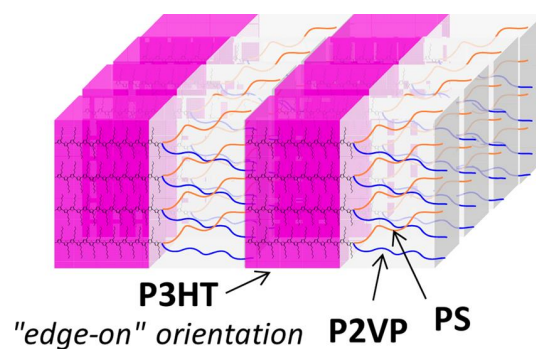


図 3. 想定される ABC スターポリマーの相分離構造

一方、PS 相と P2VP 相の間の相分離構造に対応する散乱は観測されなかった。ここで、斜入射広角 X 線散乱測定(GIWAXS)により、P3HT セグメントは直鎖状 P3HT と同様の配向性および π - π スタック間距離を有することが明らかになっている[2]。このことから、現段階では高融点の P3HT セグメントが優先的に凝集した結果、PS 相と P2VP 相の占有空間が制限されて強制相溶化が起こっているのではないかと考えている。更なる解析により PS 相と P2VP 相間の相分離構造が明らかになるものと考えられる。

参考文献：

- [1] Park, J., Moon, H. C., Kim, J. K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **51**, 2225–2232 (2013).
 [2] T. Higashihara et al., *Macromolecules*, **48**, 245–255 (2015).