

シロキサン含有ポリチオフェンを有する全共役ブロック共重合体の 膜構造解析

Morphological Analysis of Block Copolythiophene Containing Siloxane Group

東原 知哉^a, 福田 齊二郎^a, 小金澤 智之^b,
宮根 聡^a, 落合 優登^a, 山下 豪^a
Tomoya Higashihara^a, Seiji Fukuta^a, Tomoyuki Koganezawa^b,
Satoshi Miyane^a, Yuto Ochiai^a, Go Yamashita^a

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

2種の異なる半導体相からなるマイクロ相分離構造の発現を目的として、シロキサン含有ポリ(3-アルキルチオフェン)とポリ(3-ヘキシルチオフェン)からなる全共役ブロック共重合体の薄膜構造を解析した。斜入射 X 線散乱測定により、20–30 nm 周期の垂直ラメラ状相分離構造が確認され、かつ各相がポリ(3-ヘキシルチオフェン)単体と同等な結晶構造(π - π スタッキング間距離 = 0.38–0.39 nm)を有することが明らかになった。

キーワード： 半導体高分子、マイクロ相分離、ブロック共重合体、GIXS、シロキサン

背景と研究目的：

有機半導体は高い成型加工性とアモルファスシリコンに匹敵する電荷移動度を兼ね備えることから、次世代の半導体デバイスを担う基幹材料として注目されている。有機半導体材料には低分子半導体材料と高分子半導体材料とがあり、いずれも「軽量」、「塗布製膜可能」、「機械的に柔軟」という有機材料固有の性質を示すが、特に高分子半導体材料はブロック共重合体を用いることでマイクロ相分離構造を形成することができる。すなわち互いに性質の異なる半導体相を、絶縁することなく、ナノスケールで周期的に配置可能であるという大きな利点を有する[1][2][3]。無機半導体においては2種の半導体を接合させるには界面で結晶格子を合わせる必要があり、そのために高度な結晶成長技術が必要とされてきた。一方、高分子半導体の場合、2種の半導体相が化学結合により接合されているため、異なる結晶格子をもつ半導体相間であっても電荷移動できる。したがって、特殊な素子作成方法を用いることなく、半導体内にナノスケールの周期構造を簡便に作りこむことが可能である。

高分子半導体を用いたデバイスとして、有機薄膜太陽電池が挙げられる。有機薄膜太陽電池には p 型 π 共役系高分子と n 型フラレン誘導体(PCBM)の混合膜が用いられており、各相のドメインサイズや連続性、および p/n 接合の界面積が太陽電池性能に大きく影響する。そのため、ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は太陽電池性能の向上に有用な手法といえる。例えば、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)とトリエチレングリコール基(TEG)を側鎖に有するポリチオフェン(P3TEGT)とから成る P3HT-*b*-P3TEGT は、幅 12–14 nm 程度の垂直ラメラからなる理想的相分離構造を示す[4]。そして TEG 修飾フラレン誘導体と混合すると、選択的に P3TEGT 相と相溶して、P3HT 相と PCBM 相の p/n 周期構造が形成された。しかしながら得られた変換効率は著しく低いものであった。

今回は別種の非 P3HT セグメントとして、トリシロキサン基を側鎖に有するポリチオフェンを用いた。また、直鎖状トリシロキサン基を用いた P3SiHT と分岐状トリシロキサン基を用いた P3BSiHT、およびそのブロック共重合体を合成し、薄膜状態における相分離構造を評価した(図 1)。相分離構造の評価には斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)を用いた。また結晶構造の評価には斜入射広角 X 線散乱測定(GIWAXS)を用いた。

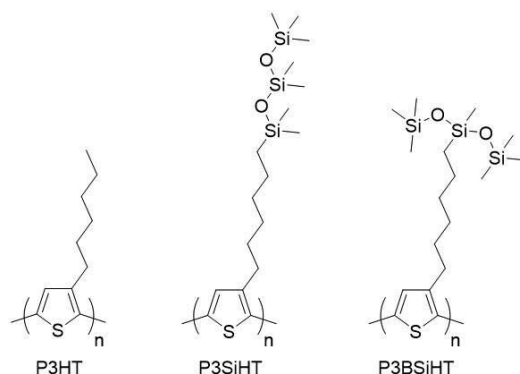


図 1. P3HT、P3SiHT、および P3BSiHT の化学構造式

実験：

GISAXS: 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 (内径 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 s に設定した。昇温実験は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 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。

GIWAXS: BL46XU において測定を行った。入射 X 線エネルギーは 12.4 keV とし、入射角は 0.12° とした。試料からの散乱・回折 X 線は多軸回折装置の受光側に設置した (カメラ長 174 mm) PILATUS 300K で検出した。露光時間は 1 s とした。

試料には表 1 に示す P1-P6 を用いた。いずれも熊田触媒移動型重縮合法を用いて、モノマーを逐次的に添加することで合成した [5]。P1-P6 のクロロベンゼン溶液 (20 mg/mL) を調整し、それをシリコンウエハー上に滴下、乾燥させることで薄膜試料を作製した。

表 1. 各ブロック共重合体の構造および分子量

試料	構造	重量比	数平均分子量	分散度
P1	P3HT- <i>b</i> -P3SiHT	73:27	26,500	1.11
P2	P3HT- <i>b</i> -P3SiHT	56:44	34,700	1.17
P3	P3HT- <i>b</i> -P3SiHT	48:52	40,800	1.25
P4	P3HT- <i>b</i> -P3BSiHT	48:52	28,000	1.24
P5	P3HT- <i>b</i> -P3BSiHT	31:69	19,000	1.20
P6	P3HT- <i>b</i> -P3SiHT- <i>b</i> -P3HT	27:46:27	20,000	1.19

結果および考察：

GISAXS 測定の結果、面内方向のみに散乱が見られ、面外方向には見られなかった。これは面内方向のみに周期性を持つ垂直ラメラ上の相分離構造を示している。図 2a に面内方向の一次元 GISAXS プロファイルを示した。P1-P3 (P3HT-*b*-P3SiHT) に関してはブロードなピークが観察され、明確な相分離が起こっていないことが示唆された。一方で P4 と P5 (P3HT-*b*-P3BSiHT) に関しては、それぞれ 29 nm、21 nm の周期長に対応するピークが観測されており相分離構造の形成が示された。特に P3BSiHT の重量比が大きな P5 では、他に比べて鋭いピークが見られており、相分離の秩序性が高いことがわかった。よって、同じ組成の側鎖であっても直鎖型から分岐型へ構造を変化さ

せることで、相分離を促進できることが明らかとなった。また直鎖状トリシロキサン基を用いた P6(P3HT-*b*-P3SiHT-*b*-P3HT)においても、周期長 18 nm の相分離構造に由来する明確な散乱ピークが観測された。よって、トリブロック化によっても相分離を促進し得ることが示唆された。

続いて、GIWAXS 測定を行った。その結果、エッジオン配向した直方晶に帰属される散乱パターンが得られた。これは P3HT 単体の示す結晶構造と同じものである。図 2b に面内方向の一次元 GIWAXS プロファイルを示す。低 q 領域に注目すると、P3HT の(100)反射に由来するピーク(3.7 nm^{-1})の低 q 側に散乱ピークが見られた。この周期長は 2.3–2.6 nm であり、P3HT のラメラ間隔 1.7 nm よりも広いことから、P3SiHT および P3BSiHT の(100)反射に由来していると考えられる。高 q 側においても同様に、P3HT の(010)反射に由来するピーク($16.4\text{--}16.6 \text{ nm}^{-1}$)以外にいくつかのピークが見られており、P3SiHT および P3BSiHT の(010)反射に由来していると考えられた。したがって P3SiHT および P3BSiHT は結晶性高分子であり、P5–P6 では結晶相間の相分離が形成されたことが明らかになった。通常、相分離は結晶化を阻害するため、一方の相の結晶性の低下が起こる。しかしながら、今回の P5–P6 においては明確な(010)ピークが見られ、その周期長も 0.38–0.39 nm と P3HT 単体のそれとほぼ変わらないことから、 π - π スタッキング方向の高い秩序性が維持されていることが示された。これにより、マイクロ相分離構造を有しながらも高い電荷移動度が期待され、太陽電池素子の効率化が期待された。

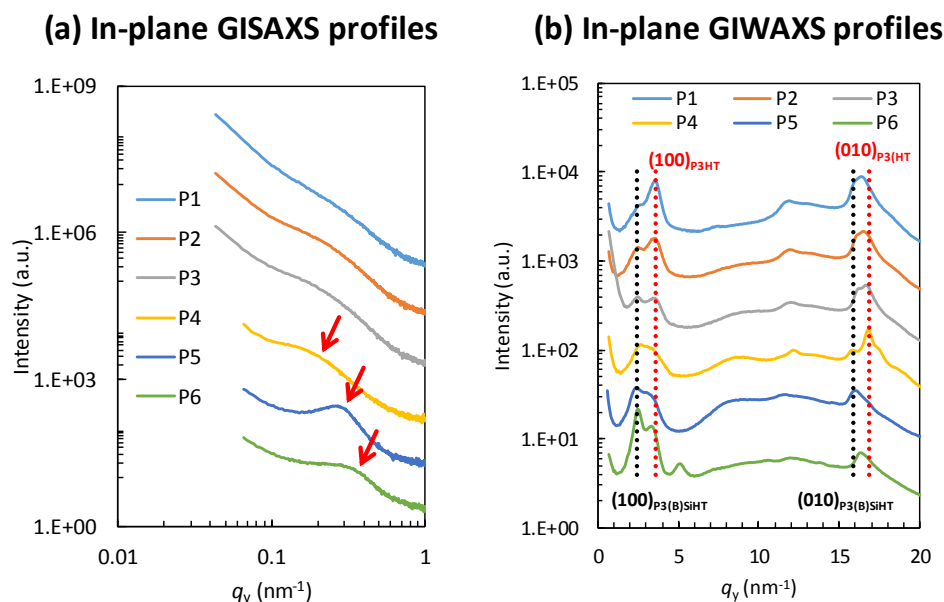


図 2. P1–P6 薄膜面内の(a)GISAXS プロファイルと(b)GIWAXS プロファイル

参考文献：

- [1] T. Highashihara, M. Ueda, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **70**, 1030–1040 (2012).
- [2] G. Hadziioannou, *MRS Bulletin*, **27**, 456–460 (2002).
- [3] M. He, F. Qiu, Z. Lin, *J. Mater. Chem.* **21**, 17039–17048 (2011).
- [4] T. Higashiharaa, K. Ohshimizua, Y. Ryo, *Polymer*, **52**, 3687–3695 (2011).
- [5] S. Miyane, H. Mori, T. Higashihara, *Microsyst. Technol.* **21**, on-line (2015).