

## GIXD による導電性高分子の結晶構造解析

### Study of the Degree of Crystallinity of the Electro-Conductive Polymer by Grazing-Incidence X-ray Diffraction

酒井 隆宏, 蜂谷 有希子, 橋本 千恵, 山崎 明  
Takahiro Sakai, Yukiko Hachiya, Chie Hashimoto, Akira Yamazaki

三菱レイヨン(株)  
Mitsubishi Rayon. Co. Ltd.

水溶性でかつドーピング剤を必要としない自己ドーブ型の導電性高分子材料について、微小角入射 X 線回折(GIXD)を用いて、結晶性の評価を行った。この結果、薄膜の導電性と GIXD で測定する結晶性との間に、何らかの相関があることが明らかとなった。

キーワード： 導電性高分子、GIXD、結晶性

#### 背景と研究目的：

導電性高分子材料は、単純な電線といった配線用途から、静電気による弊害を防止するための帯電防止用途、液晶ディスプレイやタッチパネルのための回路用途、太陽電池やリチウムイオン電池のための機能材料用途、コンデンサーの固体電解質材料としての用途等と、実に広く様々な用途に使用されている。現在使用されている導電性高分子材料としては大きく分けてポリチオフェン系・ポリピロール系・ポリアニリン系がある。これらの材料は基本的に溶媒に不溶であるために加工性に課題がある。そのため溶媒に分散させたり、有機溶剤に溶解させて加工性を持たせている材料がほとんどである。また導電性を発現させるためにはドーピングが必須であり、何らかの形でドーピング剤を添加している材料が多い。そのため、条件によってはドーピング剤が偏在することにより導電性が不安定化するなどの課題がある。

我々は、独自の技術により水溶性でかつドーピング剤を必要としない自己ドーブ型の導電性高分子材料を開発した。この材料は水に完全に溶解するため加工性に優れ、ドーピング剤を必要としないため、安定した導電性を発現する。

一方、最近ではナノメートルオーダーの膜厚の薄膜において導電性材料を使用するニーズが急増してきている。膜厚がナノメートルオーダーとなると、表面近傍での導電性の寄与が無視できなくなる。他方、一般的には結晶化度が高いほど導電性が高くなると考えられている。更に、薄膜、特に薄膜表面近傍はバルクと結晶化度が異なることが知られている。このため、薄膜表面の結晶化度の制御が導電性に優れた材料開発の指針のひとつである。したがって更なる高性能化には、表面近傍での結晶構造を解析して導電性との相関を明らかにする必要がある。そこで、GIXD を用いた導電性高分子材料の表面近傍の結晶構造解析を目的として実験を行った。

#### 実験結果および考察：

導電性高分子は製膜条件を変えることにより、導電性が異なる。そこで、導電性の良い条件 A と悪い条件 B にて製膜した 2 種類の薄膜を用意した。また、導電性高分子はドーピングの状態により、導電性が大きく変化する。そこでドーピングした試料 C とドーピングしていない試料 D を用意した。なお、いずれの材料も厚さ 0.725 mm の 4 分割した Si 基板上に製膜した厚さ約 100 nm の薄膜を試料とした。

GIXD の測定は BL19B2 に設置された多軸回折装置を用いておこなった。X 線のエネルギーは 10 keV とし、試料に入射する X 線の形状は四象限スリットにより縦（試料面法線方向）0.1 mm×横（試料面内方向）6.0 mm に成形した。試料からの散乱（回折）X 線は、受光側コリメーションを開口縦 4.0 mm×横 4.0 mm の 2 基の四象限スリットとその間に設置した発散角 0.2° のソーラスリットで形成して測定した。なお、バックグラウンドを低減するため試料は He 置換したカプトン容器中に格納した。膜表面及び薄膜全体を対象とした GIXD 測定をするために、各試料について

X線反射率測定を行って膜の全反射臨界角を推定した。なお、X線反射率測定は精密に全反射臨界角を推定するために受光側の四象限スリットの縦幅を 0.2 mm とした。

図1にX線反射率測定の例を示す。図1では散乱角（入射角の2倍）に応じて単調増加の傾向にあった検出強度が赤波線で示す 0.30 を境に不連続に低下し、 $0.30^\circ / 2 = 0.15^\circ$  が膜の全反射臨界角と推定できる。なお散乱角  $0.36^\circ$  で観測される検出強度の急変は Si 基板の全反射臨界角に対応するものである。表面敏感の測定はX線反射率測定より推定された全反射臨界角よりも  $0.01^\circ$  浅い角度 ( $0.130^\circ - 0.140^\circ$ ) として行ったため、X線の侵入深さは 10 nm 程度と見積もられた。なお、膜全体の測定は Si 基板の全反射臨界角と膜の全反射臨界角のほぼ中央になる角度 ( $0.160^\circ - 0.165^\circ$ ) を入射角とした。

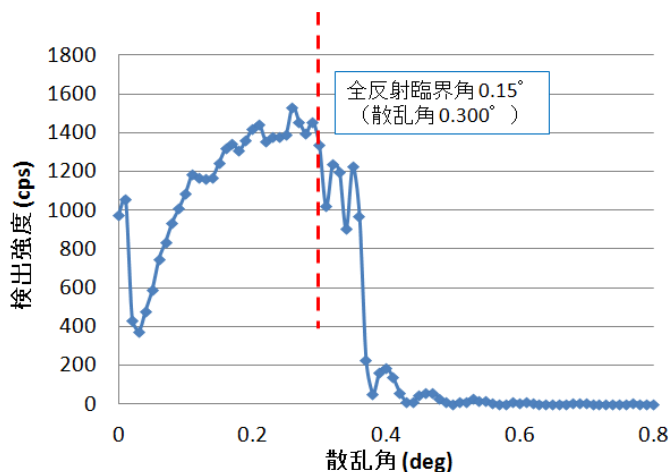


図1. X線反射率測定の例。赤波線が高分子薄膜の全反射臨界角に対応する。

まず始めに、製膜条件を変えたサンプル A と B とで、結晶性を比較測定した。この結果、X線入射角を全反射臨界角以下とした場合に表面近傍での結晶性に違いが見られた（図2）。導電性の良い条件で製膜したサンプル A の方がピーク高さが高く、膜表面近傍の結晶性がより高いと推測できる。なお、膜全体では明瞭な差は観測されなかった。

次にドーピング有のサンプル C と、ドーピングしていないサンプル D との間で表面敏感な条件での GIXD 比較測定を行った。図3に示したように結晶性に由来する散乱ピークが大きく異なることがわかる。ドーピング有のサンプル C では散乱角  $14^\circ$  近傍の鋭いピーク以外にも、散乱角  $7^\circ$  及び  $19^\circ$  付近に比較的強く鋭いピークを持つのに対して、ドーピング無のサンプル D では散乱角  $14^\circ$  付近以外に鋭いピークを持たない。

これらのことから、ドーピング無では結晶性も低くなっていることを示唆している。よって、サンプル D での導電性の低下はドーピングが無いことによるキャリア濃度の低下だけでなく、結晶性の低下にも起因すると推定できる。

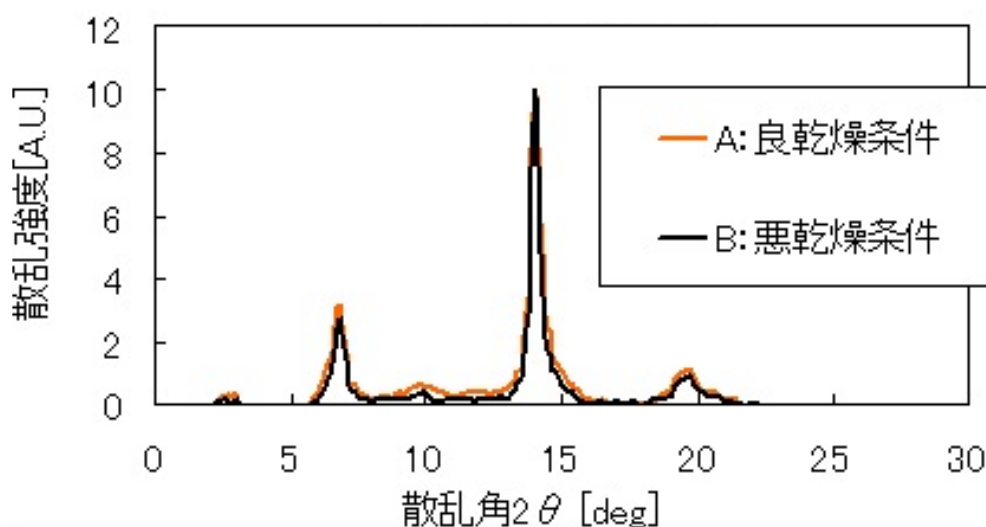


図2. 乾燥条件の異なる各サンプルにおける GIXD 測定結果  
散乱強度はバックグラウンドを除去し、最強ピークで規格化している。試料 A の散乱角  $3^\circ$ 、 $7^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $20^\circ$  付近の強度が試料 B より若干高くなっている。

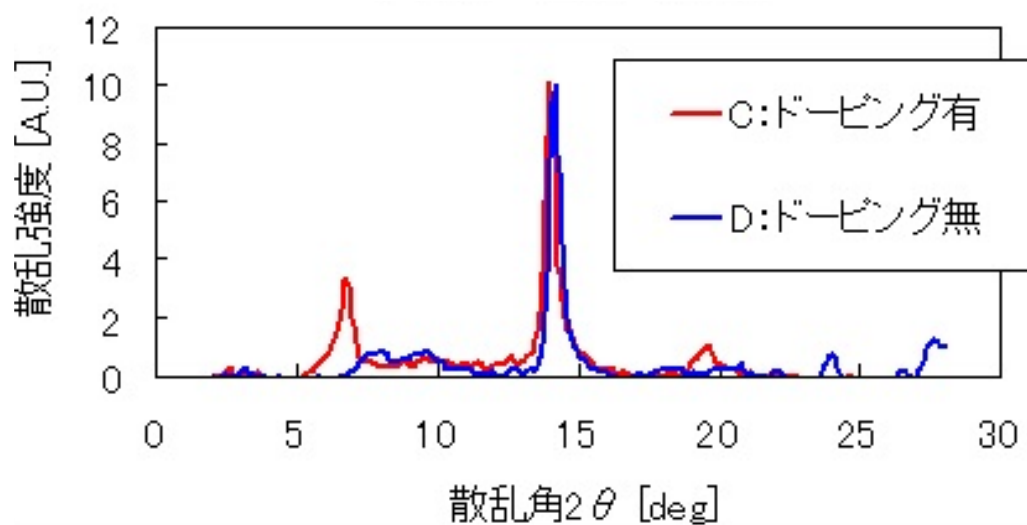


図3. ドーピングの有無の各サンプルにおける GIXD 測定結果  
散乱強度はバックグラウンドを除去し、最強ピークで規格化している

**今後の課題：**

以上の実験により、薄膜の導電性と GIXD で測定する結晶性との間に、何らかの相関があることが明らかとなった。今後はこの相関をより明確とすることを目的とした実験を行っていく予定である。