

イソオクタン中低温における高分子量ポリ(ジアルキルシラン)の 会合挙動

Aggregation Behavior of High Molar Mass Poly(Dialkylsilane) in Isooctane

蒋 昕悦, 寺尾 憲
Xin Yue Jiang, Ken Terao

大阪大学
Osaka University

最近我々は溶液中低温でサーモクロミズムを示すポリ(ジアルキルシラン)について、そのサーモクロミズムが生じる温度付近で、高分子間の相互作用に著しく変化が現れることを見出した。本研究では、一高分子内の相互作用がより重要になる、高分子量のジアルキルポリシランの溶液について極小角 X 線散乱実験を行い、低温で巨大な会合体を形成することを見出した。

キーワード： ポリシラン、溶液、会合体、極小角散乱、低温

背景と研究目的：

主鎖がケイ素のみからなるポリシランは、その主鎖が共役性を持つことから、導電性高分子や半導体高分子として期待されてきている[1]。ポリシラン鎖の溶液中での分子形態や分子間相互作用が応用の際に重要な薄膜等の物性にも、薄膜が溶液から調製されることを考えると重要な影響を与えることが予想される。側鎖に長鎖アルキル基を持つポリ(ジアルキルシラン)は、側鎖長の増加に伴い、様々な溶剤に高い溶解性を示す。その主鎖のコンホメーションは側鎖の構造に基づく内部回転制限に強く影響され、側鎖によってその剛直性が 1 桁以上変化する事[2]、主鎖の共役長がコンホメーション(剛直性)と強い相関があり、剛直性が高くなるのに伴い、主鎖由来の UV 吸収が著しくシャープになることが知られている[3]。また、ある種のポリ(ジアルキルシラン)は -50°C 以下の低温領域において UV 吸収が不連続に変化することが知られている[4]。この変化は同時に主鎖の内部回転角に変化があったことを意味するので、分子の形態や分子間相互作用にも当然影響があるはずと考えられたが、このような低温で溶液中の分子形態を観測するのは一般に困難であるため、これまで研究されていない。

溶液中における高分子の分子形状を決定するために放射光の小角 X 線散乱法は重要な役割を果たす[5]。最近我々は、SPRING-8 の BL40B2 のクライオジェット及び低温測定用セルホルダ(図 1)を設置することにより、室温付近と同程度の精度、時間効率で、 -100°C 程度までの低温領域での SAXS 測定を行うことができることを見出した[6]。分子量の低いポリ(ジアルキルシラン)についても研究を行い、主鎖のコンホメーション変化に伴い、分子形態には顕著な変化は見られなかったが、高温側での高分子間相互作用が斥力的であったのに対し、転移点付近で急激に引力的になることがわかった。本研究ではこの相互作用の変化が分子形態にも強い影響を与えることが予想される高分子量ポリシランの形態変化や分散状態について知るため、分子量 20 万及び 120 万のジアルキルポリシランについて広い温度範囲で極小角 X 線散乱測定を行った。



図 1. BL19B2 に設置した低温測定用キャピラリーセル。画面右の最終スリットより X 線が照射される。

実験：

重量平均モル質量 21 万と 120 万のポリ(*n*-ヘキシル-*n*-プロピルシラン)のイソオクタン溶液について BL19B2 にて極小角 X 線散乱測定を行った。入射 X 線は、エネルギーをモノクロメータで 18 keV に単色化し、ビーム形状をモノクロメータの上流のスリット(開口 $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$)によって成形して用いた。モノクロメータから試料までの間には上流からのバックグラウンド散乱抑制用のガードスリットとして 3 台のスリット(モノクロメータから下流に約 4 m(光学ハッチ内)：開口 $0.25 \times 0.25 \text{ mm}^2$ 、約 9 m(第 1 実験ハッチ内)：開口 $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ 、約 30 m(第 2 実験ハッチ)：開口 $1.2 \times 1.2 \text{ mm}^2$ を、さらに試料直前に $0.8 \text{ mm}\phi$ のアパーチャを設置した。ビームサイズは検出器位置で約 $0.7 \text{ mm}\phi$ であった。ダイレクトビームストッパーは $3 \text{ mm}\phi$ のカップ状のものを検出器の上流側約 5 m の位置(第 3 ハッチ内最上流側)に設置した。上流から試料までの X 線入射経路、試料から検出器までの透過 X 線と散乱 X 線の経路には真空パスを設置した。検出器には 2 次元ピクセル検出器 PILATUS2M(検出面サイズ $253.7 \times 288.8 \text{ mm}^2$ 、ピクセルサイズ $172 \times 172 \mu\text{m}^2$)を使用した。ビーム中心はダイレクトビームの位置から、カメラ長はコラーゲン試料の反射から 41.69 m と決定した。直径 2 mm キャピラリーセルに溶媒及び溶液(濃度 0.4–1%)を詰め、図 1 に示すようにアパーチャ(写真右側)の横に設置し、それぞれに対し X 線を 20 分照射して測定を行った。なお、温度調整には Oxford Instruments 社の Cryojet を用いた。定温の N_2 ガス吐出口からキャピラリー中心までの距離を約 4 mm とし、写真の二重管の中央部から吐出される Sample Flow の流速を 8000 mL min^{-1} 、結露防止のための Shield Flow の流速を 6000 mL min^{-1} に設定した。得られた二次元データを一次元化してそれぞれの散乱ベクトルの絶対値 q に対する散乱強度 $I(q)$ を決めた。高分子成分からの過剰散乱強度 $\Delta I(q)$ を決定するため、溶液の散乱強度と同じキャピラリーセルを用いて測定した溶媒の散乱強度を差し引いた。

結果および考察：

図 2 に分子量 120 万のポリ(*n*-ヘキシル-*n*-プロピルシラン)のイソオクタン中における $\Delta I(q)$ 対 q のプロットを示す。このポリシランが完全溶解している常温付近での散乱強度は溶媒のそれとほとんど変わらず、すべての角度領域で $\Delta I(q)$ が 0 に近い。濃度から考えて低角側で溶媒の 10 倍以上の散乱強度が得られるべき濃度であったため、検出器で観測された散乱強度には試料や溶媒由来のものはほとんど含まれておらず、空気から散乱等であったことが推察される。これに対し、温度の低下に伴い、コンホメーション転移温度以下の -70°C 以下では低角側に有意な散乱が観測された(図 2)。ギニエプロットを用いた解析より回転半径で約 240–260 nm の凝集体の形成が確認された。分子量 21 万の試料についても同様の結果が得られた。この試料の会合体のサイズは分子量 120 万のものよりもむしろ大きく、温度により約 290–360 nm と見積もられた。低分子量試料では温度の低下に伴い、分子間の相互作用が引力的になることは A_2 から見積もられていたが、それに伴う会合体の形成は確認できていなかったが、今回高分子量試料を用いた極小角 X 線散乱測定を行うことにより、引力的相互作用により会合体が形成することを明確にすることができた。

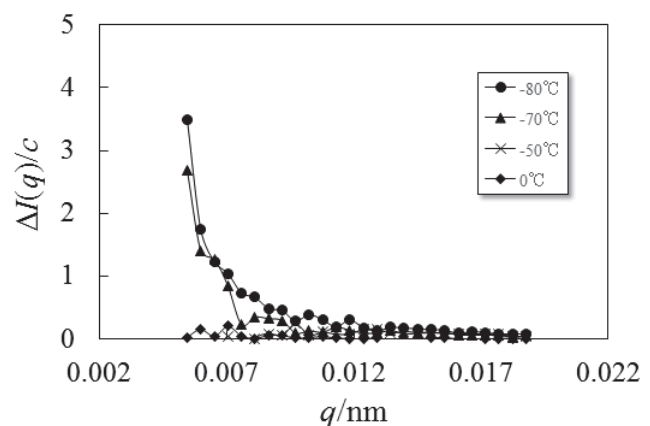


図 2. 分子量 120 万の試料の $\Delta I(q)$ 対 q のプロット

参考文献：

- [1] M. Fujiki et al., *Polym. J.* **35**, 297-344, (2003).
- [2] K. Terao et al., *Macromolecules*. **34**, 2682-2685, (2001).
- [3] T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, M. Fujiki, *Polymer*, **44**, 5477-5495, (2003).
- [4] W. J. Chung et al., *Macromolecules*, **44**, 6568-6573, (2011).
- [5] 寺尾憲, SPring-8 利用者情報, **15**, 247-251, (2010).
- [6] K. Terao, N. Morihana, H. Ichikawa, *Polym. J.*, **46**, 155-159, (2014).

硬 X 線光電子分光による駆動中の有機デバイス素子の解析 HAXPES Analysis on Organic Electronics Devices Under Operation

岡本 薫, 阿部 芳巳, 武田 一樹, 岡部 崇志
Kaoru Okamoto, Yoshimi Abe, Kazuki Takeda, Takashi Okabe

(株)三菱化学科学技術研究センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Research Center, Inc.

駆動中の有機デバイス素子の硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。電圧印可に伴って光電子ピークがシフトすることを確認した。水や酸素を遮断しての効率的な試料導入という点では改善が必要ではあるものの、駆動中の素子を分析するためのユニークな手法として期待される。現在詳細な解析を行っている。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、有機デバイス、太陽電池、有機 EL

背景と研究目的：

ディスプレイや照明、太陽電池などのエレクトロニクス製品に有機材料を用いたデバイスが盛んに開発されている。有機エレクトロニクスデバイスの特長としては、軽くてフレキシブルなため製品の幅が広がり、新たな市場が期待できること、穏和な条件で生産できるため低エネルギー・低コスト化が望めること、希少資源への依存度が低いことが挙げられる。一方で、効率や寿命の面では先行する無機デバイスに未だ及ばない部分もあり、新規材料の開発が急務である。三菱化学(株)と(株)三菱化学科学技術研究センターは、有機デバイスとして特に塗布型の有機太陽電池と有機 EL 照明の開発に注力し、上市に向けて鋭意検討を行っている。

有機太陽電池と有機 EL 照明の両方に共通した喫緊の課題の一つが、寿命と効率のさらなる向上である。長寿命・高効率を両立したデバイスを得るには、寿命・効率を低下させる原因の特定が重要である。しかし、これらの有機デバイスは多層構造になっているため、化学状態の変化を分析するのは容易ではない。素子を駆動劣化させてから XPS などの表面分析を行うには、任意の場所で素子を剥離する必要があるが、実際に剥離できる面は限定される上、表面汚染や剥離による変化が発生する恐れがあり、新しい技術の開拓が必要である。

我々は 2012B 期に NIMS ナノテクノロジープラットフォーム課題(2012B4913)にて硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を有機デバイス素子に適用し、素子の上部電極を剥離せずに内部層の分析をすることができた。本課題ではさらに一歩進み、有機デバイス素子を駆動させた状態での HAXPES 測定を試みた。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU にて、7939.1 eV の入射 X 線を用いて実施した。エネルギー較正は Au 4f_{7/2} ピーク位置を 84.1 eV として行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV とした。

試料としては、実際の製品を模した以下のような構造の有機系太陽電池および有機 EL 素子を用いた。()内の数値は膜厚(単位 nm)を示す。

有機太陽電池：PEN 基板/IMI 透明電極/ZnO/P3HT:C₆₀(ind)₂(200)/PEDOT-PSS(30)/Ag(10)

有機 EL：ITO/PPD/Alq₃(20)/LiF(0.5)/Al(10)

各種試験前後の素子をグローブボックス中で開封し、およそ 8×8 mm² 程度のサイズに切り出したのち、金線、銀ペースト、導電性テープを用いて電圧印加ホルダーに配線した。素子を装置に導入し、電圧印加の有無と検出角を変更して HAXPES 測定を行った。

なお、試料の装置導入に際しては、素子が大気と接する時間が極力短くなるよう、測定チャンパー周辺を窒素置換したが、その際に細かい金線が周辺に接触して短絡したり断線したりすることがあり、実際に電圧印加できた試料は全体の 7 割程度だった。有機デバイス素子は一般に水や大気の影響を受けやすいため、試料導入方法は今後改善する必要がある。

結果および考察：

図1に電圧印加の有無による有機EL素子のN1s HAXPES スペクトル変化を示す。検出角(TOA)は80°(下段)と30°(上段)とした。また、印加電圧は発光が目で確認できる6Vとした。(実際はITO側を0VとしてAl電極側に-6Vを印加した。)

非発光時(0V)では、幅の広い1本のピークのみ観測されたのに対し、発光時(6V)ではピークがシフトするとともに2本に分裂した。検出角依存性から、低エネルギー側(395 eV 付近)のピークはAlq₃、高エネルギー側(399 eV 付近)のピークはPPDに由来するものと考えられる。つまり、本測定では素子への電圧印加が正常に行われ、電圧印加に伴う変化が観測できていることがわかった。現在、他の素子も含めて詳細の解析を行っている。

HAXPESの適用により、駆動状態の有機デバイス素子の分析が可能になり、従来は得られなかった新しい知見が得られることが期待される。今後はさらに製品に近い系について解析を進めていく予定である。

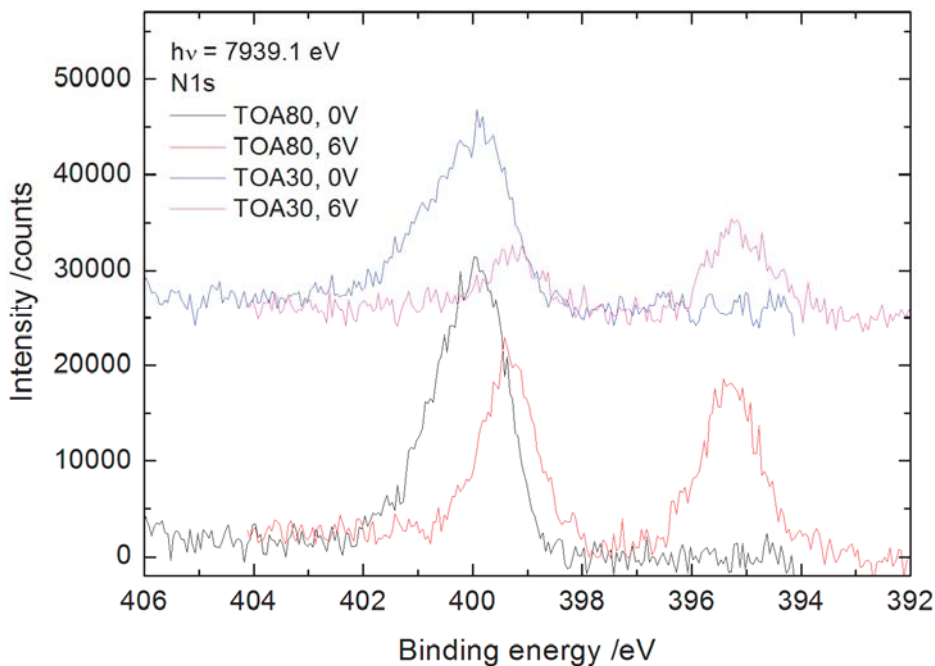


図1. 有機EL素子のN1s HAXPES スペクトル