

レジオブロックポリチオフェン薄膜に関するモルフォロジー解析 Morphological Analysis on Regioblock Polythiophene Thin Film

東原 知哉^a, 後藤 栄祐^a, 小金澤 智之^b, 福田 齊二郎^a,
山下 豪^a, 庄司 俊^a, 佐藤 宇覧^a, 高木 直人^a
Tomoya Higashihara^a, Eisuke Goto^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Seijiro Fukuta^a,
Go Yamashita^a, Yamato Shoji^a, Uran Sato^a, Naoto Takagi^a

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

主鎖の結合様式が異なる二種類のポリチオフェンをセグメントとするジブロックポリマーに関して、薄膜状態の結晶構造およびマイクロ相分離構造を評価した。各セグメントは同組成にもかかわらず、単一膜中で結晶相とその他非晶相間でのマイクロ相分離構造の形成が確認された。これにより、全共役系半導体高分子を用いたハード-ソフト-ハード型ブロックポリマーへの指針が示された。

キーワード： 有機半導体薄膜、ポリチオフェン、GIWAXS、GISAXS

背景と研究目的：

溶液プロセスを用いた簡便な素子作成を可能にする半導体高分子は、次世代エレクトロニクスの基幹材料として注目されている。特に近年では、人工皮膚や生体センサーなど、人体に直接設置して機能するストレッチャブル素子への応用が期待され、本質的に伸縮可能な半導体材料の開発が進められている[1]。高分子特有のエントロピー弾性を活用することで、無機半導体や有機低分子半導体では実現不可能な、半導体性と伸縮性との両立を成し得ると期待される。

本研究では、熱可塑性エラストマーへの発展を念頭に、半導体高分子を含むブロックポリマーを開発している。ここでは一般に剛直とされる全共役型半導体高分子に関して、主鎖の結合様式を変化させることで剛直性を制御し、半導体高分子のみからなるハード/ソフトブロックポリマーの開発を目指している。本課題では、head-to-tail (HT) 結合様式のみからなるポリ(3-ヘキシルチオフェン)HT-P3HT と、head-to-head (HH) および tail-to-tail (TT) 結合様式の交互共重合ポリ(3-ヘキシルチオフェン)HHTT-P3HT とのブロックポリマーを研究対象とした(図1)。HT-P3HT は主鎖の平面性が高く、高融点を有する結晶性高分子である。一方 HHTT-P3HT は、側鎖の立体障害のために主鎖がねじれており、全共役高分子でありながら室温で流動性を示す[2]。組成の異なる3種のブロックポリマー薄膜に関して斜入射小角 X 線散乱測定 GISAXS、および斜入射広角 X 線散乱測定 GIWAXS を行い、結晶構造およびマイクロ相分離の有無を調査した。

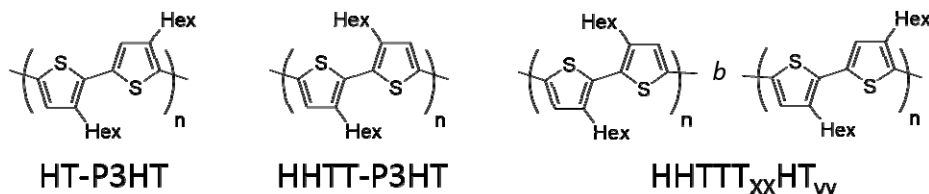


図1. HT-P3HT、HHTT-P3HT およびそれらのブロックポリマーHHTTT_{xx}HT_{yy}の化学構造式。
ここで XX, YY はそれぞれ各ブロックの重量比である。

実験：

表1に示す5種の高分子に関して、20 mg/mL クロロベンゼン溶液を調整した。それらを500 rpm、60 s の条件で Si ウエハ上にスピコートし、150 °C で1時間熱アニールした。ここで HHTT_{xx}HT_{yy} における XX, YY はそれぞれ各ブロックの重量比である。

表 1. 測定に用いた 5 種類の高分子に関する分子量および分子量分散

試料名	数平均分子量	重量平均分子量	分子量分散
HT-P3HT	20,000	26,400	1.32
HHTT ₂₅ HT ₇₅	21,500	23,700	1.10
HHTT ₄₂ HT ₅₈	24,200	27,100	1.12
HHTT ₆₉ HT ₃₁	25,600	30,500	1.19
HHTT-P3HT	11,400	14,500	1.27

GISAXS、GIWAXS は BL46XU にて測定した。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 線エネルギーは 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 $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ 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 ($\phi 1 \text{ mm}$ 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面角 ($\theta_c = 0.173^\circ$) よりわずかに低角側の 0.12° とした。小角領域 $0.1^\circ < 2\theta < 1^\circ$ の測定のため、試料から 2966 mm の位置に小角散乱検出器として PILATUS 2M を設置した。一方、広角領域 $1^\circ < 2\theta < 22^\circ$ の測定においては、試料から 174 mm の位置に広角散乱検出器として PILATUS 300K を設置した。いずれの測定においても、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。測定は大気下、室温で行い、露光時間は GISAXS で 10 s、GIWAXS で 1 s とした。

結果および考察：

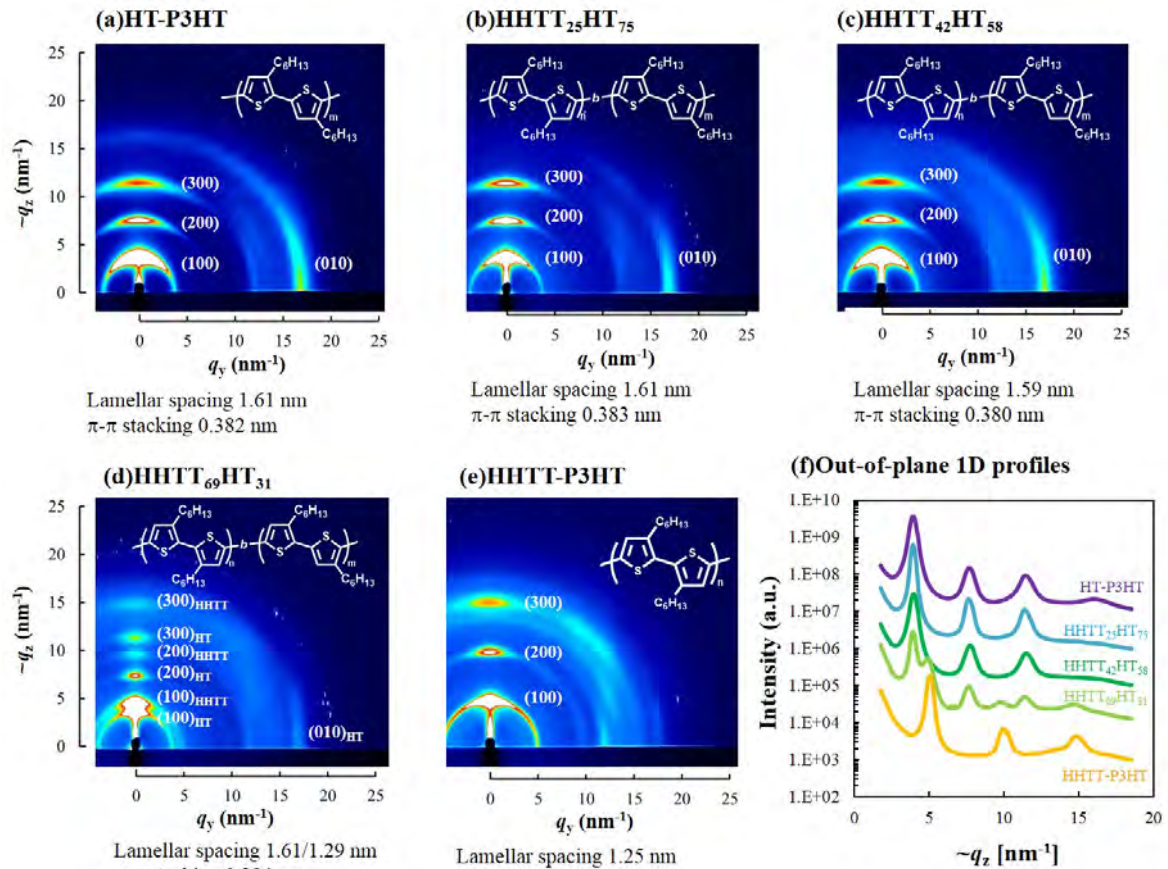


図 2. (a) HT-P3HT、(b) HHTT₂₅HT₇₅、(c) HHTT₄₂HT₅₈、(d) HHTT₆₉HT₃₁、(e) HHTT-P3HT に関する GIWAXS 像、および (f) 面外一次元プロファイル

図 2 に、各試料の GIWAXS 像および面外プロファイルを示した。HT-P3HT および HHTT-P3HT に着目すると、いずれもエッジオン配向 (P3HT の π 平面が基板に垂直に配向) ながら、異なる結晶構造を有することが分かる。すなわち、HT-P3HT はラメラ間隔が 1.61 nm、 π スタック間隔が 0.382 nm、HHTT-P3HT はラメラ間隔が 1.25 nm をそれぞれ示した。これらを踏まえて HHTT_{xx}HT_{yy} の散乱像をみると、HHTT₂₅HT₇₅ および HHTT₄₂HT₅₈ では HT-P3HT 由来の散乱像のみが得られているのに対し、HHTT₆₉HT₃₁ では HT-P3HT と HHTT-P3HT 両方の散乱が得られている。各ピーク位置は HT-P3HT および HHTT-P3HT 単膜のものとは一致することから、同一膜中に HT-P3HT 結晶ドメインと HHTT-P3HT 結晶ドメインが相分離して存在していると示唆される。ここで、HT-P3HT と HHTT-P3HT は同一の組成を持つことから Flory-Huggins 相互作用パラメータは小さく、各セグメント間の相溶性は高いと考えられる。それにも関わらず相分離が起こっていることから、セグメント間の相互作用ではなく、結晶構造の違いを駆動力としていると考えられた。

同試料に関して行った GISAXS に関して、図 3 に面内プロファイルを示した。HHTT₆₉HT₃₁ において、HT-P3HT および HHTT-P3HT 単体では見られない散乱の肩が観測され、GIWAXS で示唆されたマイクロ相分離構造の存在が裏付けられた。興味深いことに、他の 2 種のブロックポリマー薄膜においても同様の散乱の肩が確認された。GIWAXS の結果を踏まえると、HHTT₂₅HT₇₅ および HHTT₄₂HT₅₈ では、HT-P3HT 結晶ドメインとその他非晶ドメインのマイクロ相分離が生じていると考えられる。実際、原子間力顕微鏡観察ではいずれのブロックポリマー薄膜においてもフィブリル状の構造が観測され、マイクロ相分離構造が示唆されている [2]。ゆえに、HHTT₂₅HT₇₅ および HHTT₄₂HT₅₈ においても、HT-P3HT の結晶化に伴って相分離が進行していると考えられる。これら 2 種は HHTT₆₉HT₃₁ に比べて HHTT-P3HT の重量比が小さく、よって非晶ドメインにおける HHTT-P3HT の純度が低いために結晶化が阻害されていると考察される。

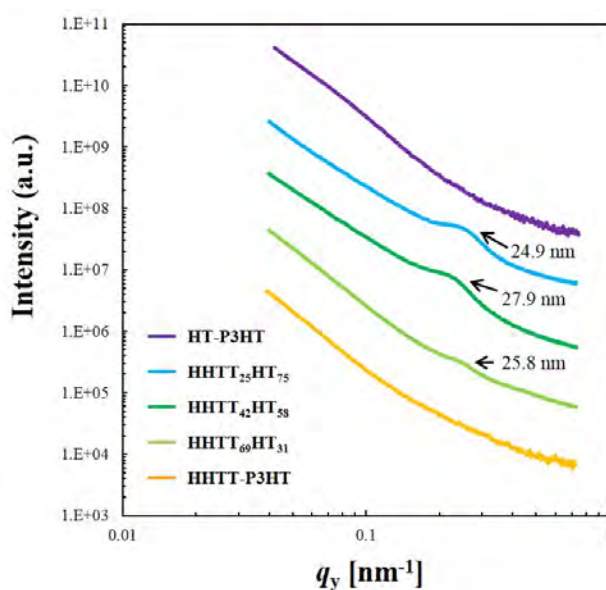


図 3. 各試料薄膜に関する面内一次元 GISAXS プロファイル

今後の課題：

本課題において、全共役型半導体高分子でありながら、主鎖の結合様式を制御することでハードドメインとソフトドメインのマイクロ相分離が可能であることが明らかにされた。今後ハード-ソフト-ハード型トリブロックポリマーへと展開することで、本質的に伸縮可能な全共役型半導体高分子を開発できると期待できる。

参考文献：

- [1] J. Xu, S. Wang, G.-J. N. Wang et al., *Science*, **2017**, 355, 59–64.
 [2] E. Goto, Y. Ochiai, C.-T. Lo et al., *Polym. Chem.*, **2017**, 8, 6143-6149.