



## 導電性高分子薄膜の深さ方向解析

永野修作<sup>1</sup> 原光生<sup>2</sup> 水野佑<sup>2</sup> 大野慶太<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー <sup>2</sup> 名古屋大学大学院工学研究科

### 1. 背景と研究目的

高分子は、自由界面や基板近傍にてバルクとは異なる構造や性質を示すことが報告されている[1]。多くの導電性高分子は、基板や電極表面で機能するため、表面や界面の構造は重要である。斜入射 X 線散乱(GI-XRS)測定は、強力な薄膜の構造解析手法である。斜入射測定で薄膜への X 線の進入深さは入射角に依存するため、入射角を精密に制御することができれば、薄膜の深さ方向の解析が可能である。本研究では、BL8S1 X 線反射率測定・表面 X 線回折ラインにて、二次元検出器を用いて入射角を精密に制御しながら GI-XRS 測定をすることで、導電性高分子の深さ方向解析を行った結果を報告する。

### 2. 実験内容

立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT, Aldrich,  $M_w = 21800$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )のクロロホルム溶液からスピンコート膜(膜厚 50 nm)を作製し、150 °C の加熱処理を行った。得られた薄膜試料を BL8S1 X 線反射率測定・表面 X 線回折ラインにて、室温で反射率測定および斜入射 X 線散乱測定を行った。GI-XRS 測定は、二次元検出器(PILATUS 100K)を用い、カメラ長を 190 mm に設定し、入射角( $\alpha$ )を 0.100 ~ 0.200 °に変えて測定した。X 線波長は 0.135 nm (9.160 keV)、ビームサイズはコリメータにより縦 0.04 mm × 横 0.8 mm の大きさに収束したものを用い、照射時間は 60 s に固定した。

### 3. 結果および考察

X 線反射率測定の結果から、P3HT 薄膜の臨界角( $\alpha_c$ )は、約 0.14 °であることが見積もられた。Fig.1a に  $\alpha_c$  以上の  $\alpha_i = 0.154$  °にて入射した GI-XRS 測定の二次元プロファイルを示す。P3HT ラメラ構造の(100)面に由来する面間隔 1.7 nm の散乱が  $q_z$  (out-of-plane)方向および  $q_y$  (in-plane)方向に検出された。これは、薄膜中にて P3HT が示すそれぞれ edge-on および face-on 配向の存在を示す。これらの配向構造の膜厚方向の解析を行うため、out-of-plane および in-plane 方向の散乱強度の入射角依存性を測定した。その結果を Fig.1b に示す。 $\alpha_c$  以下の  $\alpha_i$  では、out-of-plane 方向の散乱のみが観察された。 $\alpha_c$  以下では、数 nm ~ 10 nm ほどの X 線進入深さが見積もられ、薄膜表面近傍は edge-on 配向のみであることがわかる。また、 $\alpha_c$  以上にて in-plane 方向の散乱強度が急峻に上昇することがわかった。薄膜の膜厚を減少させた結果から、out-of-plane 方向の散乱は減少する、一方、in-plane 方向の散乱強度は一定であることがわかっていく。以上の結果から、in-plane 方向の散乱に起因する face-on 配向は基板近傍に存在することが明らかになった。

#### 参考文献

[1] (a) M. D. Ediger, J. A. Forrest, *Macromolecules*, 47, 471 (2013). (b) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, H. Murata, *Nat. Photonics*, 9, 403 (2015). (c) S. Nagano, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2074 (2002). など

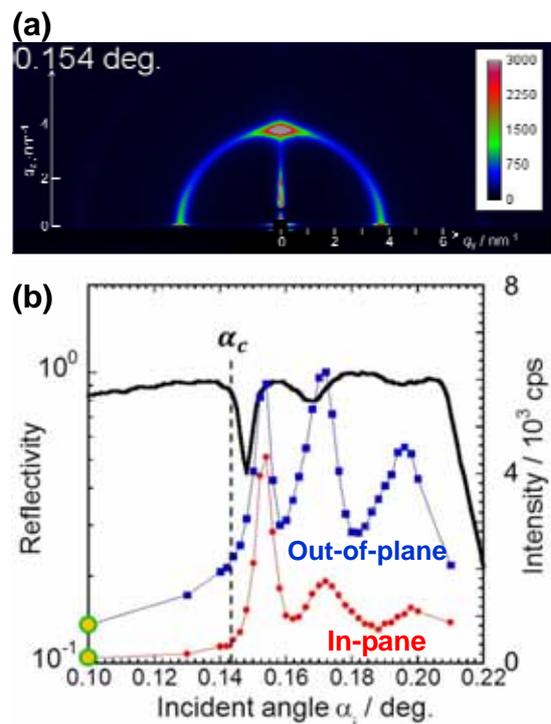


Fig.1 (a) 2D GI-SAXS image for P3HT film at  $\alpha_i = 0.154$  ° and (b) X-ray reflectivity (black), peak intensities for out-of-plane and in-plane peaks as a function of  $\alpha$ .