



## 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>, 末次輝太<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

キーワード：導電性高分子, 斜入射 X 線散乱測定, 二次元検出器, 深さ方向解析

### 1. 背景と研究目的

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[1]。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、導電性高分子構造体の深さ方向解析を行った結果を報告する。

### 2. 実験内容

当研究室グループでは、水面を利用した疎水性高分子の単分子膜形成技術を有している[1b]。立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT, Aldrich,  $M_w = 21800$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ )と poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(Dicarboximide-2,6-diyl)]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)} (N2200, Polyera Corp.)の単分子膜をそれぞれ調整し、基板に P3HT 単分子膜を 4 層、ついで、N2200 単分子膜を 4 層積層した 8 層の積層サンプルを作製した。この積層単分子膜試料を 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( $\alpha_i$ )を  $0.080 \sim 0.220^\circ$  に変えて測定した。X 線波長は  $0.135 \text{ nm}$  ( $9.160 \text{ keV}$ )、ビームサイズはコリメータにより縦  $0.04 \text{ mm} \times$  横  $0.8 \text{ mm}$  の大きさに収束したものを用い、照射時間は  $60 \text{ s}$  に固定した。

### 3. 結果および考察

N2200 スピンコート膜の反射率測定から、臨界角( $\alpha_c$ )は、約  $0.12^\circ$ であった。Fig. 2a に、 $\alpha_i$ が  $0.190^\circ$ の時の 2 次元散乱像を示す。P3HT および N2200 薄膜のスピンコート膜などで観察されるラメラ構造に起因する散乱がそれぞれ  $2\theta = 4.8^\circ$  および  $3.2^\circ$  に観察された。よって、単分子膜の積層によって、P3HT および N2200 のラメラ構造が形成されていることがわかる。同一のサンプルを  $\alpha_i = 0.080^\circ$  から  $0.220^\circ$  まで変化させて測定し、P3HT および N2200 のラメラ構造由来の散乱強度を  $\alpha_i$  に対してプロットした結果を Fig.2b に示す。また、反射率測定の結果も合わせて示す。 $\alpha_i$  が約  $0.12^\circ$  以下では、N2200 由来のみの散乱が観察され、それ以上の  $\alpha_i$  にて P3HT 由来の散乱が急峻に強くなっていくことがわかる。よって、薄膜表面側に N2200 層があり、 $\alpha_c$  以下の入射角にてその散乱のみが観察され、それ以上の入射角にて薄膜内部の P3HT 層の散乱が観察されることがわかる。よって、本手法にて導電性高分子薄膜の深さ方向の解析ができることが示された。

### 4. 参考文献

- (a) H. Siringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999). (b) S. Nagano, S. Kodama, T. Seki, *Langmuir*, **24**, 10498-10504 (2008). (c) S. Nagano, *Chem. Rec.* **16**, 378-392 (2016).

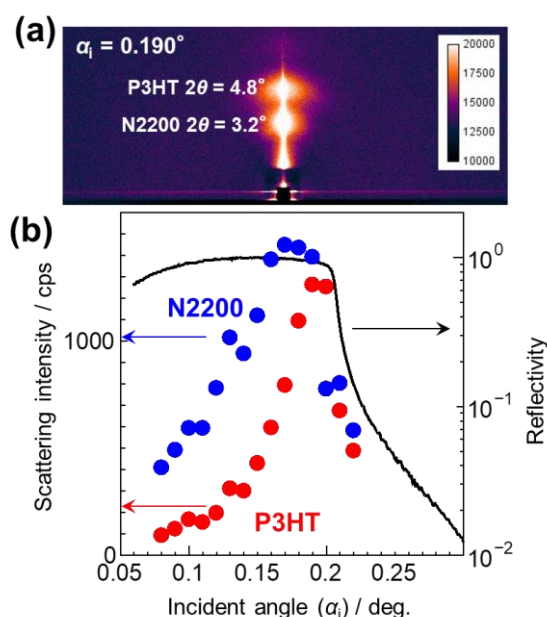


Fig.1 (a) 2D GI-SAXS image for N2200/P3HT multilayered film at  $\alpha_i = 0.190^\circ$  and (b) scattering intensities for the peaks due to N2200 (blue) and P3HT (red) lamella structures, X-ray reflectivity (black) as a function of  $\alpha_i$ .