



Title	一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズムに関する研究
Author(s)	藪内, 湧太
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88060
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博 士 学 位 論 文

一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズムに関する研究

藪 内 湧 太

2022 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

π 共役ポリマーは有機溶媒等に可溶な半導体材料であり、プリンテッドエレクトロニクスへの応用が期待されている。高性能な電子デバイスを実現するためには、 π 共役ポリマーの分子配向を制御して効率的な電荷輸送を実現する必要がある、これまでに様々な分子配向制御手法が検討されてきた。その中でも、溶液を一軸方向へ掃引塗布する方法は、塗布プロセスのみによって容易に π 共役ポリマーの一様分子配向薄膜が得られる上、roll-to-roll プロセスへの応用も可能である。そのため、有機薄膜トランジスタの活性層を作製する実用的な手法として注目されている。一方で、一軸掃引塗布過程における分子配向のメカニズムには不明な点が多く存在し、配向度向上のために最適な製膜条件を材料ごとに手探りで調べているのが現状である。

そこで本博士論文では、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズム解明を目的として、典型的な π 共役ポリマーの分子配向性について検討し、分子配向制御において重要な材料の物性および製膜条件について考察した。以下に各章における内容の要約を示す。

第1章 序論

本章では、本研究を行うに至った背景について述べ、 π 共役ポリマーの基礎物性、分子配向の制御手法と評価方法、溶液中および薄膜中における π 共役ポリマーの構造解析手法について概説した。また、当該分野における本研究の位置づけと目的、本博士論文の構成について述べた。

第2章 一軸掃引塗布過程におけるチオフェン系 π 共役ポリマーの分子配向

本章では、代表的な π 共役ポリマー poly(3-hexylthiophene) (P3HT) および poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene) (PBTTT) を用いて、一軸掃引塗布手法であるバーコート法により薄膜を作製し、材料の物性や製膜条件が分子配向性に与える影響を検討した。ポリマー鎖の配向状態は製膜速度や溶媒種といった製膜条件に強く依存していることを見出し、一様分子配向薄膜を作製可能な条件について検討した。また、P3HT と PBTTT の分子配向性を比較し、 π 共役ポリマーの液中凝集形態が分子配向性に影響を与える可能性を見出した。

第3章 液中凝集現象を利用した π 共役ポリマー高配向薄膜の作製

本章では、一軸掃引塗布法によって高い配向度を有する π 共役ポリマー薄膜を作製すること目的として、溶液中において優れた凝集特性を有するドナー・アクセプタ型 π 共役ポリマー poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-*alt*-5,5'-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-*b*] thiophene)] (PDPP-DTT)の一軸掃引塗布過程による分子配向性を検討した。バーコート法における製膜速度が 100 $\mu\text{m/s}$ 以上の場合、PDPP-DTT の配向度は P3HT や PBTBT と同程度であったのに対し、製膜速度を 20 $\mu\text{m/s}$ 程度の低速にした場合、配向度は大幅に向上した。このとき、主鎖の二次元配向パラメータは 0.9 以上であり、主鎖はほぼ完全に配向した状態となっていることが分かった。また、主鎖の配向方向は溶液濃度に依存して、製膜方向に対して平行または垂直となることを見出した。これらの結果を踏まえ、溶液中の PDPP-DTT の凝集現象を考慮した分子配向メカニズムについて考察を行った。さらに、PDPP-DTT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製して電気特性を評価したところ、正孔移動度 1.76 cm^2/Vs を達成した。

第4章 π 共役ポリマーの液中凝集形態と薄膜形成ダイナミクス

本章では、 π 共役ポリマーの液中凝集現象と分子配向性の関係を詳細に検討するために、溶液に対する小角 X 線散乱解析を行った。PDPP-DTT の溶液中には、孤立分子鎖が折りたたまれた微細な棒状構造と、複数の分子鎖で構成される凝集体が存在することが分かった。また、溶液から薄膜が形成される過程を想定し、溶液濃度依存性を調べたところ、溶液濃度の増加に伴って凝集体のサイズは大きくなり、薄膜中に存在する凝集体と類似の形状となることが分かった。実際に一軸掃引塗布過程において PDPP-DTT が溶液状態から固体薄膜へ変化する様子を in-situ 微小角入射小角 X 線散乱法によって調べ、薄膜形成ダイナミクスの検討を行った。薄膜形成過程では、溶媒によって膨潤した凝集体が基板上に堆積していき、その後、薄膜の乾燥と共に溶媒が凝集体外へ排出されて、凝集体内で分子鎖間距離が縮小することが分かった。また、PDPP-DTT 薄膜の分子配向性には、液中凝集体の堆積過程における溶液流による配向が大きく寄与していることが分かり、液中凝集体の大きさや形状が分子配向性に影響することを明らかにした。

第5章 結論

本章では, 第2章から第4章までで得られた一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向性に関する研究成果を総括し, 本研究の結論とした.

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 π 共役ポリマーの基礎物性	2
1.2.1 電子状態	2
1.2.2 光学的性質	4
1.2.3 電荷輸送モデル	6
1.3 分子配向の制御と評価手法	10
1.3.1 分子配向の制御手法	10
1.3.2 分子配向の評価手法	13
1.4 X線散乱に基づくポリマーの構造解析	15
1.4.1 X線散乱の原理	15
1.4.2 小角X線散乱に基づく溶液中の凝集形態の解析	16
1.4.3 X線回折法に基づく薄膜の結晶構造の解析	18
1.5 本研究の目的と論文の構成	26
第2章 一軸掃引塗布過程におけるチオフェン系 π 共役ポリマーの分子配向	27
2.1 緒言	27
2.2 実験方法	28
2.3 均一な薄膜が作製される条件	31
2.3.1 溶媒種・基板温度に関する検討	31
2.3.2 製膜速度に関する検討	34
2.4 分子配向性と溶媒種・基板温度の関係	34
2.4.1 P3HT の場合	34
2.4.2 PBTTT の場合	38
2.5 分子配向性と製膜速度の関係	40
2.5.1 P3HT の場合	40
2.5.2 PBTTT の場合	43
2.6 分子配向薄膜におけるポリマーの凝集形態と結晶構造	46
2.6.1 P3HT の場合	46
2.6.2 PBTTT の場合	49

2.7 分子配向薄膜の電氣的異方性.....	53
2.7.1 P3HT の場合	53
2.7.2 PBTTT の場合.....	54
2.8 分子配向メカニズムに関する考察.....	55
2.9 結言.....	59
第3章 液中凝集現象を利用した π 共役ポリマー高配向薄膜の作製.....	61
3.1 緒言.....	61
3.2 実験方法.....	62
3.3 分子配向状態の製膜速度および溶液濃度依存性.....	64
3.4 ポリマーの凝集形態と結晶構造.....	70
3.5 分子配向メカニズムに関する考察.....	74
3.6 分子配向薄膜の電気特性.....	75
3.7 結言.....	79
第4章 π 共役ポリマーの液中凝集形態と薄膜形成ダイナミクス.....	81
4.1 緒言.....	81
4.2 実験方法.....	81
4.2.1 使用した試料.....	81
4.2.2 液中凝集形態の解析.....	82
4.2.3 薄膜化過程の動的測定	82
4.3 ドナー・アクセプタ型共役ポリマーの液中凝集形態.....	84
4.3.1 溶媒種依存性.....	84
4.3.2 溶液濃度依存性.....	87
4.4 薄膜形成過程における分子凝集性および配向機構の検討.....	90
4.4.1 薄膜形成過程の in-situ GISAXS パターン	90
4.4.2 結晶構造の時間変化.....	91
4.5 分子配向性と液中凝集形態の関係に関する考察.....	95
4.5.1 液中凝集体形状に関する考察	95
4.5.2 液中凝集体のサイズおよびアスペクト比に関する検討	99
4.6 結言.....	102
第5章 結論	103

Appendix	イノベーションデザインコースワークから得られた学び.....	105
A.1	緒言.....	105
A.2	イノベーションデザイン実践.....	105
A.2.1	1 年目から 2 年目（2019 年度～2020 年度）	105
A.2.2	3 年目（2021 年度）	106
A.3	ジョブ理論ゼミ	109
A.4	結言.....	110
参考文献		111
謝辞		122
研究業績		124

第1章 序論

1.1 研究背景

インク化した電子材料を用いて印刷により電子デバイスを製造するプリンテッドエレクトロニクスは、高コストで低生産効率な蒸着法に基づく従来の半導体デバイス製造プロセスを根底から覆す革新的な技術として注目されている。現在、プリンテッドエレクトロニクスでは、照明、ディスプレイ、論理回路やメモリ、太陽電池、RFID タグやヘルスケアセンサといった幅広い応用先へ向けた研究が行われており^[1-7]、2019 年には JOLED 社で印刷方式の有機 EL パネルの量産が開始されるなど、実用化も始まっている。また、印刷プロセスでは 100 °C 以下の低温製膜が可能であることから、プラスチックや紙などの熱に弱いフレキシブル基板が使用可能であり^[8-10]、ウェアラブルデバイスや皮膚上に直接貼り付け可能なデバイスへの応用も検討されている^[11]。

π 共役ポリマーは有機溶媒に可溶性を有し、溶液塗布によって容易に均一な薄膜を製作することができる有機半導体であり、印刷式による有機 EL、太陽電池、薄膜トランジスタ等への応用が検討されている^[5, 6, 12]。2013 年頃まで、 π 共役ポリマーは結晶性が低いため、キャリア輸送特性は無機半導体や有機低分子に比べて大きく劣ると考えられていた。ところが、ポリマー鎖のうちどこか一部でも他のポリマー鎖と近接し、効率的なキャリア輸送経路が確保されていれば、薄膜全体としての結晶性が低くとも高速なキャリア輸送が可能であることが明らかになり^[13]、高いキャリア移動度を示す材料が次々と開発されるようになった^[14, 15]。特に、電子が豊富なドナー分子と電子が不足したアクセプタ分子を交互共重合したドナー・アクセプタ型 π 共役ポリマーは、従来の π 共役ポリマーに比べて極めて優れた電荷輸送特性を示し、10 cm²/Vs を超える正孔移動度が報告されている^[12]。また、 π 共役ポリマーの電荷輸送特性は分子配向状態に強く依存しており、高性能な電子デバイスを実現するためには、分子配向を制御することが不可欠である。近年では、無配向状態で 1 cm²/Vs 未満のキャリア移動度を示す π 共役ポリマーに対してポリマー鎖を一軸配向させ、23.7 cm²/Vs という IGZO 等の酸化物半導体と比較しても遜色ないキャリア移動度が達成された^[15]。そのため、薄膜トランジスタへの応用を想定した π 共役ポリマーの分子配向制御手法について活発に研究が行われている^[16-18]。

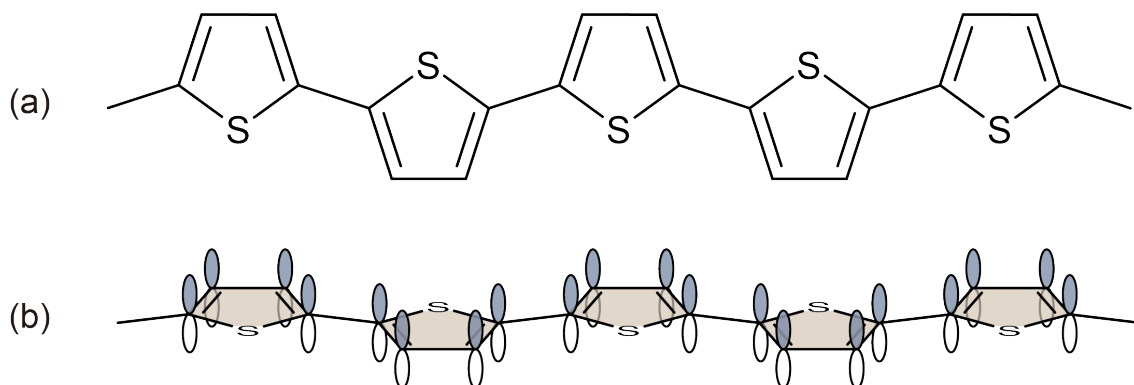
一般的なポリマーの配向制御手法としては延伸法、摩擦転写法、ラビング法のような強い機械的応力を加える方法が挙げられるが^[19-21]、このような手法を塗布薄膜型の電子

デバイスへ応用することは難しい。一方で、溶液を一軸方向へ掃引塗布する過程においてポリマーを配向させる手法は^[22, 23]、汎用的なコーティング技術によって容易に一様配向した π 共役ポリマー薄膜を得ることができるため、roll-to-roll プロセス^[24]などへ応用可能な実用的な方法として注目されている。しかしながら、配向状態が材料種や製膜条件に依存しているなど、分子配向メカニズムについて不明な点が多く、現状では配向度の向上のために材料ごとに手探りで条件出しを行わなければならない。また、達成できる配向度もラビング法などと比較して低いという課題がある。そこで本研究では、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズム解明を目的として、典型的な π 共役ポリマーの分子配向性について検討し、分子配向制御において重要な材料の物性および製膜条件について考察した。

1.2 π 共役ポリマーの基礎物性

1.2.1 電子状態

代表的な π 共役ポリマーであるポリチオフェンの分子構造を図 1.1 (a)に示す。ポリチオフェンを構成するチオフェン環では、炭素原子の s 軌道と p_x , p_y 軌道が混成してできた sp^2 混成軌道、および、 p_z 軌道が存在している。図 1.1 (b)に示すように、各原子において sp^2 混成軌道は同一平面上に軌道が伸びてチオフェン面を形成しており、 p_z 軌道はチオフェン面に対して垂直に軌道が広がっている。隣り合う炭素原子の sp^2 軌道の結合は強く、この結合に用いられている電子は動けないのに対し、 p_z 軌道間の結合は弱く、 p_z 電子は母体の炭素原子から離れやすく非局在性に富んでいる。 p_z 軌道間の結合は π 結合と呼ばれ、 p_z 電子は π 電子と呼ばれる。 π 共役ポリマーはその主鎖骨格に π 結合を多くもち、 π 電子の存在によって通常の有機物質には見られない特徴的な性質を示す。



1.1 (a) ポリチオフェンの分子構造と(b) π 電子共役系の模式図

主鎖骨格にねじれや折れ曲がり無く、一次元的に π 共役系が広がった π 共役ポリマーの場合、 π 電子は非局在化して主鎖の広範囲を自由に動くことができる。最も単純な仮定として、この共役長の範囲において電子は完全に自由に動けると見なし、その末端には高いポテンシャル障壁があるとする、単純な 1 次元箱型ポテンシャルの問題に帰着させることができる。 N 個の炭素原子からなる、長さ L の π 共役系ポリマーを考えた場合、1 次元のシュレディンガー方程式は式(1.1)で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & (0 < x < L) \\ \infty, & (x \leq 0, L \leq x) \end{cases} \quad (1.1)$$

ここで、 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったものである。

この方程式の解は、

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

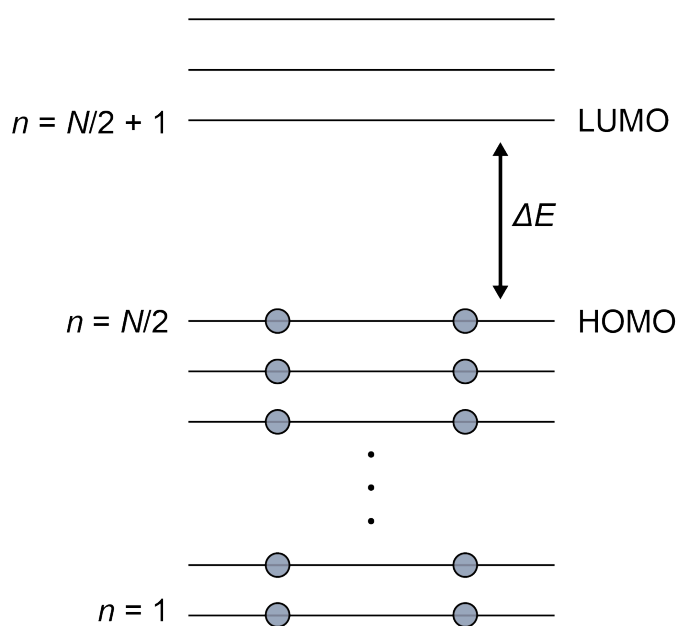
$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} \quad (1.2)$$

で与えられる。

図 1.2 に示すように、電子はこのような軌道で最もエネルギーの低い準位 $n = 1$ からスピンを考慮して 2 個ずつ入っていく。各炭素原子が π 電子を 1 つずつ出していれば $n = N/2$ の準位まで電子が詰まっていると考えられる。ここで、電子の占めている準位の中で最もエネルギーの高い準位を最高被占準位(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)、空準位の中で最もエネルギーの低い準位を最低空準位(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)と呼ぶ。HOMO と LUMO のエネルギー差 ΔE は次式で表せる。

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (N + 1) \quad (1.3)$$

ΔE は電子が励起するのに必要なエネルギーであり、固体物理学でいうところのバンドギャップに相当する。共役長 L が無限長となるとき、 ΔE は 0 に収斂する。

図 1.2 π 共役ポリマーのエネルギー準位図

厳密な π 共役ポリマーのエネルギー準位は、各原子の電子軌道を含む分子軌道を考慮したヒュッケル法などに基づき^[25]、コンピュータを用いた量子化学計算によって求められる。 π 共役ポリマーの場合、HOMO や LUMO は π 電子による軌道となっており、HOMO は基底状態、LUMO はその励起状態へあたる。HOMO を π 軌道とすると LUMO を π^* 軌道と表記され、HOMO 状態から LUMO 状態への遷移は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移と呼ばれる。

1.2.2 光学的性質

光と分子の相互作用は分子中の電子状態の変化と密接な関係がある。有機分子の光の吸収および放出を説明する際によく使われるヤブロンスキーダイアグラムを図 1.3 に示す^[26]。分子が光を吸収すると基底状態 (S_0) にいる電子はそのエネルギーに対応した準位 (S_1, S_2) に励起される。基底状態の電子はスピン反平行を満たし総スピンの 0 となる一重項状態であるため、励起した後も一重項状態となる。励起状態にある電子は、光放出（蛍光）、熱放出、光化学反応のいずれかの過程を経て基底状態 (S_0) に戻るか、熱放出して三重項状態 (T_1) へ移る。三重項状態 (T_1) ではさらに安定な基底状態 (S_0) へ、光放出（燐光）、熱放出、光化学反応のいずれかの過程により遷移する。パウリの排他則から、三重項状態から基底状態に戻るためにはスピンの反転が必要であるため、この遷移が発生する確率は一重項状態からの遷移に比べて低くなる。

また、光を吸収した際、電子的な励起だけでなく分子振動も励起される場合がある。そのため、 S_1 や S_2 には複数の振動準位が存在しており、振動量子数が $0 \rightarrow 1$ や $0 \rightarrow 2$ のように変化して振動励起状態となる。通常、溶液や薄膜のような凝縮相では周囲の分子との相互作用によって光を発さずに緩和が生じる。

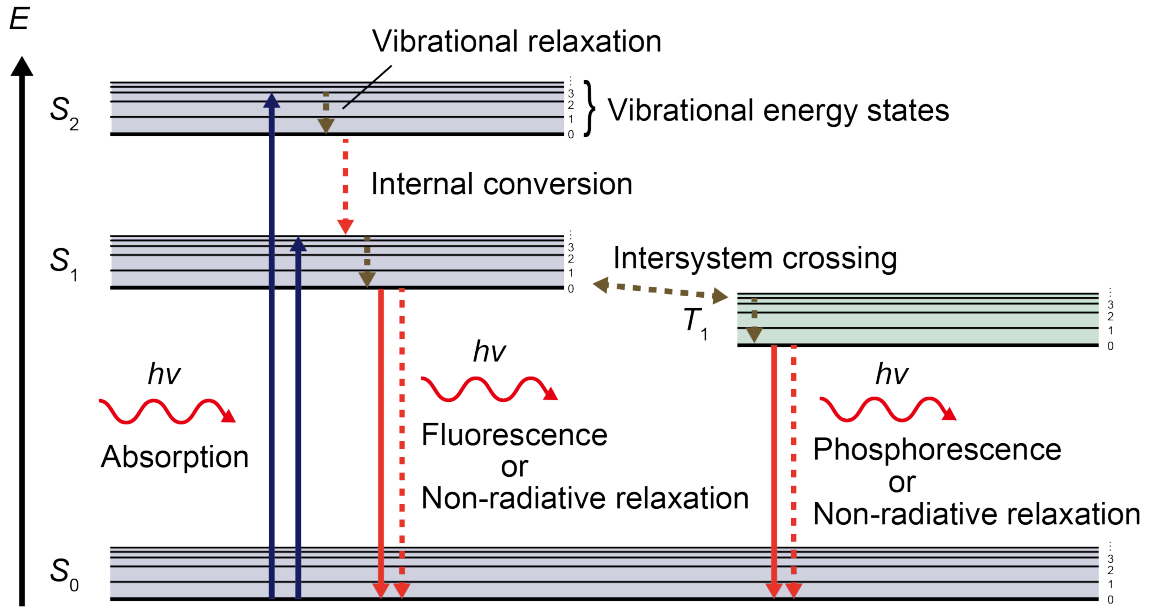


図 1.3 ヤブロンスキーダイアグラム

光の吸収による電子の励起は、古典物理学的には入射光の振動電場 \mathbf{E} によって生じた分子中の電子分布の偏り、すなわち分極 \mathbf{P} と考える事ができる。これらの相互作用エネルギーは $\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$ によって与えられるため、分子が吸収する偏光方向は分極 \mathbf{P} の方向によって決定される。量子力学的には、 \mathbf{P} は基底状態から励起状態への遷移双極子モーメント \mathbf{p}_{eg} に対応しており、基底状態の波動関数 φ_g 及び励起状態の波動関数 φ_e を用いて式(1.4)で与えられる^[27]。

$$\mathbf{p}_{eg} = -e \int \varphi_e^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.4)$$

この式から分かるように、遷移双極子モーメント \mathbf{p}_{eg} の方向は基底状態及び励起状態の波動関数によって決定される。

π 共役ポリマーの主要な光吸収である $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移では、HOMO から LUMO へ電子軌道が変化する際の遷移双極子モーメントを考えることになる。HOMO や LUMO はいずれもチオフェン環などの共役面に対して垂直方向に広がった π 電子による軌道である

ため、 $\pi \rightarrow \pi^*$ による分極は共役面内の方向に生じ、一般的に遷移双極子モーメントの方向は主鎖方向と一致する^[28]。 π 共役ポリマーを一軸方向に配向させた場合、主鎖の配向方向に対して強い偏光吸収および偏光発光特性が現れることが知られている^[29]。

1.2.3 電荷輸送モデル

ねじれや折れ曲がりがない理想的な π 共役ポリマーの主鎖内の電気伝導については、無機半導体のバンド理論を適用することができる。価電子帯の上端と伝導帯の下端はそれぞれ、HOMO, LUMOに対応している。ほとんどの π 共役ポリマーの禁止帯幅は1.8 eV以上であり、ドーピングなしでは自由キャリアをほとんどもたない真性半導体である。バンド伝導により電荷 e をもつキャリアが移動するとき、キャリアの平均自由行程を Λ 、熱速度を v_{th} 、有効質量を m^* とすると、キャリア移動度 μ は式(1.5)で表される^[30]。ここで、 Λ および v_{th} はそれぞれ、 T の -1 乗および $1/2$ 乗に比例するため、 μ は T の $-3/2$ 乗に比例する。

$$\mu = \frac{e\Lambda}{m^*v_{th}} \propto T^{-\frac{3}{2}} \quad (1.5)$$

薄膜中のような巨視的な距離における電荷移動に関しては主鎖のねじれや分子間の電荷移動を考慮する必要がある。特に薄膜中におけるポリマーの立体構造は、高次構造まで含めると非常に多様な形態が存在するため、キャリアの輸送機構については多くの議論がなされてきた^[31]。主鎖のねじれや分子間のような π 共役系が途切れている部分では、キャリアはバンド伝導のように同じエネルギー準位を移動することはできず、間に存在するポテンシャル障壁を越えて移動することになる。このような準位間を、フォノンの介在によってキャリアがホッピング移動すると解釈したモデルが Miller-Abrahams ホッピングモデルである^[32]。

ホッピングモデルのエネルギー準位とキャリア輸送を表す概念図を図 1.4 に示す。Miller-Abrahams ホッピングモデルでは、位置 i におけるポテンシャルエネルギーを E_i 、距離 r_{ij} だけ離れた位置 j におけるポテンシャルエネルギーを E_j とすると、キャリアが位置 i から j へ遷移する確率 W_{ij} は式(1.6)で表される^[33]。

$$\begin{aligned} W_{ij} &= v_0 \exp(-2\alpha_B r_{ij}) & (E_i > E_j) \\ W_{ij} &= v_0 \exp\left(-2\alpha_B r_{ij} - \frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) & (E_i < E_j) \end{aligned} \quad (1.6)$$

ここで、 ν_0 は attempt-to-hopping 周波数と呼ばれ、電子-フォノンカップリングの強さに依存する。 α_B は inverse localization length と呼ばれ、球状波動関数の広がり inverse に対応する値である。

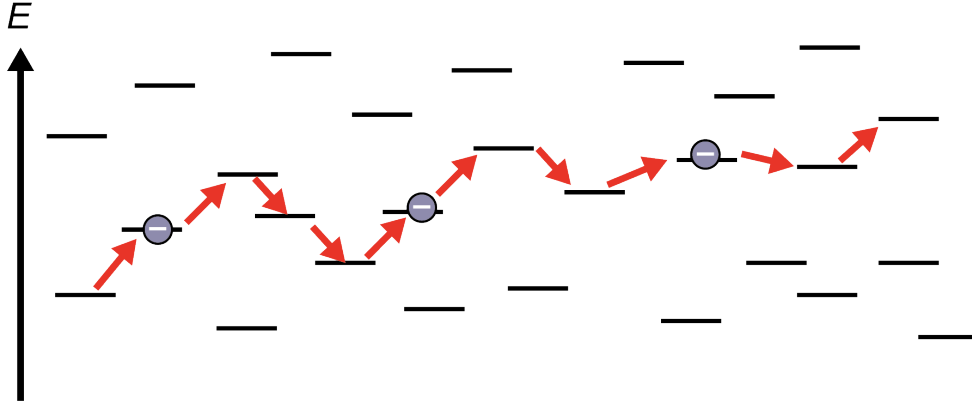


図 1.4 ホッピングモデルの概念図

π 共役ポリマー薄膜の電荷輸送としては、ホッピングモデルを発展させた Gaussian Disorder モデル^[34]が古くからよく用いられてきた。このモデルは、各格子点におけるエネルギー状態密度が式(1.7)で示される正規分布に従うとする。また、キャリアは隣接した格子点へ式(1.6)で記述される確率で遷移すると仮定している。

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1.7)$$

ここで、 N_t は全格子点の密度、 σ はエネルギー分散の標準偏差、 E および E_0 はそれぞれ、各準位のエネルギーおよび正規分布における中心のエネルギーである。Bässler が上述の仮定に基づいたモンテカルロシミュレーションにより、キャリア移動度の電荷依存性を解析した結果、式(1.8)で表される経験式が導かれた。

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2\right) \exp\left(C(\sigma^2 - \Sigma^2)F^{\frac{1}{2}}\right) \quad (\Sigma > 1.5) \\ \mu &= \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{2\sigma}{3k_B T}\right)^2\right) \exp\left(C(\sigma^2 - 2.25^2)F^{\frac{1}{2}}\right) \quad (\Sigma < 1.5) \end{aligned} \quad (1.8)$$

ここで、 μ_0 はエネルギー乱れのない場合のキャリア移動度、 F は印加電界強度である。 Σ は各格子点における幾何学的 disorder の程度を表すパラメータである。 C は定数であり、典型的な値は $2.9 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{V})^{1/2}$ である。式(1.8)には電界の平方根が含まれているが、

これは、外部電界印加時にはキャリア移動が Poole-Frenkel 型で生じるためである。図 1.5 に示すように、Poole-Frenkel モデル^[35]では局所的に低いエネルギー準位であるトラップ準位からキャリアが脱出する際のエネルギー障壁高さ $\Delta\phi$ は外部印加電界 F によって低下する。キャリア移動度 $\mu(F)$ は式(1.9)のように与えられる。

$$\mu(F) = \mu(0) \exp\left(-\frac{E_t - \Delta\phi}{k_B T}\right), \Delta\phi = \left(\frac{e^3 F}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}\right) \quad (1.9)$$

ここで、 $\mu(0)$ は電界無印加時のキャリア移動度、 E_t は無電界印加時の障壁の高さ、 k_B はボルツマン定数、 ϵ_r は比誘電率を表す。

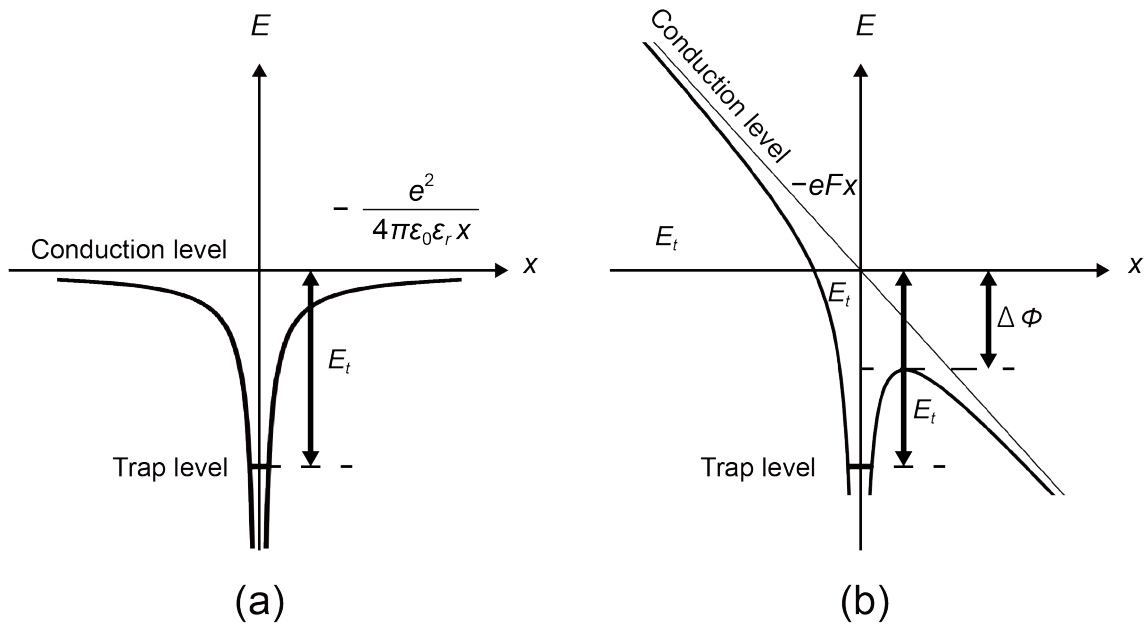


図 1.5 Poole-Frenkel モデルにおけるポテンシャル図

(a)電界無印加時, (b)電界印加時

実際の π 共役ポリマーの薄膜では、主鎖骨格の平面性と剛直性に起因して、 π 共役面が重なった構造である π スタック構造が多数形成されている。その結果、薄膜は図 1.6 に示すような結晶化領域と無秩序に主鎖が分布する非晶領域の 2 つが混在した半結晶状態となっており、単純なアモルファス状の構造とは異なる。このような薄膜では、 π 共役ポリマーの主鎖は結晶化領域内で他の主鎖と隣接しており、キャリアは高速な主鎖内の伝導と結晶化領域における近接した分子鎖間伝導を繰り返すことで輸送される^[13]。そのため、 π 共役ポリマーはアモルファス半導体よりも高いキャリア移動度を実現することができる^[15]。2013 年頃には、結晶性の低い π 共役ポリマー薄膜においても、ポリ

マー鎖のどこかで隣接ポリマー鎖と効率的な電荷移動が実現できれば、薄膜全体として高速な電荷輸送が可能であることが分かり^[13]、現在も活発に高いキャリア移動度を示す π 共役ポリマーの開発が行われている。特に、ドナー・アクセプタ型 π 共役ポリマーは、 π - π 相互作用やドナー・アクセプタ相互作用によって優れた凝集性を示し、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える正孔移動度を実現している^[14]。

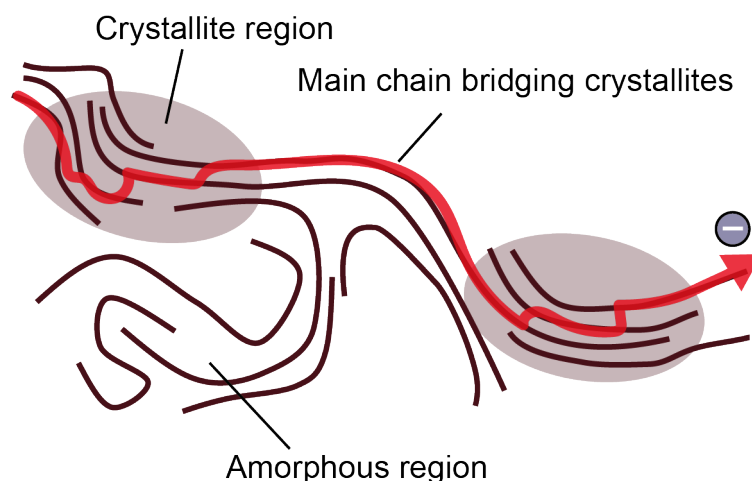


図 1.6 結晶化領域と非晶領域の模式図

また、ポリマー鎖の配向状態は電荷輸送特性に強い影響を与える。ポリマー鎖が巨視的に一軸方向に配向している場合、配向方向の実効的な電荷輸送経路が短縮され、分子間電荷輸送の回数が減少する。その結果、薄膜のキャリア移動度は異方性を持ち、無配向状態の薄膜に比べてキャリア移動度は向上する。図 1.7 に示す π 共役ポリマー poly[4-(4,4-dihexadecyl-4H-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2-yl)-*alt*-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine] (PCDTPT) は、無配向状態で $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 未満の正孔移動度であるのに対し、配向状態で $23.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という極めて高い正孔移動度を示す^[15]。このように、材料の持つ優れた電子物性を最大限に引き出すためにはポリマー鎖の配向を制御することが重要である。

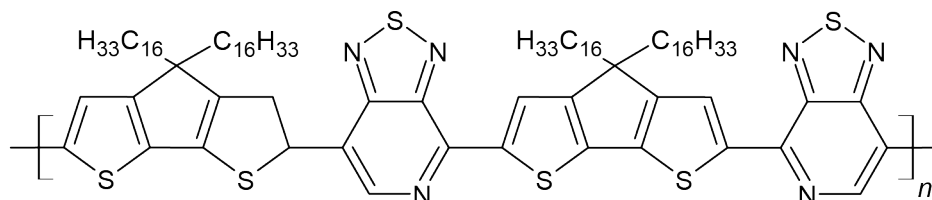


図 1.7 PCDTPT の分子構造

1.3 分子配向の制御と評価手法

1.3.1 分子配向の制御手法

π 共役ポリマーは光学および電氣的異方性を持ち、 π 共役系が発達した主鎖方向に強い偏光吸収性と高いキャリア移動度を発揮する。薄膜トランジスタへの応用においては、キャリア移動度向上のためにポリマー鎖をチャネル方向へ配向させることが重要である。そのため、 π 共役ポリマーを一軸方向へ配向させる様々な手法が検討されてきた [16, 36, 37]。

ポリマーへずり応力を与えると、応力方向に主鎖が配向することは古くから知られており、延伸法、摩擦転写法、ラビング法といった機械的にずり応力を生じさせて分子配向を制御する方法がよく用いられてきた。延伸法、摩擦転写法、ラビング法の模式図を図 1.8 に示す。

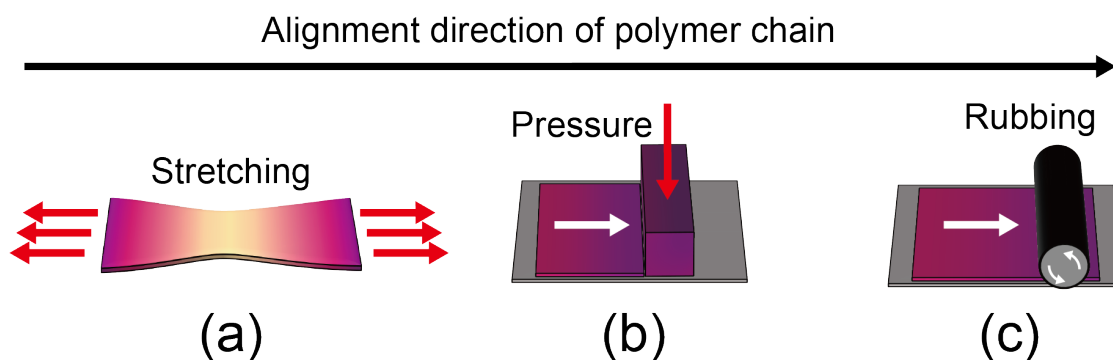


図 1.8 (a) 延伸法, (b) 摩擦転写法 (c) ラビング法の模式図

延伸法は古くから合成繊維の製造過程に含まれていた手法である。ポリマーフィルムを一軸方向に引き伸ばすことによってポリマー鎖が延伸方向へ配向し、結晶状態が変化する^[38]。小野田らは、図 1.9 に示す π 共役ポリマー poly(3-alkylthiophene) (P3AT) の薄膜に対して延伸法を適用した^[29]。延伸薄膜中では、P3AT のポリマー鎖は延伸方向へ配向し、延伸方向に強い偏光吸収と偏光発光が発現した。

摩擦転写法は加熱した基板上へブロック状に成型したポリマーを圧着掃引することで基板上へ転写する方法である^[39]。摩擦転写法によって作製した P3AT 薄膜では、ポリマー鎖は摩擦転写方向に配向し、共役面が基板に平行な face-on 配向となることが報告されている^[40]。主鎖方向に平行および垂直方向の偏光の典型的な吸収二色比は 10–100 と報告された^[40]。

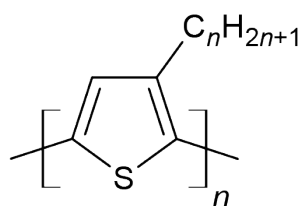


図 1.9 P3AT の分子構造

ラビング法は一般的に液晶の配向制御に用いるポリイミド配向膜の作製に使用される^[41]。この手法では、布や樹脂性のラビングロールを高速で回転させながら薄膜上を掃引することで配向薄膜が得られる。塗布製膜された P3AT 薄膜に対してラビング法を適用した場合、ポリマー鎖はラビング方向に配向し、製膜時の共役面が基板に垂直な **edge-on** 配向が **face-on** 配向へ変化することが報告された^[42]。また、分子配向性はポリマー鎖長に依存しており、ポリマー鎖が短いほど配向度が向上し、典型的な吸収二色比は 2–9 程度と報告された^[42]。また、無配向薄膜に比べ、ラビング法を適用した配向薄膜のラビング方向のキャリア移動度は 8 倍程度に向上し、ラビング方向に平行方向と垂直方向の典型的なキャリア移動度比はおよそ 70 と報告された^[21]。

ここまで述べた手法はいずれも強い機械的負荷を伴うため、配向処理前の薄膜には 1 μm ほどの膜厚が必要となる。また、配向処理中は基板温度を 100 $^{\circ}\text{C}$ 程まで高める必要があり、熱的負荷に弱いプラスチックや紙といったフレキシブル基板へ適用することも困難である。一方、2009 年に DeLongchamp らにより、 π 共役ポリマー溶液を一軸方向に塗布することで分子配向を発現させる手法が提案された^[23]。この手法では、溶液の塗布プロセスのみによってポリマー鎖を配向させることが可能であり、塗布型トランジスタを製造する実用的な手法として注目されている。一軸掃引塗布法の一つであるブレードコート法の模式図を図 1.10(a)に示す。DeLongchamp らの手法では、図 1.10(b)に示す π 共役ポリマー poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene (PBTTT)の溶液を基板とブレードの間に保持し、基板を 2 mm/s 程度の速度で移動させることで溶液を一軸掃引塗布する。得られる薄膜の配向度は機械的な応力を用いる手法に比べて低い。薄膜を 250 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理することで配向度が向上することが報告された^[23]。また、ポリマー鎖はブレード掃引方向に配向し、共役面が基板に垂直な **edge-on** 配向となることが報告されている^[23]。

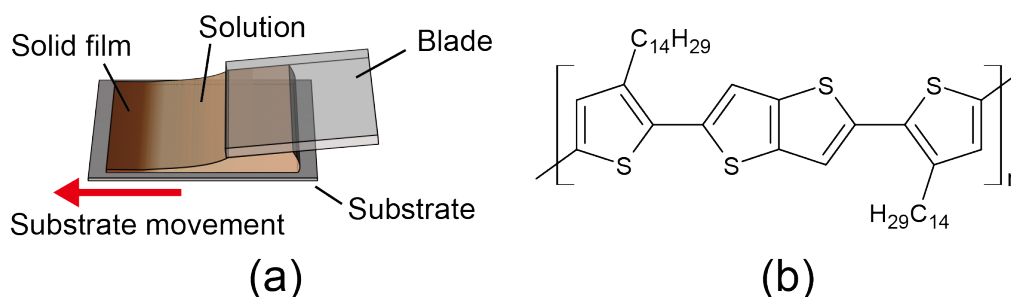


図 1.10 (a)ブレードコート法の模式図および(b)PBTTT の分子構造

また, Wu らは π 共役ポリマー PCDTPT について, ブレードコート法による分子配向制御を報告している^[43]. 基板の掃引速度が 4 mm/s 以上の場合, ポリマー鎖はブレード掃引方向に対して平行に配向するが, 1 mm/s 以下の掃引速度では, ポリマー鎖はブレード掃引方向に対して垂直に配向する. このような配向方向の変化は, 掃引速度によって異なる製膜機構に起因していると考えられている.

一軸溶液塗布過程における製膜機構を図 1.11 に示す^[44, 45]. 速い掃引速度による製膜では, 図 1.11 (a)のように溶液が液膜状に塗布され, その後, 液膜が乾燥することで薄膜が形成される. このような製膜機構は Landau-Levich 機構と呼ばれる. 遅い掃引速度による製膜では, 図 1.11 (b)のように溶液メニスカスと基板の接触線において溶液が蒸発し, ブレードの掃引に追従するように薄膜が形成される. このような製膜機構は evaporation 機構と呼ばれる. Landau-Levich 機構では, 分子配向の駆動力は溶液流のせん断応力と考えられている. 一方, evaporation 機構の分子配向メカニズムについては, Wu らはブレードコート製膜中のその場観察を行い^[43], 溶液が蒸発して薄膜が形成される過程において PCDTPT がリオトロピック液晶性を発現し, 自己組織的に配向状態を形成していると考えた.

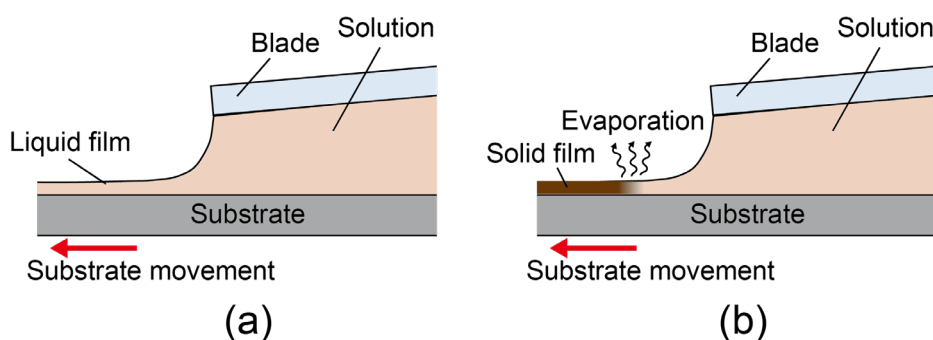


図 1.11 一軸溶液塗布過程における製膜機構
(a) Landau-Levich 機構, (b) evaporation 機構

溶液塗布過程における分子配向メカニズムはこれまでも様々な議論がなされてきたが、完全な解明には至っていない。一般的には、溶液塗布によって生じる溶液流によるせん断応力を駆動力としてポリマー鎖が配向すると考えられているが^[46-49]、配向状態が製膜手法や材料種、製膜条件によって異なるなど^[43,48]、分子配向メカニズムには不明な点が多く残されている。

1.3.2 分子配向の評価手法

π 共役ポリマーの主鎖の配向状態を定量的に評価する方法として、 π 共役ポリマーの光学的異方性を利用する手法がよく用いられる。最も一般的な手法としては、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の方向を測定する偏光紫外可視近赤外分光 (UV-Vis-NIR) 法があり^[43]、他には、 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移などの方向を測定する吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 法^[28]、原子間結合の振動に起因するラマン散乱光を測定する偏光ラマン分光法^[50]などがある。ここでは偏光 UV-Vis-NIR 法を用いたポリマー鎖の配向評価方法について述べる。

膜厚 d の薄膜に対して垂直に強度 I_0 の光を入射した場合、透過光強度 I はランベルト・ベールの法則から式(1.10)によって与えられる。

$$I = I_0 e^{-\alpha d} = I_0 10^{-\beta d} \quad (1.10)$$

ここで、 α 、 β は吸収係数と呼ばれ、物質固有の値である。

試料に光が通った際に強度がどの程度弱まるかは吸光度 A によって表される。 A は試料に入射する光の強度 I_0 と透過する光の強度 I を用いて式(1.11)のように定義される。

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (1.11)$$

ただし、吸光度には散乱や反射が含まれるため、物質の純粋な光吸収だけを表しているわけではない。式(1.10)、(1.11)より、吸光度 A と吸収係数 α 、 β の関係は式(1.12)のように表せる。

$$A = \beta d = \alpha d \log_{10} e \cong 0.434 \alpha d \quad (1.12)$$

吸光度 A を縦軸にとり、入射光の波長 λ を横軸としてプロットしたものが吸収スペクトルである。

入射光を直線偏光とした場合、偏光方向を試料面内で回転させたときの吸光度の変化は主鎖の配向状態に依存する。UV-Vis-NIR 法では主要な光吸収は $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移によるものであるため、ポリマー鎖が一軸に配向している場合、主鎖方向の偏光は強く吸収され

るが、主鎖に垂直な偏光はほとんど吸収されない。この吸光度の違いから、薄膜中のポリマー鎖の配向状態を評価することができる。

図 1.12 に示すように、薄膜面内においてある方向（方位角 $\varphi = 0^\circ$ とする）へのポリマー鎖の配向度を評価する場合を考える。なお、ここではポリマー鎖の三次元的な配向、すなわち主鎖方向が基板に対してチルト角を持っている状態を考慮しない。光が当たっている領域において、各ポリマー鎖の方向（厳密には $\pi \rightarrow \pi^*$ の遷移双極子モーメントの方向） φ がばらついているとき、その平均的なばらつきの大きさは $\langle \cos^2 \varphi \rangle$ として評価することができる。このとき、 $\varphi = 0^\circ$ 方向と $\varphi = 90^\circ$ 方向の吸光度をそれぞれ A_{\parallel} 、 A_{\perp} とすると、それぞれの吸光度は次式のように与えられる^[51]。

$$A_{\parallel} = \beta d \langle \cos^2 \varphi \rangle \quad (1.13)$$

$$A_{\perp} = \beta d \langle \sin^2 \varphi \rangle \quad (1.14)$$

ここで、2つの吸光度の比 $D = A_{\parallel}/A_{\perp}$ は吸収二色比と呼ばれ、 π 共役ポリマー配向度を表す指標として広く用いられている。しかし、吸収二色比は理想的にばらつきなくポリマー鎖が $\varphi = 0^\circ$ へ配向した場合に発散するほか、 $\varphi = 0^\circ$ に配向した試料と $\varphi = 90^\circ$ 方向へ配向した試料の配向度を直感的に比較することが難しい。そこで、薄膜の面内における二次元配向パラメータ S という指標を導入する^[51]。 S は式(1.15)で定義され、 $\varphi = 0^\circ$ に配向した試料では $S > 0$ となり、 $\varphi = 90^\circ$ 方向へ配向した試料では $S < 0$ となる。また、完全にランダムに配向している場合は $|S| = 0$ となり、 $\varphi = 0^\circ$ または $\varphi = 90^\circ$ に理想的にばらつきなく配向している場合は $|S| = 1$ となる。

$$S = 2 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1 \quad (1.15)$$

これまでの式から、 S と D や A_{\parallel} 、 A_{\perp} との関係は次式のようになる。

$$S = \frac{D - 1}{D + 1} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}} \quad (1.16)$$

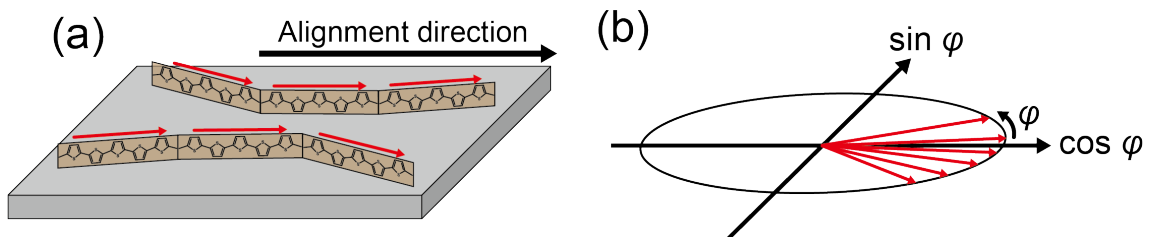


図 1.12 (a)ポリマー鎖の配向状態と(b)二次元配向パラメータの概念図

1.4 X線散乱に基づくポリマーの構造解析

1.4.1 X線散乱の原理

薄膜や溶液などの試料に X 線を入射すると、内部の物質が持つ電子によって X 線が散乱される。散乱 X 線の強度には散乱角依存性があり、そのプロファイルには散乱体の大きさや形状、原子配列といった情報が含まれている。したがって、散乱 X 線を解析することで、ポリマーの結晶構造や凝集形態を調べることが可能になる。ここでは X 線散乱の原理について述べる。

図 1.13 のように電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の試料に対し X 線を入射した場合を考える。試料によって散乱された X 線の振幅 $F(\mathbf{q})$ は各電子からの散乱波の重ね合わせを考えると、位相差を考慮すると式(1.17)で表せる^[52]。

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.17)$$

\mathbf{q} は散乱ベクトルと呼ばれ、入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトル \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_f を用いて次式のように定義される。

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (\text{ただし, } |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = 2\pi/\lambda) \quad (1.18)$$

ここで、 λ は X 線の波長である。

\mathbf{k}_i と \mathbf{k}_f がなす角を 2θ とすると $|\mathbf{q}|$ は次のように表すことができる。

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.19)$$

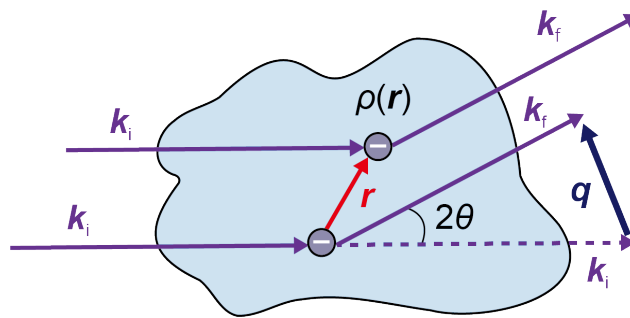


図 1.13 電子による X 線散乱

式(1.17)より、単位体積当たり散乱 X 線の強度 $I(\mathbf{q})$ は次のように表せる。

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} |F(\mathbf{q})|^2 = \int_V \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.20)$$

ここで、 $\gamma(\mathbf{r})$ は電子密度分布の自己相関関数であり、式(1.21)で定義される^[53]。

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad (1.21)$$

式(1.20)は、自己相関関数 $\gamma(\mathbf{r})$ の空間的なフーリエ変換として捉えることができる。したがって、散乱体の形状を仮定してモデルフィッティングを行うことで、次項で述べるような形状パラメータを決定することができる。さらに、 $\rho(\mathbf{r})$ に周期性がある場合には散乱 X 線同士が強め合い、散乱強度プロファイルにピークが現れる。一般的には、図 1.14 に示すように、小角の領域では散乱体のサイズや形状の情報が、広角の領域では結晶構造の情報が反映されたプロファイルとなる。

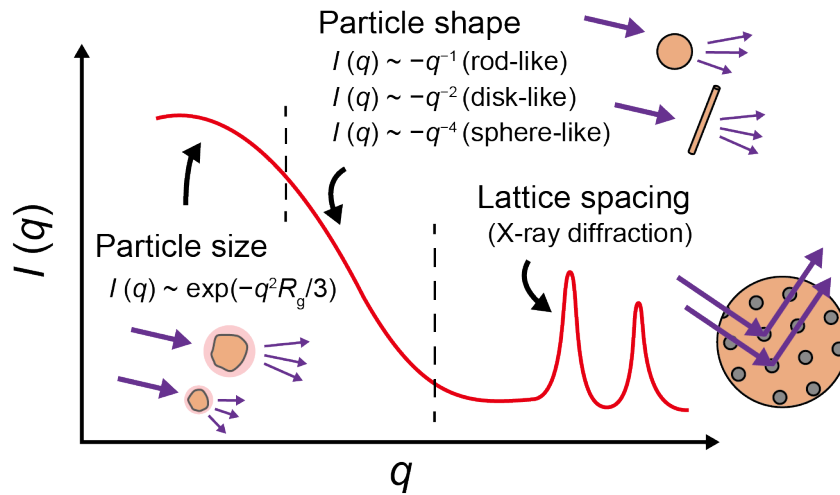


図 1.14 典型的な散乱強度プロファイルの模式図

1.4.2 小角 X 線散乱に基づく溶液中の凝集形態の解析

溶液や薄膜などの試料に対して X 線を入射し、散乱された X 線のうちの小角領域における散乱強度プロファイルを解析することで試料に含まれている散乱体のサイズや形状を調べる手法を小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering: SAXS) 法と呼ぶ。π 共役ポリマーは溶液中でポリマー鎖が凝集し、棒状形状などの凝集体構造を形成することがある。この現象は液中凝集 (pre-aggregation) と呼ばれ、塗布薄膜の構造を決定する重要な要素として、SAXS 法による解析が行われている^[54-57]。ここでは、溶液中に分散したポリマーの凝集構造による SAXS の原理を述べる。

式(1.20)に示した通り、SAXSの強度プロファイルは散乱体の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ に依存している。散乱体内部の電子密度が均一であるという仮定をすると、 $\rho(\mathbf{r})$ は散乱体の形状によって一意に定まる。したがって、球体や円柱といった形状を仮定してフィッティングを行うことで、散乱体の形状を決定することができる。

特定の形状の散乱体に対応する散乱強度 $P(q)$ を散乱因子と呼ぶ。代表的な散乱因子は表 1.1 のようなものがある^[58]。ここで、 $\Delta\rho$ は溶媒と散乱体の電子密度の差、 V は散乱体の体積である。また、 α は回転楕円体の主軸や円柱の長さ方向が \mathbf{q} となす角であるが、溶液中で散乱体はランダムな方向を向いているため全方向で積分される。そのため、散乱因子は \mathbf{q} の向きに依存せず、式(1.19)で示した $|\mathbf{q}|$ のみに依存している。本論文では $q = |\mathbf{q}|$ と表記する。

長さが無限大の円柱など、極端な形状については表 1.2 のような極限則が成り立つ^[58]。したがって、強度プロファイルの両対数プロットをしたとき、傾きの大きさからおおよその形状を見積もることができる。

表 1.1 種々の形状の散乱体の散乱因子

球（半径： R ）

$$P_{\text{sph}}(q) = \Delta\rho^2 V \left[\frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{qR^3} \right]^2$$

回転楕円体（主軸半径： a ，等方軸半径： b ）

$$F(q) = \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{qR^3}, \quad R = \sqrt{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha}$$

$$P_{\text{ellip}}(q) = \Delta\rho^2 V \int_0^{\pi/2} F^2(q) \cos \alpha \, d\alpha$$

円柱（半径： R ，長さ： L ）

$$P_{\text{cyl}}(q) = \Delta\rho^2 V \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \frac{\sin\left(\frac{qL}{2} \cos \alpha\right)}{\left(\frac{qL}{2} \cos \alpha\right)} \right]^2 \sin \alpha \, d\alpha$$

ただし、 J_1 は第一種ベッセル関数

表 1.2 種々の形状の散乱体の極限則

形状	散乱因子 $P(q)$
球	$\sim q^{-4}$
無限に細く長い円柱	$\sim q^{-1}$
無限に薄く広い円盤	$\sim q^{-2}$

1.4.3 X線回折法に基づく薄膜の結晶構造の解析

1.4.2 項で述べた散乱体の形状解析で扱う q よりも広角側の領域では、試料の原子配列の周期性に基づく散乱 X 線の強め合いが生じる。これを X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) と呼び、結晶構造の解析に用いられる^[59-61]。π 共役ポリマーの場合、ポリマーの π スタック面やラメラスタック面、主鎖の繰り返し単位に起因した回折が生じるため、分子のパッキングや配向状態の解析に XRD が用いられている^[62-64]。ここでは、XRD の原理と測定手法について述べる。

XRD では、原子あるいは分子を散乱体と考える。一つの散乱体からの散乱 X 線の振幅を $f_j(\mathbf{q})$ としたとき、散乱因子と呼ぶ。1.4.2 項のような SAXS 解析の文脈では散乱 X 線の“強度”を散乱因子と呼ぶのに対し、XRD 解析では散乱 X 線の“振幅”を散乱因子と呼ぶため、SAXS と XRD では用語の取り扱いにおいて誤解が生じやすい^[58]。本論文では SAXS における散乱因子を $P(q)$ 、XRD における散乱因子を $f_j(\mathbf{q})$ と表記して使い分ける。

結晶単位格子による散乱 X 線の振幅 $F(\mathbf{q})$ は、 $f_j(\mathbf{q})$ を用いて次式のように表せる^[65]。

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.22)$$

この $F(\mathbf{q})$ を結晶構造因子と呼ぶ。基本格子ベクトル $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ で表される単位格子がそれぞれ三次元的に (N_a, N_b, N_c) 回ずつ繰り返されているとすると、散乱 X 線の強度 $I(\mathbf{q})$ は次のように表せる^[65]。

$$I(\mathbf{q}) = |G(\mathbf{q})|^2 |F(\mathbf{q})|^2 \quad (1.23)$$

ここで $|G(\mathbf{q})|^2$ は、

$$|G(\mathbf{q})|^2 = \frac{\sin^2[(N_a/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}]}{\sin^2[(1/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}]} \frac{\sin^2[(N_b/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}]}{\sin^2[(1/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}]} \frac{\sin^2[(N_c/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}]}{\sin^2[(1/2)\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}]} \quad (1.24)$$

であり、Laue 関数と呼ばれる。

$|G(\mathbf{q})|^2$ は以下の条件のときにピーク状の極大値を与える関数であり、繰り返し数 (N_a, N_b, N_c) が大きくなるほど極大値は増大し、ピークの幅は狭くなる。この条件を Laue 条件という。

$$\begin{cases} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \end{cases} \quad (\text{ただし, } h, k, l \text{ は整数}) \quad (1.25)$$

ここで, Laue 条件を満たす状況を理解しやすくするために逆格子という概念を導入する^[65]. 逆格子ベクトル \mathbf{G} を,

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (\text{ただし, } h, k, l \text{ は整数}) \quad (1.26)$$

と定義する. ただし,

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{b}^* &= 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{c}^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \end{aligned} \quad (1.27)$$

である.

任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} で表される空間を逆格子空間と呼び, 基本並進ベクトル $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ で表される実空間とは以下の関係がある.

$$\begin{cases} \mathbf{G} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \\ \mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \\ \mathbf{G} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \end{cases} \quad (1.28)$$

$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ を結晶の基本格子ベクトルとした際, この式は式(1.25)で示した Laue 条件に等しくない. つまり, 結晶の基本格子の逆格子空間を考えたとき, 散乱ベクトル \mathbf{q} が任意の逆格子点を表すベクトル \mathbf{G} と一致するとき, Laue 関数 $|G(\mathbf{q})|^2$ は極大値を与える. このときの (h, k, l) は結晶格子のミラー指数に対応している.

この回折条件を分かりやすく表現する手法として Ewald の作図がある. Ewald の作図では逆格子空間において以下の条件を満たすような Ewald 球を考える.

- (i) Ewald 球の中心は \mathbf{k} の始点, 半径は $|\mathbf{k}|$ とする.
- (ii) \mathbf{k} の終点を原点 \mathbf{O} とし, 逆格子点の一つが重なるように逆格子空間を描く.
- (iii) Ewald 球の中心を始点として \mathbf{k}' を描き, \mathbf{k} の終点からの \mathbf{k}' 終点へ \mathbf{q} を描く.

X線の回折は, \mathbf{q} が任意の逆格子ベクトル \mathbf{G} と一致するとき, すなわち, \mathbf{q} の終点が任意の逆格子点に重なるときに生じる. したがって, Ewald 球の球面上に存在する逆格子点のみが回折条件を満たすことになる. X線の入射方向を変化させると原点 \mathbf{O} を回転中心として Ewald 球が移動し, 試料を回転させると原点 \mathbf{O} を中心に逆格子空間が回転する.

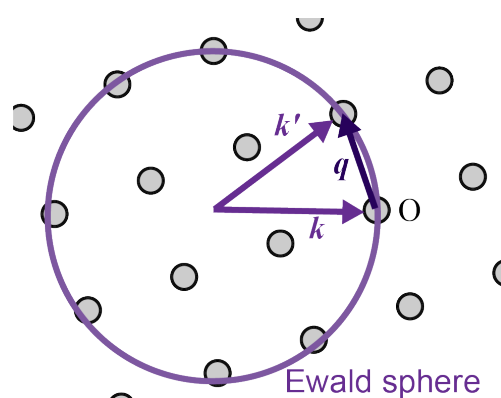


図 1.15 Ewald 球と逆格子空間

薄膜中の結晶構造を解析する手法として、微小角入射 X 線回折 (Grazing Incident X-ray Diffraction: GIXD)法がある。GIXD 法では図 1.16 に示すような二次元検出器を用いる X 線回折測定法の一つである。試料に X 線を照射したとき、回折 X 線は Laue 条件を満たす全ての方向に生じる。二次元検出器は複数の回折 X 線を同時に検出ことができ、三次元的な結晶構造の解析に有効である。GIXD 法では X 線を試料に対して 0.1° – 0.2° 程度の微小角度で入射し、回折された X 線の強度を二次元画像として検出する。二次元検出器と試料間の距離を近づけると測定できる $|q|$ は小さくなり、遠ざけると $|q|$ は大きくなる。 $|q|$ は測定される周期間隔 d と $d = 2\pi/|q|$ の関係があるので、対象とする構造の大きさに合わせて検出器と試料間の距離を調節する。大きな $|q|$ を扱う測定は (Grazing Incident Small Angle X-ray Scattering: GISAXS) 法、小さな $|q|$ を扱う測定は (Grazing Incident Wide Angle X-ray Scattering: GIWAXS) と呼ばれる。

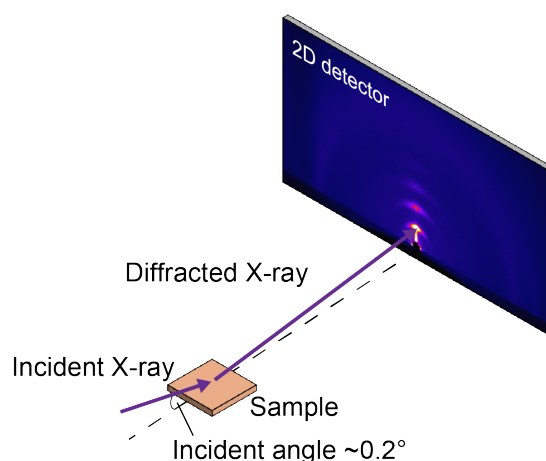


図 1.16 GIXD 法における測定系の模式図

GIXD 法で得られる像は Ewald 球面上に三次元的に存在する逆格子点群の投影である。そのため、得られた画像から逆格子空間を解析するためには幾何学的な座標変換が必要である。二次元検出器上の座標と逆格子空間の関係を図 1.17 に示す。逆格子空間における座標 (q_x, q_y, q_z) は、二次元検出器上の座標 (L_x, L_y) と試料から二次元検出器までの距離 L_{det} を用いて次のように表せる。ただし、二次元検出器上の座標の原点はダイレクトビーム位置とした。

$$\begin{aligned} q_x &= k \cos \theta \sin \phi \\ q_y &= k(1 - \cos \theta \cos \phi) \\ q_z &= k \sin \theta \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{L_y}{\sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_{\text{det}}^2}} \\ \cos \theta &= \frac{\sqrt{L_x^2 + L_{\text{det}}^2}}{\sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_{\text{det}}^2}} \\ \sin \phi &= \frac{L_x}{\sqrt{L_x^2 + L_{\text{det}}^2}} \\ \cos \phi &= \frac{L_{\text{det}}}{\sqrt{L_x^2 + L_{\text{det}}^2}} \end{aligned} \quad (1.30)$$

ここで、 k は Ewald 球の半径、すなわち入射 X 線の波数 $k = 2\pi/\lambda$ である。

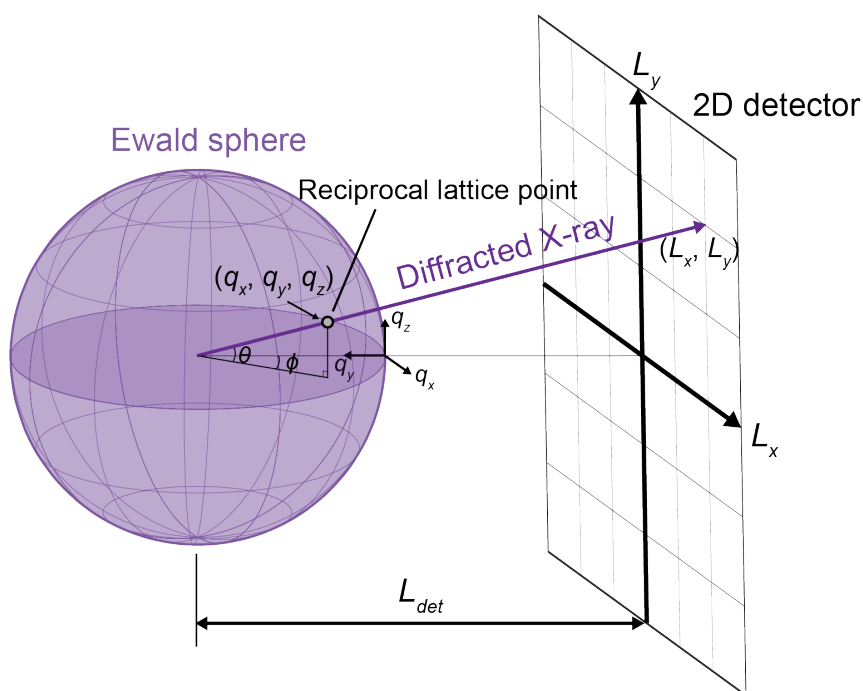


図 1.17 二次元検出器上の座標と逆格子空間の関係

π 共役ポリマーは薄膜中で基板に対して様々な配向形態をとることが知られている。基板に対する π 共役ポリマーの配向形態を図 1.18 に示す。一般的に、溶液塗布によって作製された薄膜では、 π 共役ポリマーは図 1.18 (a)に示すような edge-on 配向をとる。摩擦転写法やラビング法のように薄膜に対して強いせん断応力が発生する処理を行った場合、図 1.18 (b)に示すような face-on 配向をとる。また、特殊な形状に π 共役ポリマーを成型し、圧力を加えることで図 1.18 (c)に示すような end-on 配向を誘起させる方法も報告されている^[66]。

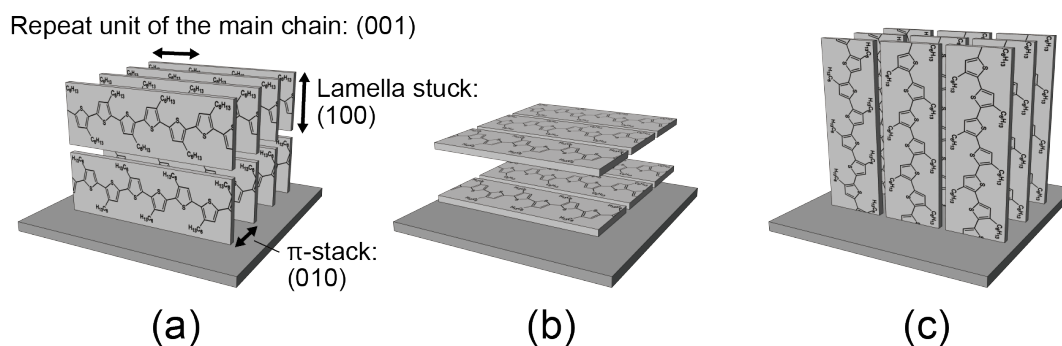


図 1.18 基板に対する π 共役ポリマーの配向形態
(a) edge-on, (b) face-on, (c) end-on

逆格子点分布の模式図を図 1.19 に示す。図中の球体やリング状の図形が逆格子点の分布を表している。簡単のために Ewald 球の球面を q_x - q_z 平面と考えると、 q_x - q_z 平面によって切り取られた逆格子点群の断面が検出器へ投影される。主鎖の配向が全方位に対して等方的となっている場合、図 1.19 (a)に示すように、すべての逆格子点は原点对称の球状に分布しており、検出器には同心円状のパターンが投影される。主鎖が図 1.18 に示すような種々の配向形態をとっており、薄膜面内方向においては等方的となっている場合、逆格子点は図 1.19 (b)-(d)に示すような q_z 軸に対して対称なリング状に分布しており、検出器には円弧の一部が投影される。主鎖が面内方向に対しても配向している場合、逆格子点は逆格子空間上の特定の位置のみに存在する。したがって、試料の方向によっては回折パターンが検出されない場合がある。例えば、主鎖の配向方向が q_y 軸方向である場合、逆格子点は図 1.19 (e), (f)のように q_{xz} 面内に存在し、検出器に円弧状のパターンが投影される。

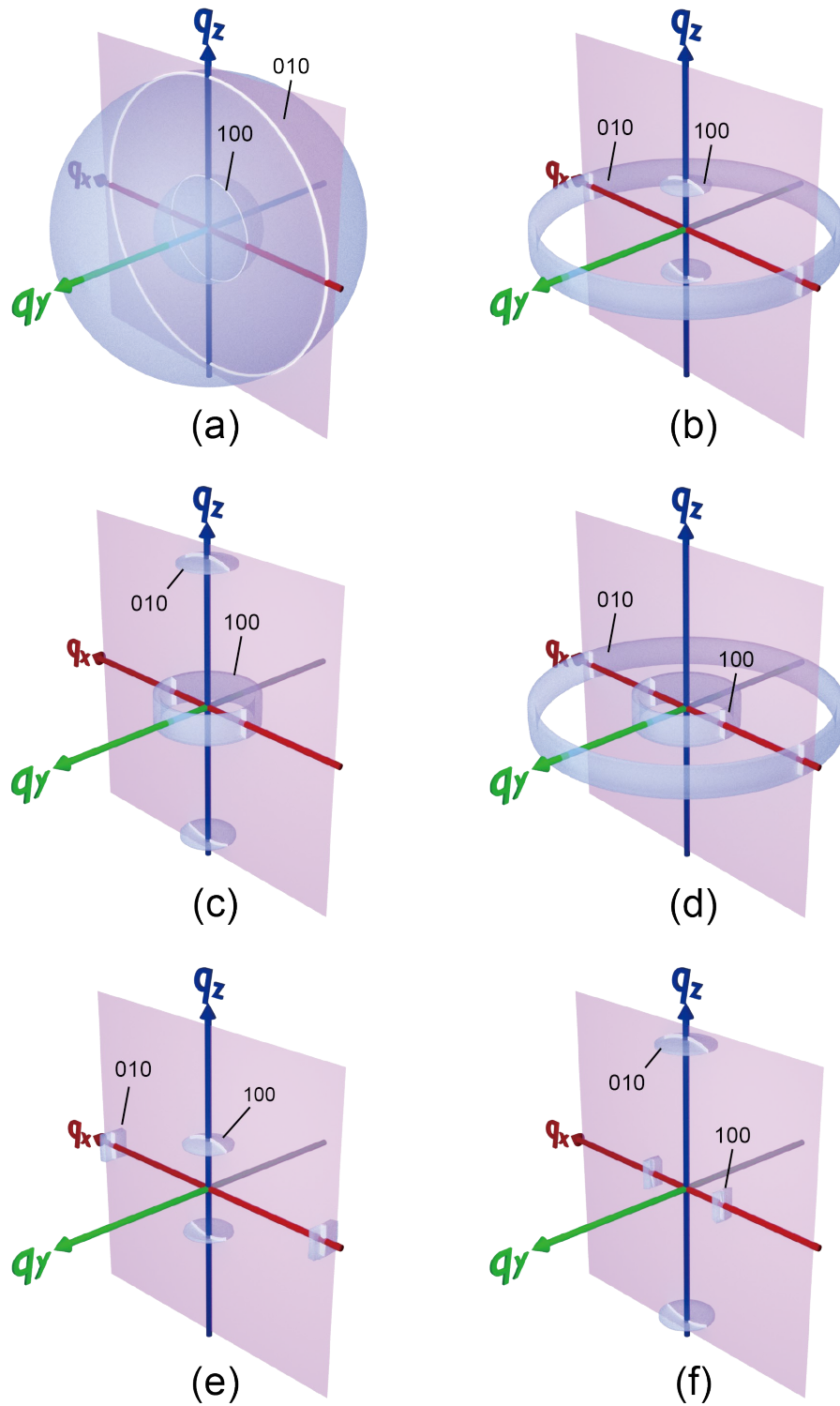


図 1.19 逆格子点分布の模式図
 (a) 全方位に対して等方的, (b) edge-on (面内等方的), (c) face-on (面内等方的), (d) end-on (面内等方的), (e) edge-on (主鎖が q_y 方向に配向), (f) face-on (主鎖が q_y 方向に配向)

逆格子点の広がり程度の度は試料の配向方向のばらつきに対応している。したがって、図 1.20 に示すような X 線回折強度の極角 χ や方位角 φ のプロファイルを調べることで、三次元的にポリマーの配向状態を評価することができる^[62, 63, 67-69]。 χ プロファイルを算出する場合、GIXD パターン中の対象とする回折ピークについて、図 1.21 のように χ ごとに q 方向の積分強度を計算する。 φ プロファイルを算出する場合、試料を面内方向に回転させ、 φ ごとに GIXD パターン中の回折ピークの積分強度を計算する。

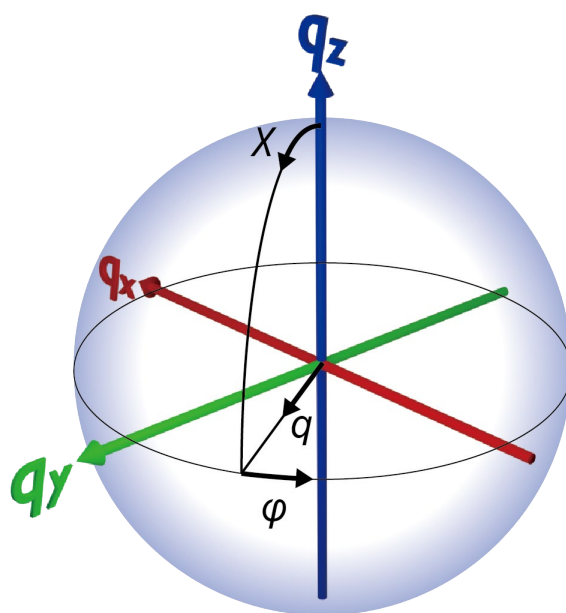


図 1.20 逆格子空間における極座標系

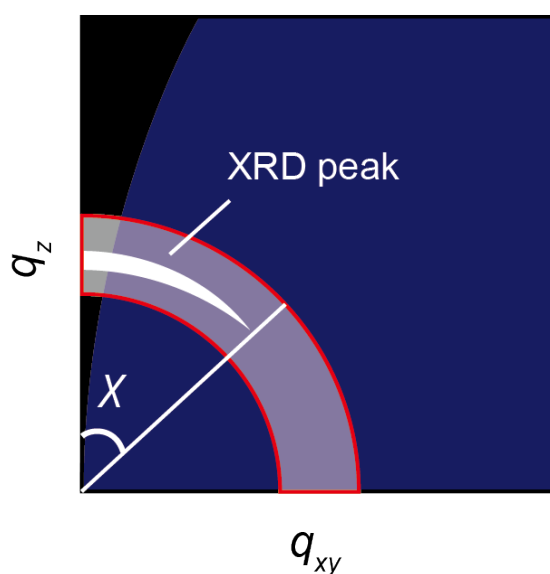


図 1.21 χ プロファイルの算出方法の模式図

1.5 本研究の目的と論文の構成

本研究では、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズム解明を目的として、典型的な π 共役ポリマーの分子配向性について検討し、分子配向制御において重要な材料の物性および製膜条件について考察する。また、得られた知見をもとに、溶液中での分子凝集性が高い π 共役ポリマーの分子配向性を検討し、作製した配向薄膜を用いて薄膜トランジスタを作製して電気特性を評価する。さらに、溶液中および薄膜形成過程における π 共役ポリマー凝集体の小角 X 線散乱 (SAXS) 解析に基づき、薄膜形成プロセスおよび分子配向メカニズムについて考察する。

第2章では、代表的な π 共役ポリマー poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene) (PBTTT) について、バーコート法による分子配向性を調べ、材料の物性や製膜条件が分子配向性に与える影響について述べる。

第3章では、溶液中での分子凝集性が高い典型的なドナー・アクセプタ型 π 共役ポリマー poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-*alt*-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-*b*]thiophene)] (PDPP-DTT) を用いた高配向薄膜の作製について検討する。また、 π 共役ポリマーの液中凝集現象を考慮した分子配向メカニズムについて述べる。さらに、PDPP-DTT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製し、キャリア輸送特性に対する分子配向の効果を検討する。

第4章では、SAXS 解析によって溶液中の π 共役ポリマーの凝集形態を実験的に調べ、溶液状態から薄膜が形成される過程における π 共役ポリマーの凝集構造の変化について述べる。さらに、in-situ 微小角入射小角 X 線散乱法によって、実際に溶液から薄膜化する過程をリアルタイムに解析し、薄膜形成過程における凝集体構造の変化について検討する。

第5章では、各章で得られた知見をまとめ、本研究の結論を述べる。

第2章 一軸掃引塗布過程におけるチオフェン系 π 共役ポリマーの分子配向

2.1 緒言

2009 年, DeLongchanp らにより π 共役ポリマー溶液を一軸方向に掃引塗布することで分子配向を制御する手法が提案された^[23]. それ以来, ブレードコート法, バーコート法, ディップコート法, ゾーンキャスト法といった様々な一軸掃引塗布法において分子配向制御が検討されている^[22, 43, 64, 70-77]. これらの手法は溶液の塗布過程のみによってポリマーを一様に配向させることが可能であり, 高性能な薄膜トランジスタを作製する実用的な手法として期待されている. 一方で, 分子配向のメカニズムについては完全な解明に至っていない. 一般的には, 分子配向の駆動力として掃引塗布中に生じる溶液流が想定されているが^[78], 分子の剛直性に起因したリオトロピック液晶性など, 分子の自己組織的な作用を駆動力としている可能性も指摘されている^[23, 43]. 興味深いことに, ポリマー鎖の配向方向は必ずしも製膜方向となるわけではなく, 特定の材料と製膜条件の組み合わせによって製膜方向に垂直な方向となることもある^[43, 76, 79-81]. このような現象については, ポリマーの凝集過程に基づいて説明しているもの^[76], ポリマーのコンフォメーションの違いに基づいて説明しているもの^[79]などがあるが, 詳細は分かっていない.

製膜条件については, 溶媒の種類, 溶液の濃度, 塗布掃引速度, 基板の温度といった様々な要素があり, 配向制御において最適な製膜条件, および実現できる最大の配向度は材料種によって異なる. そのため, 高キャリア移動度の実現へ向けて手探りで材料や製膜条件の探索を行っているのが現状である. そこで本章では, 典型的な π 共役ポリマーについて, 一軸掃引塗布過程における分子配向性を調べ, 材料の物性や製膜条件がどのように分子配向性に影響を与えるのかを検討した.

本章では, π 共役ポリマー poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT)を用いた. P3HT および PBTTT の分子構造を図 2.1 に示す. P3HT および PBTTT はポリチオフェンの誘導体であり, 代表的な π 共役ポリマーとして世界中で広く研究されている^[59, 82-85]. P3HT はポリチオフェンのチオフェン環にアルキル鎖を付与した構造をしている. 一方, PBTTT は, ポリチオフェンにチエノチオフェン縮合環を導入した構造であるジチエニルチエノチオフェンを主鎖骨格としており, 主鎖の高い剛直性によって液晶性を発現することが知られている^[86].

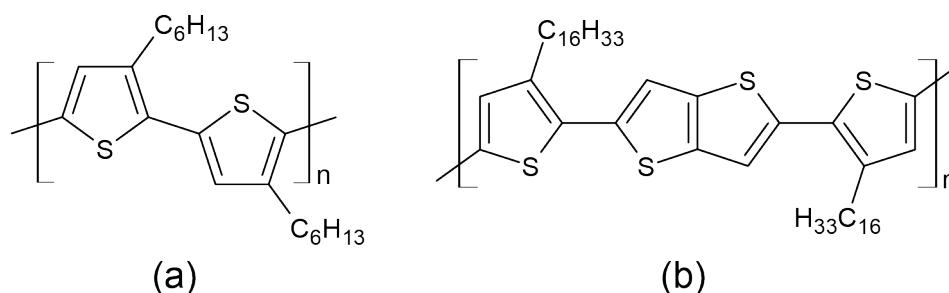


図 2.1 (a) P3HT および(b) PBTTT の分子構造

2.2 実験方法

使用した P3HT (Merck, Lisicon SP001) および PBTTT (Merck, Lisicon SP210) の重量平均分子量 (M_w) はそれぞれ, 3.66×10^4 および 3.76×10^4 g/mol であり, 分子量分散度 (PDI) はいずれも 2.0 であった. P3HT および PBTTT 溶液を次に述べる手順で調製した. P3HT および PBTTT の粉末を溶媒とともにスクリー管に入れて密閉した. P3HT の場合, 室温において 60 分以上超音波攪拌を行い, 試料を完全に溶解させた. PBTTT の場合, 80°C に設定したホットプレート上で加熱しながら 10 分間攪拌することで試料を完全に溶解させた. その後, それぞれの溶液は製膜時の基板温度と同じ温度に設定したホットプレートで保持した.

一軸掃引塗布法であるバーコート法によって薄膜を作製した. バーコート製膜装置を図 2.2 に示す. バーコート法では, 基板上に設置したコーティングバーに溶液を滴下し, コーティングバーを水平に一定速度で掃引することで薄膜を作製した. コーティングバー (オーエスジープロダクツ, OSP-03) の表面には図 2.3 に示すような凹凸加工がなされている. 滴下された溶液は毛細血管現象によって凹凸部に入り込み, 一定量の溶液が常に凹凸部に保持される. コーティングバーは一軸ステージに固定してあり, ステージのつまみをプーリーと V ベルトによってモーターと連結させることで一軸ステージを駆動させた. コーティングバーの掃引速度は, モーター回転速度の調節および変速ギアヘッドを使用して制御した. 基板温度はホットプレートによって制御した. また, 製膜は簡易ドラフトを用いて大気雰囲気下で行った. また, 基板には厚み 0.7 mm のガラス板を用いた. ガラス基板は洗浄液アルカリ洗浄液 (フルウチ化学, セミコクリーン 56), 蒸留水で 5 分間ずつ超音波洗浄し, UV オゾンクリーナー (Filgen, UV253) によって 10

分間オゾン処理を行った。ガラス基板の寸法は、コーティングバーの掃引方向およびそれに垂直な方向の辺がそれぞれ、30 mm および 15 mm の長方形型とした。

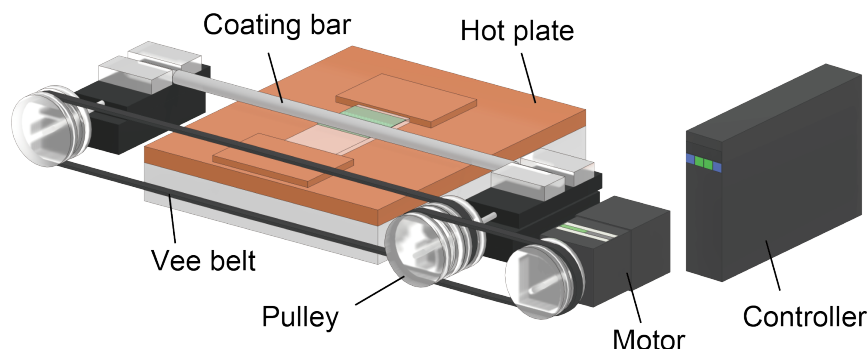


図 2.2 バーコート製膜装置の模式図

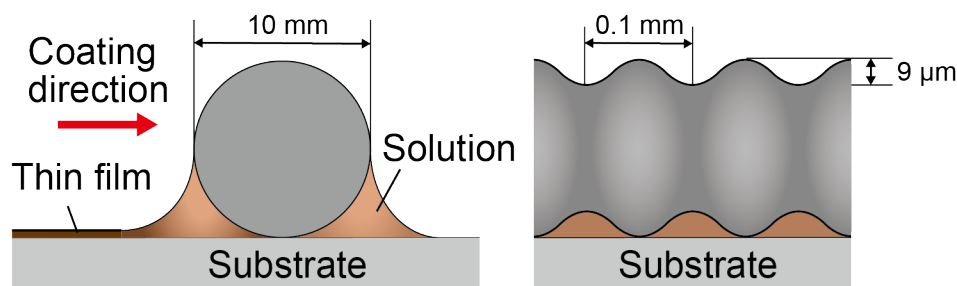


図 2.3 コーティングバーの形状

作製した薄膜を偏光顕微鏡（ニコン，ECLIPSE E600 POL）を用いて観察した。また，分光測定装置（浜松ホトニクス，C7473）を用いて偏光吸光度を測定し，1.3.2 項に示す方法によって配向度を評価した。このとき，吸光度は直径 100 μm 程度の円形の範囲において測定した。ポリマーの凝集形態は原子間力顕微鏡（島津製作所，SPM-9700）を用いて観察した。測定にはカンチレバー（オリンパス，OMCL-AC200TS-C3）を用い，走査速度は 1.0 Hz とした。また，測定は室温，大気雰囲気下で行った。

薄膜の結晶構造については 1.4.3 項に示す GIWAXS 法により解析した。GIWAXS 法では，図 2.4 に示すような二次元検出器（リガク，R-AXIS IV）を用いた。二次元検出器の大きさは 300 mm \times 160 mm であり，画素数は 3000 \times 1600 pixel である。また，X 線源には X 線発生装置（リガク，FR-E）の $\text{CuK}\alpha$ 線（波長：1.54 \AA ）を用いた。X 線の入射角は約 0.2° とし，試料と二次元検出器までの距離は 300 mm とした。得られた二次元画像データを 1.4.3 項の原理に従って q_z - q_{xy} 画像へ変換した。

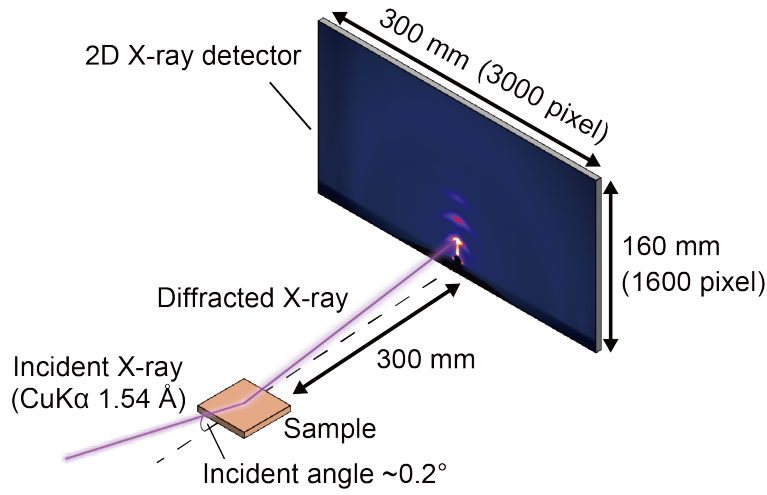


図 2.4 使用した GIWAXS 測定系

作製した薄膜を活性層とするボトムゲートボトムコンタクト型薄膜トランジスタを作製し、薄膜の電氣的異方性を評価した。薄膜トランジスタの作製および特性評価は次の手順で行った。作製した薄膜トランジスタの素子構造およびトランジスタ素子の電極パターンを図 2.5 に示す。ガラス基板と同様の手順で洗浄した熱酸化膜付きシリコン上に、フォトリソグラフィーによってチャンネル長 L が $50\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 W $300\ \mu\text{m}$ の金電極を作製した。シリコン熱酸化膜の膜厚は $300\ \text{nm}$ 、比誘電率は 3.9 である。金電極およびクロム層は電子ビーム蒸着法によって作製し、金電極およびクロム層の膜厚はそれぞれ $20\ \text{nm}$ および $3\ \text{nm}$ とした。また、チャンネル方向は図 2.5 (b) に示すように製膜方向に対して 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° , 90° となるように設計した。活性層として、バーコート法により P3HT および PBTTT 分子配向薄膜を製膜した。

半導体パラメータ・アナライザ(Agilent Technologies 製, Agilent 4155C)を用いて薄膜トランジスタの飽和特性および電気伝達特性を測定した。測定は室温, $5\ \text{Pa}$ 程度の真空中で行った。次式を用いて薄膜トランジスタの電気伝達特性から正孔移動度 μ を算出した^[87]。ここで, $I_{\text{D.sat}}$ は飽和領域におけるドレイン電流, V_{G} はゲート電圧, V_{th} は閾値電圧, C_{i} は絶縁層の単位面積当たりの電気容量である。

$$(I_{\text{D.sat}})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\mu W C_{\text{i}}}{2L}} (V_{\text{G}} - V_{\text{th}}) \quad (2.1)$$

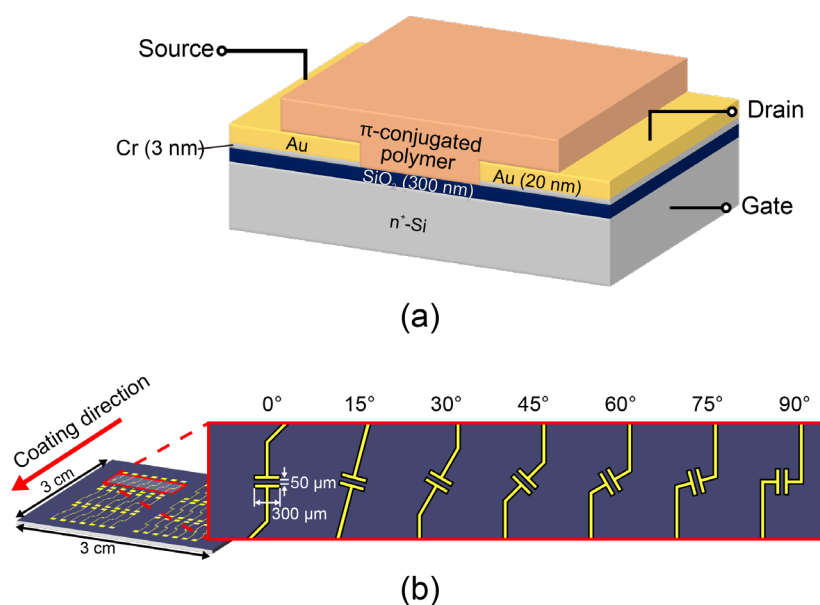


図 2.5 (a) P3HT および PBTTT を活性層とする薄膜トランジスタの素子構造及び(b) トランジスタ素子の電極パターン

2.3 均一な薄膜が作製される条件

2.3.1 溶媒種・基板温度に関する検討

バーコート法により基板上を均一に被覆する π 共役ポリマー薄膜を作製できる条件について検討した。本項では、典型的な π 共役ポリマーとして P3HT を用いて溶媒種や製膜時の基板温度について検討した。溶媒は、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、*p*-キシレンを用い、製膜時の基板温度は 20–80 °C とした。使用した溶媒の主な物性を表 2.1 に示す。

表 2.1 使用した溶媒の主な物性値

Solvent	Boiling point (°C)	Density (g/mL)	Viscosity (mPa·s)
chloroform	61.2	1.482	0.51 (30 °C)
toluene	110.6	0.866	0.56 (25 °C)
chlorobenzene	132.0	1.11	0.81 (20 °C)
<i>p</i> -xylene	138.4	0.861	0.60 (25 °C)

バーコート法によって作製した P3HT 薄膜の顕微鏡観察像を図 2.6 に示す。ここで、溶液濃度は 10 g/L とし、コーティングバーの掃引速度は 200 $\mu\text{m/s}$ とした。コーティングバー掃引方向は図中右方向である。本項以降、コーティングバーの掃引速度および掃引方向をそれぞれ、製膜速度および製膜方向と呼ぶ。

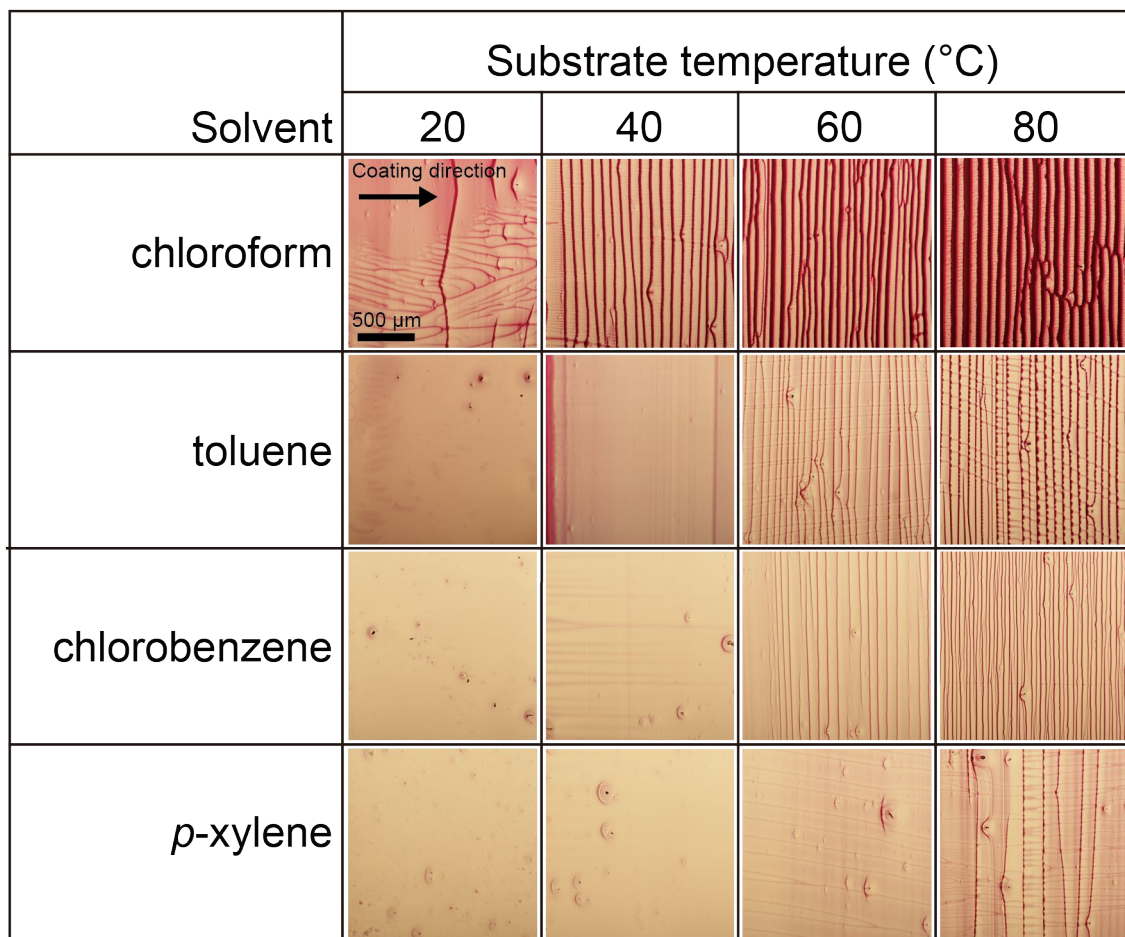


図 2.6 バーコート法によって作製した P3HT 薄膜のテクスチャ

トルエンを溶媒とした場合、基板温度 20 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$ において基板上を均一に被覆する薄膜が得られた。基板温度 40 $^{\circ}\text{C}$ で作製した薄膜の典型的な膜厚は約 30 nm であった。一方、60 $^{\circ}\text{C}$ 以上で製膜した薄膜は縦に細かい縞を含むテクスチャとなった。この縦縞状のドメインでは膜厚が大きくなっており、濃い色の縦縞部分と色の薄い縦縞以外の部分の典型的な膜厚は、それぞれ約 100 nm, 10 nm であった。また、縦縞は製膜方向に沿って周期的に存在しており、その典型的な周期は 30–50 μm であった。このような構造は、液滴の蒸発時におけるコーヒーリング効果と同様の現象により形成されたと考えられる^[88, 89]。

縦縞状ドメインの形成原理の模式図を図 2.7 に示す。塗布製膜過程では、溶液・基板・空気の表面張力の釣り合いにより、コーティングバー付近に図 2.7(a)のようなメニスカスが形成されている。このとき、メニスカスと基板の接触線はコーティングバーの掃引に追従して移動しようとするが、基板/溶液界面の張力が十分大きいと接触線は固定されて動けない。その結果、メニスカスは引き延ばされるように変形し、薄膜は接触線が固定された位置のみに形成される。メニスカスの変形による弾性エネルギーが十分大きくなると、接触線は図 2.7(b)のように大きく移動し、移動先で再び固定される。このような過程が繰り返し起こることで縦縞状ドメインが形成されると考えられる。基板温度が高温の場合のみ縦縞状ドメインが現れたのは、高温になるほど溶媒の蒸発速度が大きく、かつ溶媒の粘度が高温になるほど低下し、メニスカスの変形が顕著になるためと考えられる。

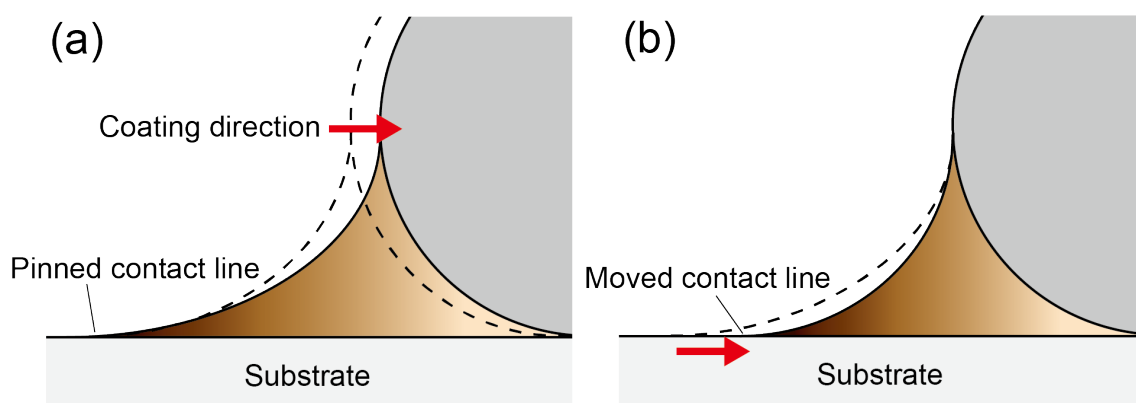


図 2.7 縦縞状ドメインの形成原理の模式図

(a)表面張力の釣り合いによる接触線の固定

(b)メニスカスの変形による接触線の移動と再固定

溶媒がクロロホルム、クロロベンゼン、*p*-キシレンの場合、縦縞状ドメインはそれぞれ、40℃、60℃、80℃以上の基板温度で生じた。したがって、溶媒の沸点が高いほど、縦縞状のドメインが生じる温度が高くなると考えられる。

以上、バーコート法により基板を均一に被覆する薄膜を得るためには、トルエン、クロロベンゼン、*p*-キシレン等の沸点が高い溶媒を用いて、20–40℃程度の低い基板温度において製膜を行う必要があることが分かった。

2.3.2 製膜速度に関する検討

本項では、作製された薄膜の均一性と製膜速度の関係について検討した。製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$, 33 $\mu\text{m/s}$, 20 $\mu\text{m/s}$, 3.3 $\mu\text{m/s}$ で作製した P3HT 薄膜のテクスチャを図 2.8 に示す。ここでは溶媒をトルエン、基板温度を 40 $^{\circ}\text{C}$ とした。いずれの速度においても基板上を均一に被覆する薄膜が得られた。200 $\mu\text{m/s}$, 33 $\mu\text{m/s}$, 20 $\mu\text{m/s}$, 3.3 $\mu\text{m/s}$ で作製した典型的な膜厚は、約 30 nm, 160 nm, 300 nm, 520 nm となり、製膜速度と膜厚はほぼ反比例の関係にあった。これは、製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ 以下の製膜過程が evaporation 機構に支配されていることを表している^[44]。Evaporation 機構では、膜厚 d と製膜速度 v の関係は以下の式で与えられる。

$$d = \frac{C Q_{\text{evap}}}{\rho L} v^{-1} \quad (2.2)$$

ここで、 Q_{evap} は溶媒の蒸発速度、 C は溶液濃度、 L は製膜に垂直な方向の基板の長さ、 ρ は薄膜における密度である。

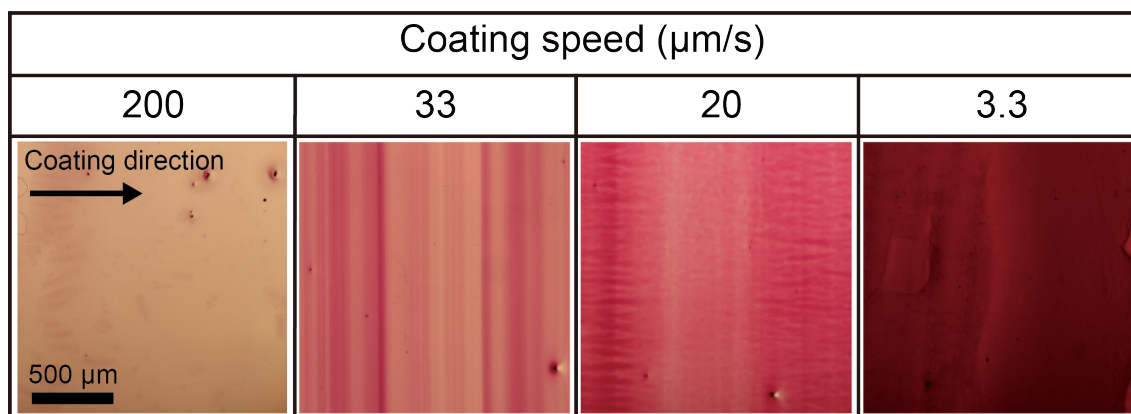


図 2.8 P3HT 薄膜のテクスチャの製膜速度依存性

2.4 分子配向性と溶媒種・基板温度の関係

2.4.1 P3HT の場合

本項では、P3HT の分子配向性と用いた溶媒の関係および分子配向性と基板温度の関係について検討した。溶媒は、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、 p -キシレンを用い、製膜時の基板温度は 20–80 $^{\circ}\text{C}$ とした。バーコート法により作製した P3HT 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.9 に示す。製膜方向は図中右方向である。図中の P と A はそれぞれ、偏光子と検光子の方向を表している。

トルエンを溶媒とした場合、基板温度 20–40 °C で製膜したとき薄膜全体において一様に偏光子と検光子の回転に応じた明暗の変化が見られた。偏光子が製膜方向と平行のとき、これらのテクスチャは最も暗い消光位となり、偏光子と検光子をそれぞれ 45°回転させるとドメインは最も明るい対角位となった。この明暗の変化は薄膜の複屈折に起因しており、薄膜全体に渡って P3HT が一様に配向していると考えられる。一方、基板温度 60–120 °C で製膜した薄膜には明暗の変化が現れず、P3HT は無配向となっていると考えられる。

クロロホルムを溶媒とした場合、基板温度 20–60 °C で作製した薄膜では、偏光子と検光子を回転させた場合においてもほぼ明暗は変化せず、P3HT は無配向となっていると考えられる。一方、基板温度 80 °C で作製した薄膜では、縦縞状のドメインにおいて明確に明暗の変化が現れた。このため、縦縞状のドメイン内で P3HT が配向していると考えられる。クロロベンゼンおよび *p*-キシレンを溶媒とした場合は、いずれの基板温度についても明確な明暗の変化は見られなかった。そのため、P3HT はほぼ無配向状態となっていると考えられる。

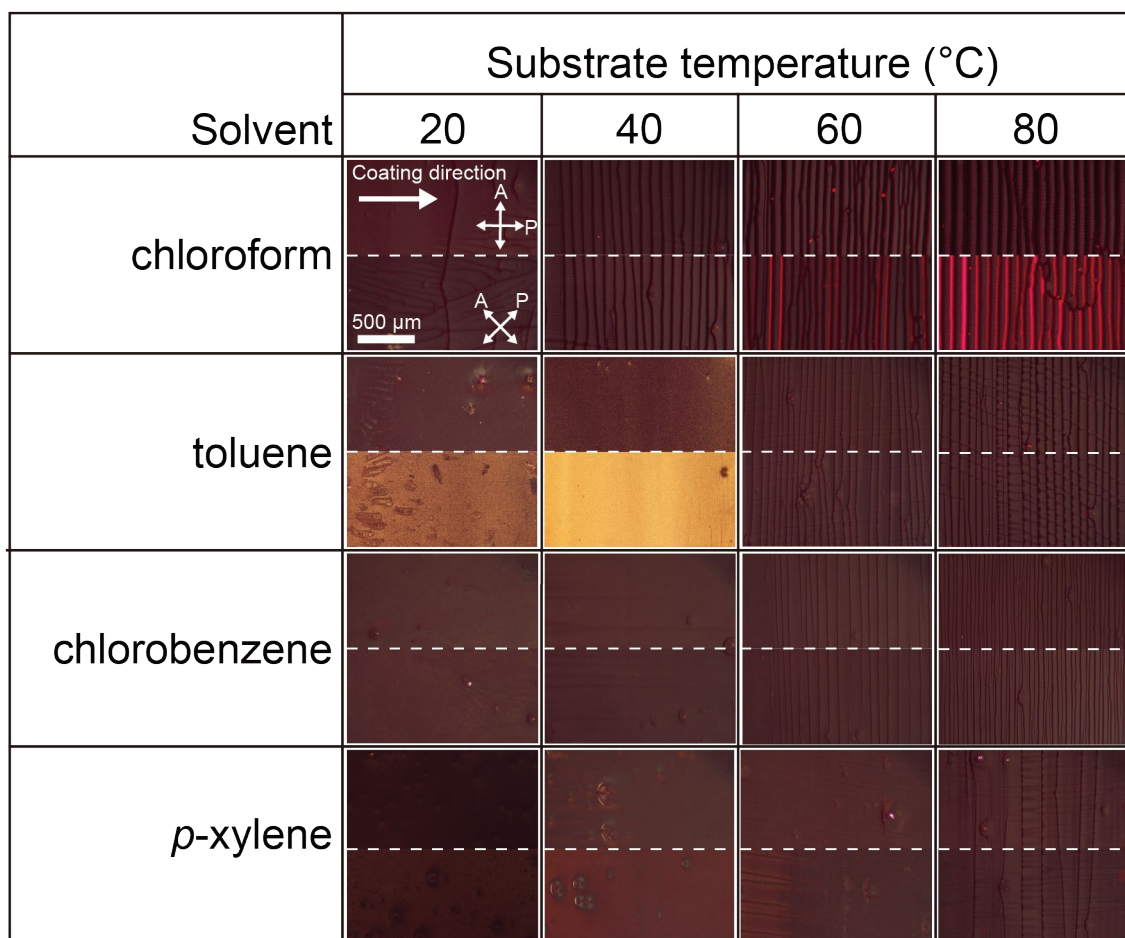


図 2.9 P3HT 薄膜の偏光顕微鏡像

写真の上半分と下半分はそれぞれ、偏光子が製膜方向に対して 0° および 45° の場合

偏光顕微鏡観察における偏光子および検光子の回転に応じた明暗の変化が最も顕著であった薄膜について、偏光 UV-vis-IR 法に基づく分子配向性の評価を行った。典型的な P3HT 分子配向薄膜の偏光吸収スペクトルおよび分子配向薄膜の吸収ピーク 560 nm における偏光吸収 (Abs) の入射偏光角 (φ) 依存性を図 2.10 に示す。ここで、溶媒はトルエン、基板温度は 40°C である。図 2.10(a)中の青線と赤線はそれぞれ、製膜方向に対して平行および垂直方向の偏光に対する吸光度を表している。図 2.10(b)中の赤線は式(2.3)によるフィッティングによって得られた曲線である。

$$Abs(\varphi) = -\log[A + B \sin^2(\varphi - \varphi_0)] \quad (2.3)$$

ここで、フィッティングパラメータは A , B , φ_0 であり, $\varphi = 0^\circ$ は製膜方向とした. また, φ_0 は偏光吸収が最大になる偏光方向を表している. P3HT 分子配向薄膜から得られたフィッティングパラメータの値を表 2.2 に示す.

波長 560 nm および 630 nm 付近において P3HT の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因するピークが見られた. 入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のとき, 吸光度はそれぞれ最小および最大となった. 1.3.2 項で述べたように, π 共役系ポリマーは主鎖方向に強い吸収を示すため, P3HT の主鎖は製膜方向に対して垂直に配向していると考えられる. 波長 560 nm の偏光吸光度を用いて, 式(2.4)で定義される二次元配向パラメータ S を計算したところ, S は-0.204 となった.

$$S = \frac{Abs(0^\circ) - Abs(90^\circ)}{Abs(0^\circ) + Abs(90^\circ)} \quad (2.4)$$

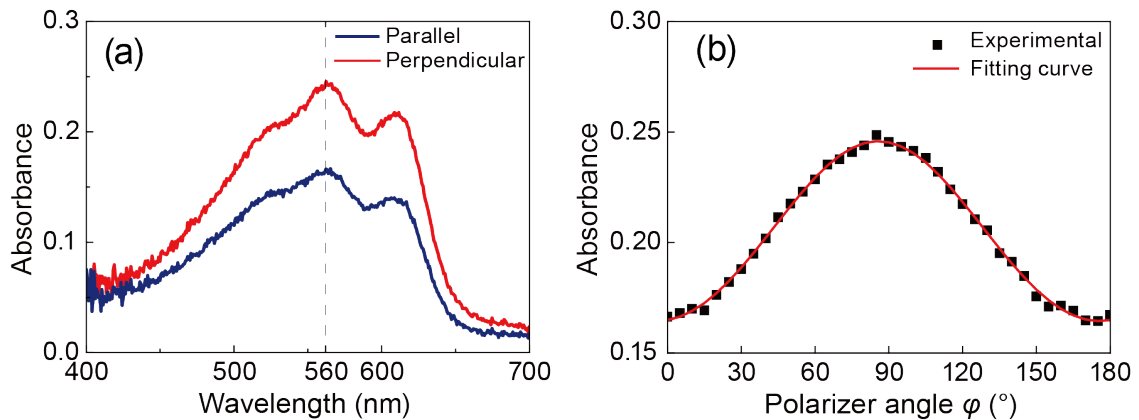


図 2.10 トルエン溶媒, 基板温度 40°C において作製した P3HT 分子配向薄膜の(a) 偏光吸収スペクトルおよび(b) 偏光吸収の入射偏光角依存性

表 2.2 トルエン溶媒, 基板温度 40°C において作製した P3HT 分子配向薄膜から得られたフィッティングパラメータ

φ_0	A	B
88.2	0.608	0.112

2.4.2 PBTTT の場合

PBTTT はトルエンや *p*-キシレンなどの一般的な有機溶媒に対する溶解性が低い。そこで本項では、比較的高い溶解性を有する溶媒であるトリクロロエチレンを用い、30–60 °C の範囲で分子配向性と基板温度の関係を検討した。ここで、溶液濃度は 3.0 g/L とした。また、製膜速度は 200 $\mu\text{m/s}$ とした。トリクロロエチレンとクロロホルムの主な物性値を表 2.3 に示す。トリクロロエチレンの沸点はクロロホルムより高く、密度および粘度はほぼ同じである。

表 2.3 トリクロロエチレンとクロロホルムの主な物性値

Solvent	Boiling point (°C)	Density (g/mL)	Viscosity (mPa·s)
trichloroethylene	87.2	1.464	0.55 (25 °C)
chloroform	61.2	1.482	0.51 (30 °C)

バーコート法により作製した PBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.11 に示す。基板温度が 30 °C の場合、比較的均一なテクスチャの薄膜が得られた。偏光子が製膜方向と平行のとき、薄膜全体で一様に暗い消光位となり、偏光子と検光子をそれぞれ 45°回転させると対角位となりドメインは一様に明るくなった。したがって、薄膜全体に渡って PBTTT が一様に配向していると考えられる。

基板温度が 40–60 °C の場合、P3HT 薄膜に見られたものと同様の縦縞状ドメインが確認できた。2.4.1 項において、クロロホルム溶媒、基板温度 80 °C で作製した P3HT 薄膜と同様に、PBTTT 薄膜の縦縞状ドメインには偏光子と検光子の回転に応じて消光位および対角位が見られた。したがって、縦縞状ドメイン内において PBTTT は一様に配向していると考えられる。

基板温度 40 °C で作製した薄膜について、2.4.1 項と同様に偏光 UV-vis-IR 法に基づく分子配向性の評価を行った。PBTTT 分子配向薄膜の偏光吸収スペクトルおよび分子配向薄膜の吸収ピーク 550 nm における偏光吸収の入射偏光角依存性を図 2.11 に示す。また、偏光吸収の入射偏光角依存性から得られたフィッティングパラメータを表 2.4 に示す。

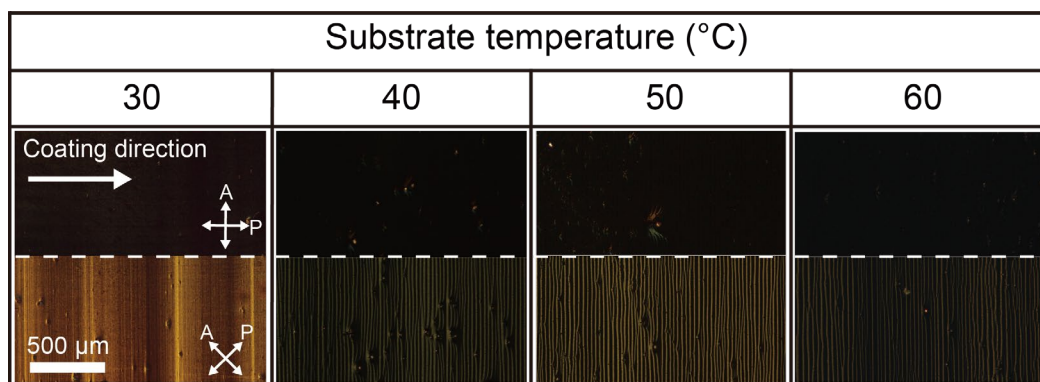


図 2.11 トリクロロエチレン溶媒, 基板温度 30°C において作製した PBTBT 薄膜の偏光顕微鏡像
写真の上半分と下半分はそれぞれ, 偏光子が製膜方向に対して 0°および 45°の場合

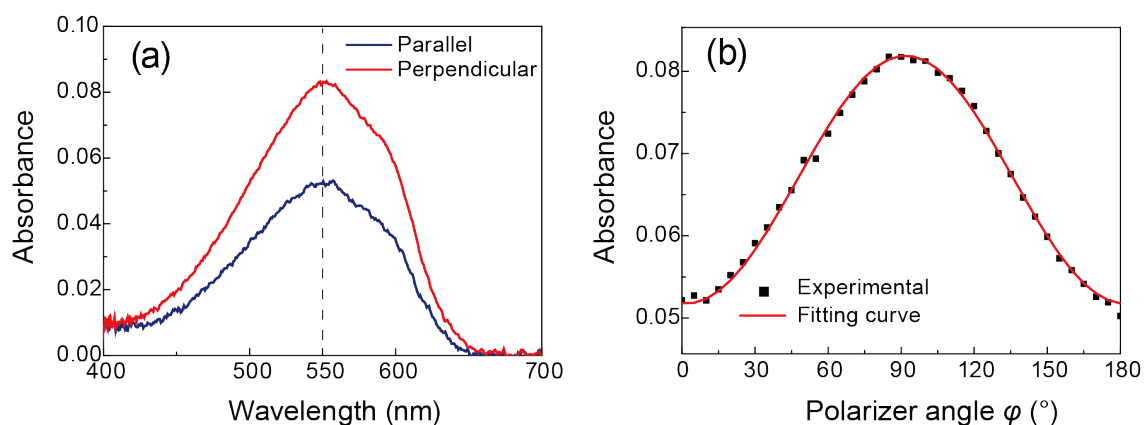


図 2.11 トリクロロエチレン溶媒, 基板温度 30°C において作製した PBTBT 分子配向薄膜の(a) 偏光吸収スペクトルおよび(b) 偏光吸収の入射偏光角依存性

表 2.4 トリクロロエチレン溶媒, 基板温度 30°C において作製した PBTBT 分子配向薄膜から得られたフィッティングパラメータ

φ_0	A	B
91.9	0.828	0.0595

波長 550 nm 付近において PBTBT の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因するピークが見られた。P3HT の分子配向薄膜と同様に, PBTBT 薄膜の吸光度は, 入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のとき, それぞれ最小および最大となった。したがって, PBTBT の

主鎖は製膜方向に対して垂直に配向していると考えられる。二次元配向パラメータ S は -0.256 と算出された。

2.5 分子配向性と製膜速度の関係

2.5.1 P3HT の場合

本項では P3HT の分子配向性と製膜速度の関係について検討した。溶媒としてトルエンを用い、製膜時の基板温度は $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。溶液濃度は 10 g/L とし、製膜速度は $200\text{ }\mu\text{m/s}$, $33\text{ }\mu\text{m/s}$, $20\text{ }\mu\text{m/s}$, $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ とした。バーコート法により作製した P3HT 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.12 に示す。

製膜速度を $200\text{ }\mu\text{m/s}$ とした場合、2.4.1 項で検討した通り、P3HT は薄膜全体において一様に配向しており、明暗が偏光子と検光子の回転に応じて一様に変化した。製膜速度を $33\text{ }\mu\text{m/s}$, $20\text{ }\mu\text{m/s}$ とした場合、偏光子と検光子の回転に応じた変化は僅かに認められた。製膜速度を $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ とした場合、偏光顕微鏡像は偏光子および検光子の方向によらず明るさに変化がなく、明確な消光が確認できなかった。これは、P3HT が一様に配向しておらず、配向方向が異なる微小なドメインが混在しているためと考えられる。

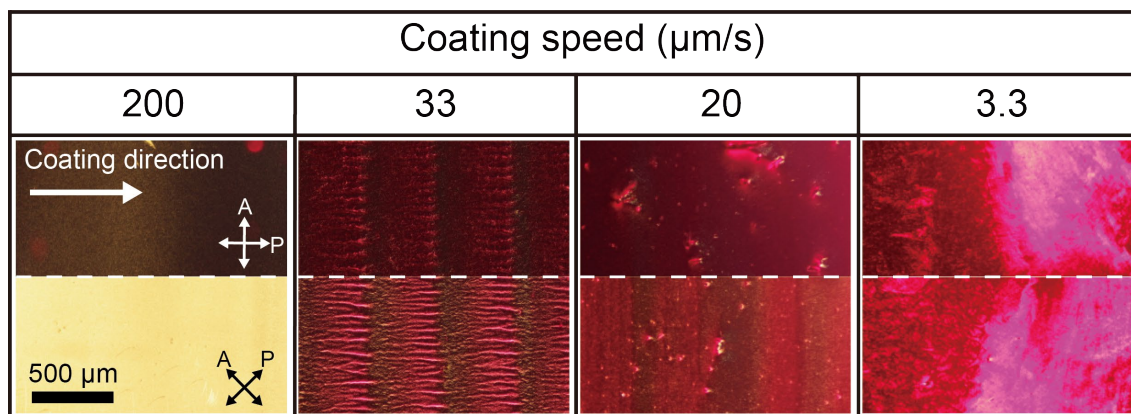


図 2.12 P3HT 薄膜の偏光顕微鏡像の製膜速度依存性

写真の上半分と下半分はそれぞれ、偏光子が製膜方向に対して 0° および 45° の場合

作製した P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトルおよび偏光吸収の入射偏光角依存性を図 2.13 に示す。ここで、製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$, $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ の薄膜は、膜厚が大きいためにピーク波長付近の透過光強度が検出器限界まで低くなった。そのため、製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$, $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ で作製した薄膜については、それぞれ、透過光強度が十分比較可能な波長

605 nm, 625 nm において光吸収の入射偏光角依存性を測定した. 2.4 節と同様のフィッティングにより得られたフィッティングパラメータ, および算出した二次元配向パラメータ S を表 2.5 に示す.

製膜速度を 200 $\mu\text{m/s}$ とした場合, 2.4.1 項で示した偏光吸収スペクトルと同様に, 入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のとき吸光度はそれぞれ最小および最大となった. また, S の値も 2.4.1 項の結果とほぼ同等であった. 一方, 製膜速度を 33 $\mu\text{m/s}$ とした場合, 製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ と同様の傾向が見られたが, S の値は-0.015 と非常に低くなった. 製膜速度を 20 $\mu\text{m/s}$, 3.3 $\mu\text{m/s}$ とした場合は, S の値はほぼ 0 となり, P3HT の配向は巨視的に無配向となっていると考えられる.

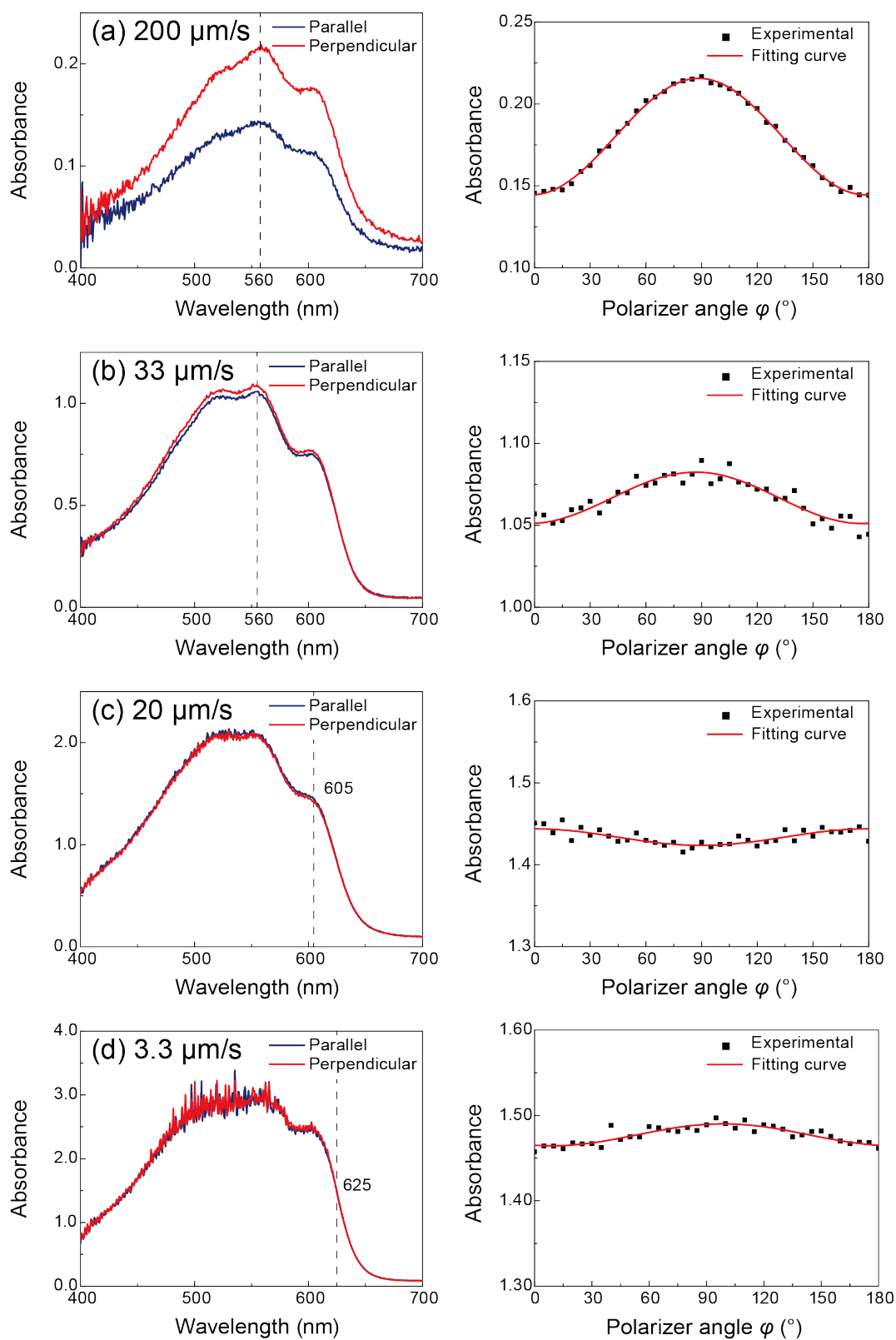


図 2.13 P3HT 薄膜の偏光吸収スペクトル(左)および偏光吸収の入射偏光角依存性(右)
製膜速度は (a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 33 $\mu\text{m/s}$, (c) 20 $\mu\text{m/s}$, (d) 3.3 $\mu\text{m/s}$

表 2.5 P3HT 薄膜から得られたフィッティングパラメータ

Coating speed ($\mu\text{m/s}$)	φ_0	A	B	S
200	88.5	0.608	0.108	-0.197
33	86.8	0.083	0.006	-0.015
20	0.3	0.034	0.002	0.007
3.3	98.7	0.032	0.002	-0.009

2.5.2 PBTTT の場合

本項では PBTTT の分子配向性と製膜速度の関係について検討した。溶媒としてトリクロロエチレンを用い、基板温度は 30°C とした。溶液濃度は 3.0 g/L とし、製膜速度は $200\text{ }\mu\text{m/s}$, $33\text{ }\mu\text{m/s}$, $20\text{ }\mu\text{m/s}$, $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ とした。バーコート法により作製した PBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.14 に示す。なお、製膜速度 $200\text{ }\mu\text{m/s}$ の薄膜については、2.4.2 項において基板温度 40°C にて作製した薄膜と同じものを示している。

いずれの製膜速度においても、均一なテクスチャの薄膜が得られた。PBTTT は薄膜全体において一様に配向しており、偏光子と検光子の回転に応じてテクスチャの明暗が一様に変化した。製膜速度が $33\text{ }\mu\text{m/s}$, $20\text{ }\mu\text{m/s}$, $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ の場合、製膜速度 $200\text{ }\mu\text{m/s}$ の薄膜のような明確な消光が確認できなかった。これは、PBTTT が一様に配向しておらず、配向方向が異なる微小なドメインが混在しているためと考えられる。ただし、P3HT の場合とは異なり、製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$ や $3.3\text{ }\mu\text{m/s}$ で作製した PBTTT 薄膜の消光位と対角位は明確に区別できた。したがって、低速で作製した場合においても、PBTTT は巨視的に無配向とはならず、配向方向がある程度揃っていると考えられる。

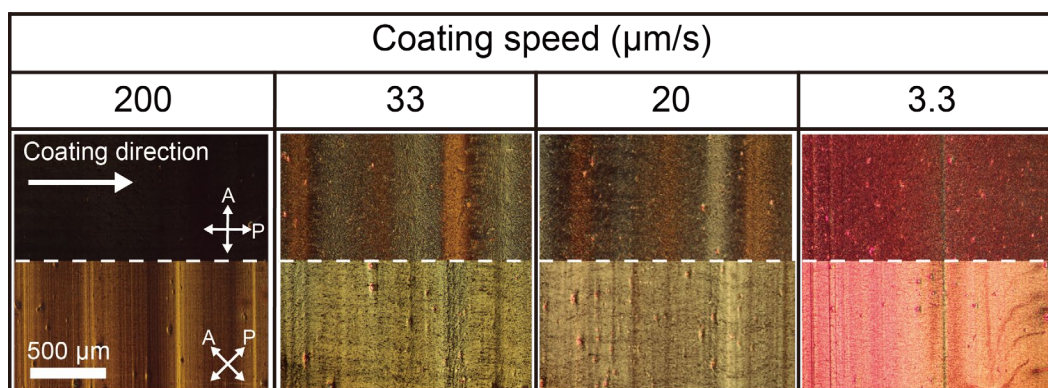


図 2.14 PBTTT 薄膜の偏光顕微鏡像の製膜速度依存性

写真の上半分と下半分はそれぞれ、偏光子が製膜方向に対して 0° および 45° の場合

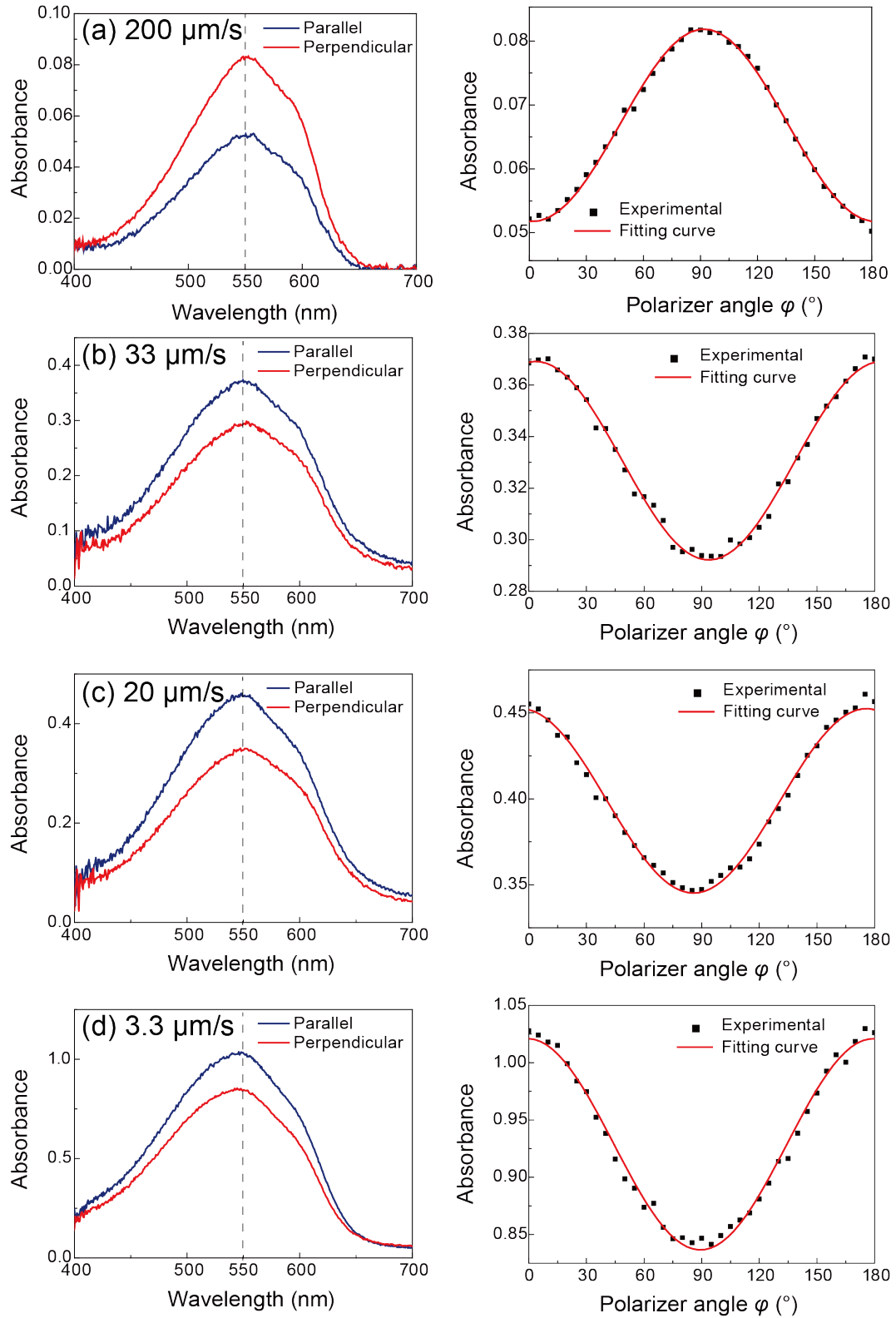


図 2.15 PBTBT 薄膜の偏光吸収スペクトル(左)および偏光吸収の入射偏光角依存性(右)
製膜速度は (a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 33 $\mu\text{m/s}$, (c) 20 $\mu\text{m/s}$, (d) 3.3 $\mu\text{m/s}$

作製した PBTTT 薄膜の偏光吸収スペクトルおよび吸収ピーク 550 nm における偏光吸収の入射偏光角依存性を図 2.15 に示す。また、偏光吸収の入射偏光角依存性から得られたフィッティングパラメータを表 2.6 に示す。2.4.2 項で示した通り、製膜速度が 200 $\mu\text{m/s}$ の場合、入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のとき吸光度はそれぞれ最小および最大であった。一方で、製膜速度が 33 $\mu\text{m/s}$, 20 $\mu\text{m/s}$, 3.3 $\mu\text{m/s}$ の場合、入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のとき吸光度はそれぞれ最大および最小となり、 S は正の値となった。これは、PBTTT の主鎖が製膜方向に対して平行に配向していることを表している。 S の絶対値は、200 $\mu\text{m/s}$ のとき最も高く、33 $\mu\text{m/s}$ 以下の製膜速度の場合では低速になるほど高い値となった。このような結果は、低速になるほど配向度が低下する P3HT と顕著に異なる結果である。本項以降、製膜方向に平行および垂直に配向した状態をそれぞれ、平行配向および垂直配向と呼ぶ。

表 2.6 PBTTT 薄膜から得られたフィッティングパラメータ

Coating speed ($\mu\text{m/s}$)	φ_0	A	B	S
200	91.9	0.828	0.0595	-0.225
33	3.7	0.427	0.0827	0.116
20	176.7	0.351	0.1002	0.136
3.3	179.4	0.094	0.0942	0.172

PBTTT の平行配向および垂直配向が生じる条件について検討するため、 S の値の詳細な製膜速度依存性を調べた。PBTTT 薄膜における二次元配向パラメータ S の製膜速度依存性を図 2.16 に示す。 S は製膜速度 10–60 $\mu\text{m/s}$ の範囲で正の値となり、80–200 $\mu\text{m/s}$ で負の値となった。これらを低速領域および高速領域とすると、それぞれの速度領域で PBTTT は平行配向および垂直配向となっていることを意味している。

PBTTT 薄膜の膜厚と製膜速度の関係を図 2.17(a)に示す。また、膜厚 d と製膜速度 v の関係のべき指数を線形フィッティングにより算出したところ、べき指数は約-0.91 となり、ほぼ反比例の関係となっていることが分かった。したがって、製膜速度 10–200 $\mu\text{m/s}$ の範囲における PBTTT のバーコート製膜の様式は evaporation 機構であることが分かる。 S の値と膜厚の関係を図 2.17 (b)に示す。膜厚が増大すると S の値は負の値から正の値へと変化し、一定値へと収束していくような関係が見られた。 S の値は膜厚 30–100 nm の範囲で著しく変化し、それ以上の膜厚では大きく変化しないことから、膜

厚が大きな薄膜中には平行配向および垂直配向となっている PBT TT が混在している可能性が考えられる。

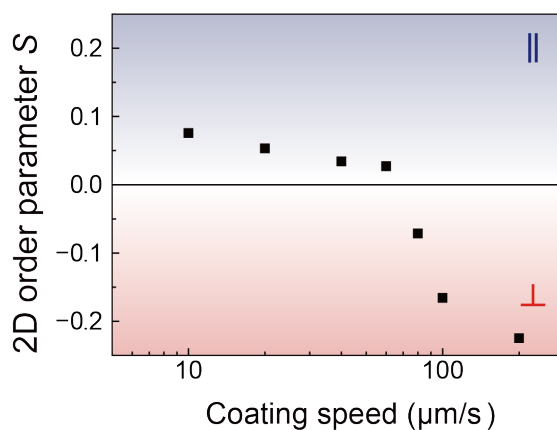


図 2.16 PBT TT 薄膜の二次元配向パラメータの製膜速度依存性

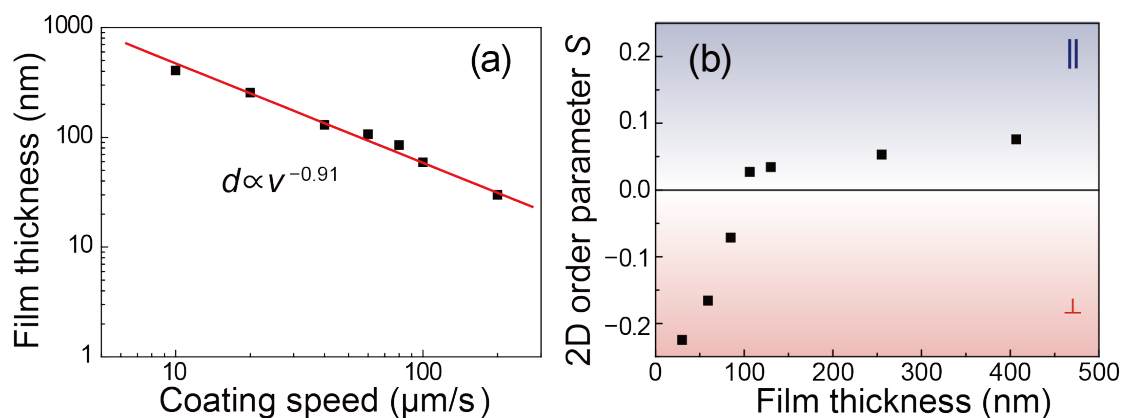


図 2.17 PBT TT 薄膜の(a)膜厚と製膜速度の関係および(b)二次元配向パラメータと膜厚の関係

2.6 分子配向薄膜におけるポリマーの凝集形態と結晶構造

2.6.1 P3HT の場合

2.4 節および 2.5 節で検討した条件のうち、特に配向度が高い薄膜が得られた条件、溶媒：トルエン、基板温度：40 °C、製膜速度：200 $\mu\text{m/s}$ において薄膜を作製し、薄膜中の P3HT の凝集形態および結晶構造を調べた。ここで、溶液濃度は 10 g/L とした。

P3HT 分子配向薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 2.18 に示す。ここで、製膜方向は図中右方向である。図 2.18 (a)に示す測定範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の AFM 像には繊維状のモルフォロジが見られた。一つ一つの繊維状構造の幅は $30\text{--}50\ \text{nm}$ 程度であり、図 2.18 (b)に示す測定範囲 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の AFM 像から繊維状構造が幅 $25\ \text{nm}$ 程度の更に細いファイバー状の微細構造によって構成されていることが分かった。複数の P3HT 分子が集合してファイバー構造を形成し^[82, 83]、それぞれのファイバー構造が更に繊維状構造を形成していると考えられる。AFM 像においては、繊維状構造やファイバー構造が特定の方向に配向している様子は確認できなかった。P3HT 薄膜の二次元配向パラメータは高くとも 0.25 程度であるため、配向のばらつきが大きく、AFM では明確な配向の様子が確認できなかったと考えられる。

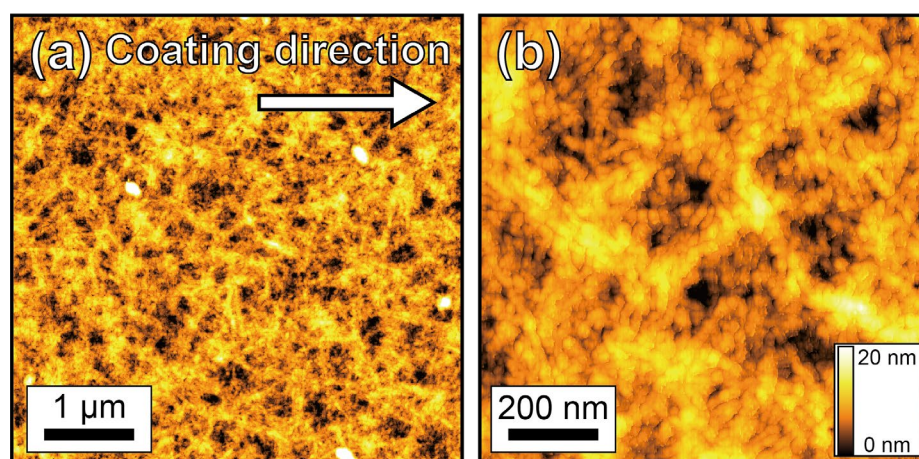


図 2.18 P3HT 分子配向薄膜の原子間力顕微鏡像

(a) 測定範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, (b) 測定範囲 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

P3HT 薄膜に対して、GIWAXS 法による X 線回折測定を行った。P3HT 分子配向薄膜の GIWAXS パターンを図 2.19 に示す。図 2.19 (a)および(b)はそれぞれ、入射 X 線方向が製膜方向に対して平行および垂直の場合の GIWAXS パターンである。いずれの X 線入射方向についても、面外方向 ($q_y = 0$)にラメラスタック(100)の面間隔に起因するピークが得られた^[90]。したがって、P3HT は薄膜中において共役面が基板に垂直な edge-on 配向であると考えられる^[59]。ラメラスタック間隔は $17.7\ \text{\AA}$ であった。一方、面内方向 ($q_z = 0$)についてはいずれの X 線入射方向の場合も明確なピークが得られなかった。これは、P3HT の結晶性が低く、面内にほとんど秩序性が存在しないためと考えられる。

ラメラスタック(100)のピークに関する極角 χ プロファイルを図 2.20 に示す. 図 2.20 中の青線および赤線はそれぞれ, X 線入射方向が製膜方向に平行および垂直の場合の χ プロファイルを表している. χ プロファイルは pseudo-Voigt 関数^[91]によってフィッティングした. Pseudo-Voigt 関数はローレンツ分布とガウス分布の線形和で表されるピーク関数であり, 式(2.5)で定義される. ここで, x_c はピーク中心, A はピークの面積, w は半値幅 (FWHM), y_0 はベースライン, m_u はローレンツ分布とガウス分布の比率を表す. X 線入射方向が製膜方向に平行および垂直の場合, χ プロファイルの FWHM はそれぞれ 13.5° および 15.8° となっており, 薄膜中の P3HT は方向のばらつきが少ない edge-on 配向になっていることが分かった.

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} \exp \left(-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2 \right) \right] \quad (2.5)$$

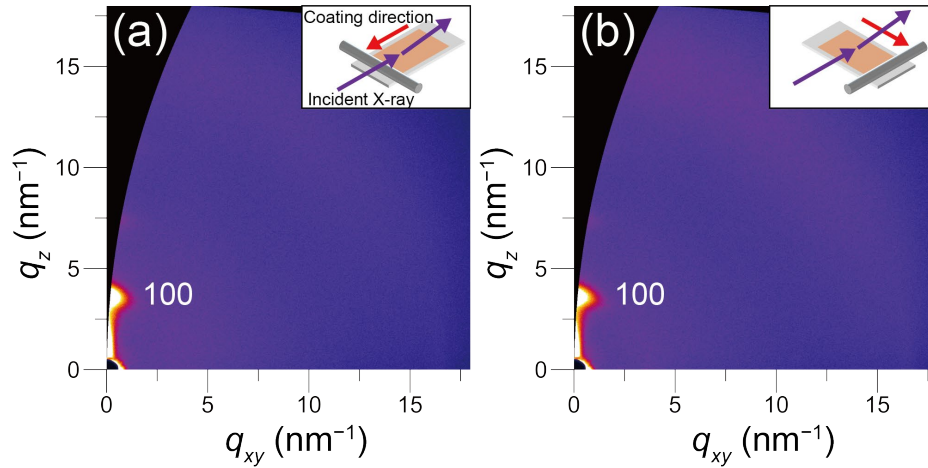
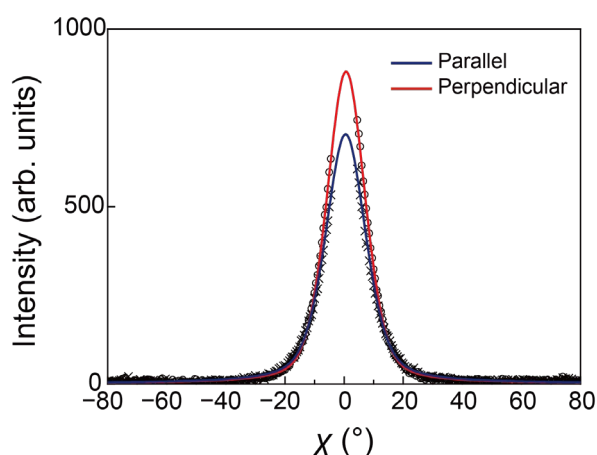


図 2.19 P3HT 分子配向薄膜の GIWAXS パターン
(a) 入射 X 線方向が製膜方向に平行
(b) 入射 X 線方向が製膜方向に垂直

図 2.20 P3HT 分子配向薄膜の χ プロファイル

2.6.2 PBTTT の場合

2.4 節および 2.5 節で検討した条件のうち、典型的な平行配向および垂直配向を示す薄膜が得られた条件（溶媒：トリクロロエチレン，基板温度：40 °C，製膜速度：20 $\mu\text{m/s}$ ，200 $\mu\text{m/s}$ ）において薄膜を作製し，薄膜中の PBTTT の凝集形態および結晶構造を調べた．ここで，溶液濃度は 3.0 g/L とした．

PBTTT 分子配向薄膜の AFM 像を図 2.21 に示す．ここで，製膜方向は図中右方向である．製膜速度が 200 $\mu\text{m/s}$ の場合，幅が 20 nm 程度の小さな棒状の構造が多数見られた．この棒状構造は，PBTTT 分子鎖が束になることで形成されていると考えられる．一方，製膜速度が 20 $\mu\text{m/s}$ の場合，幅が 100 nm 程度の大きな棒状の構造が見られた．この構造は図 2.21 (a)に見られた小さな棒状構造がさらに集合して形成された凝集体であると考えられる．PBTTT は溶液中で小さな棒状構造を形成しており，さらにその小さな棒状構造が集合して大きな円柱状あるいは球状の凝集体を形成することが報告されている^[55]．報告されている構造は，溶媒や溶液の濃度に依存しているが，本実験において，図 2.21 (a)および(b)の薄膜作製に使用した溶媒，濃度はともに同じである．製膜速度が異なることで溶液の実質的な濃度が変化し，凝集形態の違いをもたらしたと考えられる．

2.4 節および 2.5 節で検討した通り，図 2.21 (a)および(b)の薄膜において PBTTT はそれぞれ垂直および平行配向となっているはずである．棒状構造は PBTTT 分子鎖が束状となって形成されていると考えると，図 2.22 に示すように，小さな棒状構造は製膜方向に垂直に，大きな棒状の凝集体は製膜方向に平行に配向していると考えられる．

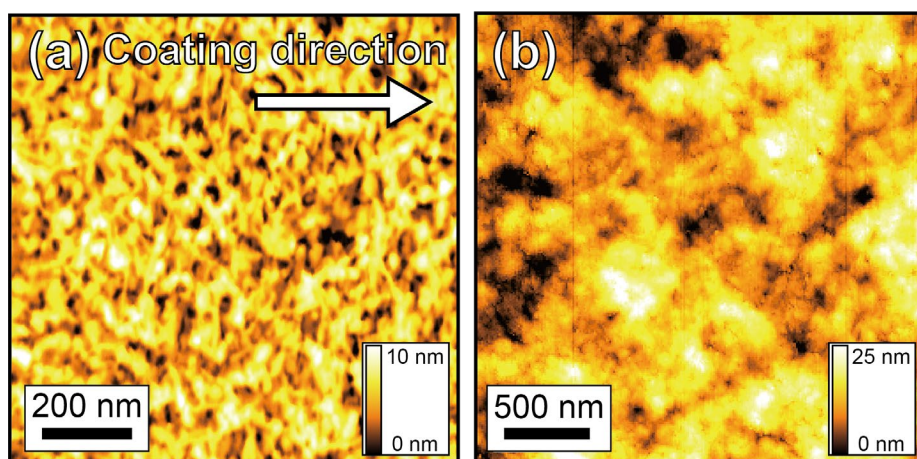


図 2.21 PBTTT 分子配向薄膜の原子間力顕微鏡像
製膜速度は(a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 20 $\mu\text{m/s}$

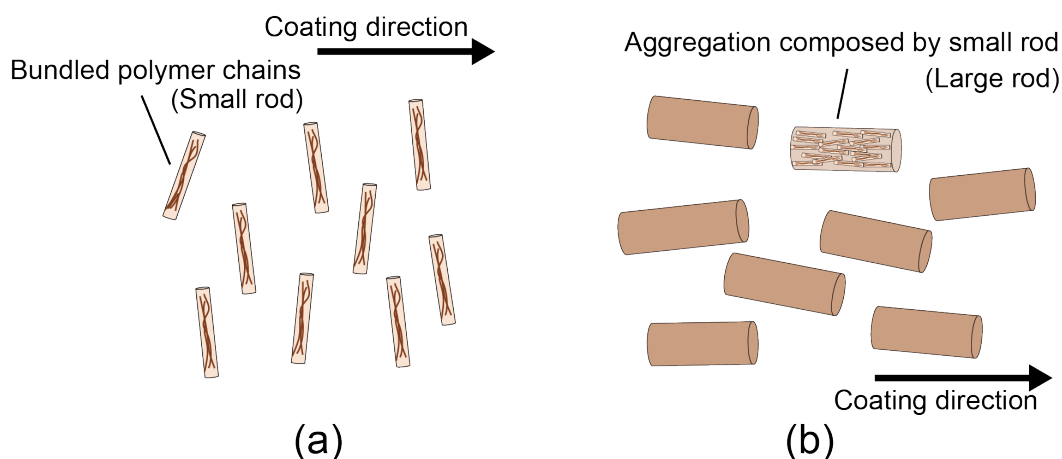


図 2.22 予想される PBTTT の凝集形態の模式図
製膜速度は(a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 20 $\mu\text{m/s}$

PBTTT 薄膜に対して, GIWAXS 法による X 線回折測定を行った. 製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ および 20 $\mu\text{m/s}$ で作製した PBTTT 分子配向薄膜の GIWAXS パターンをそれぞれ図 2.23 および図 2.24 に示す. 図の(a)および(b)はそれぞれ, 入射 X 線方向が製膜方向に対して平行および垂直の場合の GIWAXS パターンである. いずれの製膜速度についても, X 線入射方向に依存せず, 面外方向 ($q_{xy}=0$)にラメラスタック($h00$)の面間隔に起因するピークが得られた^[90]. したがって, PBTTT は薄膜中において共役面が基板に垂直な edge-on 配向になっていると考えられる. ラメラスタック間隔は, 製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$, 20 $\mu\text{m/s}$ の場合でそれぞれ 26.0 Å, 24.5 Å であった.

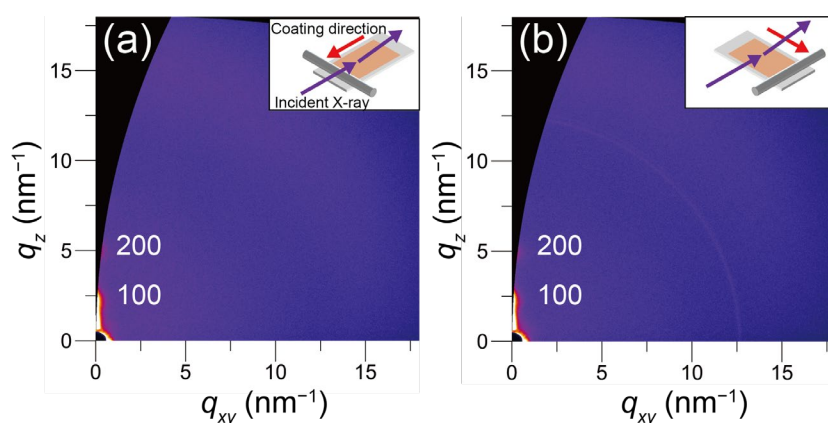


図 2.23 製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ で作製した PBTBT 分子配向薄膜の GIWAXS パターン
 (a) 入射 X 線方向が製膜方向に平行
 (b) 入射 X 線方向が製膜方向に垂直

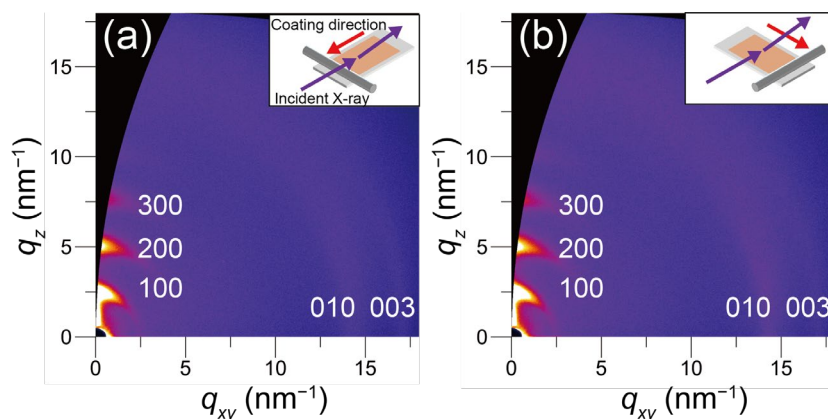


図 2.24 製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ で作製した PBTBT 分子配向薄膜の GIWAXS パターン
 (a) 入射 X 線方向が製膜方向に平行
 (b) 入射 X 線方向が製膜方向に垂直

ラメラスタック(100)のピークに関する極角 χ プロファイルを図 2.25 に示す。製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ の場合、X 線入射方向が製膜方向に平行および垂直の場合の FWHM はそれぞれ 4.5°および 5.7°となっていた。一方、製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ の場合、平行および垂直の場合の FWHM はそれぞれ 13.5°および 15.8°であった。この結果から、製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ で作製した薄膜では、PBTBT の edge-on 配向性が比較的高いことが分かる。

PBTBT 薄膜の面内方向($q_z=0$)の GIWAXS パターンを図 2.26 に示す。図 2.26 中の青線および赤線はそれぞれ、X 線入射方向が製膜方向に平行および垂直の場合の面内方向の GIWAXS パターンを表している。製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ の場合、面内方向($q_z=0$)にはいずれの X 線入射方向のときにも明確なピークが得られなかった。したがって、PBTBT

の結晶性が低く、面内方向の秩序性がほとんど存在していないと考えられる。一方、製膜速度 $20\ \mu\text{m/s}$ の場合、面内方向($q_z=0$)に主鎖方向の格子面(003)の面間隔に起因するピーク $14.2\ \text{nm}^{-1}$ ($4.42\ \text{\AA}$)と π スタック(010)の面間隔に起因するピーク $17.2\ \text{nm}^{-1}$ ($3.65\ \text{\AA}$)が得られた。X 線入射方向が製膜方向に垂直の場合、(003)面の面間隔に由来するピーク強度は比較的大きくなった。この結果は、2.5.2 項で述べた PBTTT の主鎖が平行配向しているという結果と矛盾しない。

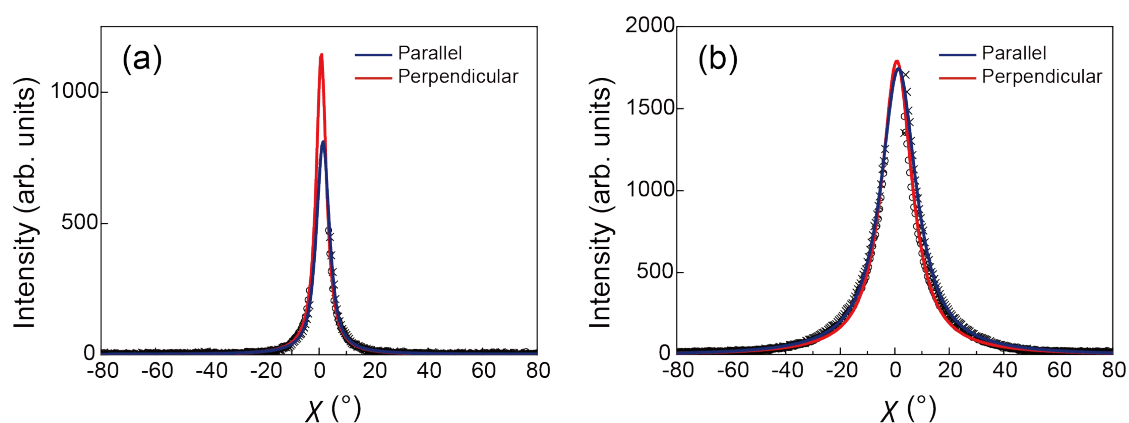


図 2.25 PBTTT 分子配向薄膜の χ プロファイル
製膜速度は(a) $200\ \mu\text{m/s}$, (b) $20\ \mu\text{m/s}$

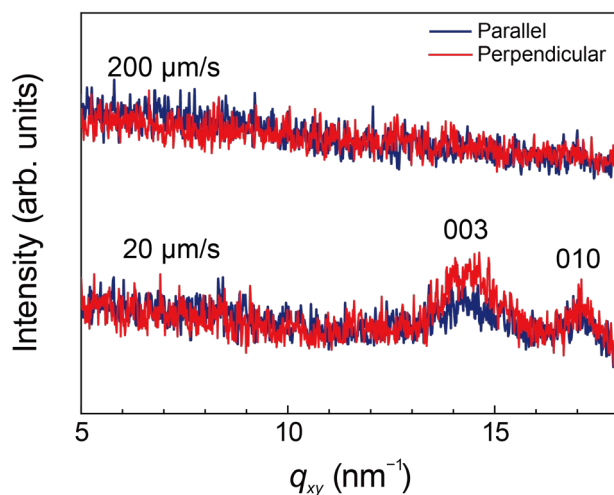


図 2.26 PBTTT 分子配向薄膜の面内方向の GIWAXS パターン

2.7 分子配向薄膜の電氣的異方性

2.7.1 P3HT の場合

2.4 節および 2.5 節で検討した条件のうち、特に配向度が高い薄膜が得られた条件（溶媒：トルエン，基板温度：40 °C，製膜速度：200 $\mu\text{m/s}$ ）で作製した薄膜について電気特性を調べた。ここで，溶液濃度は 10 g/L とした。バーコート法により作製した P3HT 薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な飽和特性と電気伝達特性を図 2.27 に示す。図 2.27(b)の赤線および青線はそれぞれ，ゲート電圧に対するドレイン電流の絶対値の平方根およびドレイン電流の対数表示を表している。また，飽和特性はゲート電圧 V_G を -80 V として測定し，電気伝達特性はドレイン電圧 V_D を -80 V として測定した。いずれの素子においてもドレイン電圧が大きくなるとドレイン電流は飽和し，トランジスタとして動作していることを確認した。典型的な閾値電圧は 10 V であり，on/off 比は 10^2 であった。

P3HT 分子配向薄膜の正孔移動度のチャネル角度依存性を図 2.28 に示す。横軸は製膜方向に対するチャネル方向を表しており，0°のときチャネル方向は製膜方向と平行である。正孔移動度はチャネル方向が垂直(90°)に近づくほど高くなった。P3HT の主鎖が製膜方向に対して垂直に配向したため，このような電氣的異方性が生じたと考えられる。製膜方向に対して平行 (μ_{\parallel}) および垂直 (μ_{\perp}) 方向の典型的な正孔移動度比は $1.22 (\mu_{\perp} / \mu_{\parallel})$ となった。

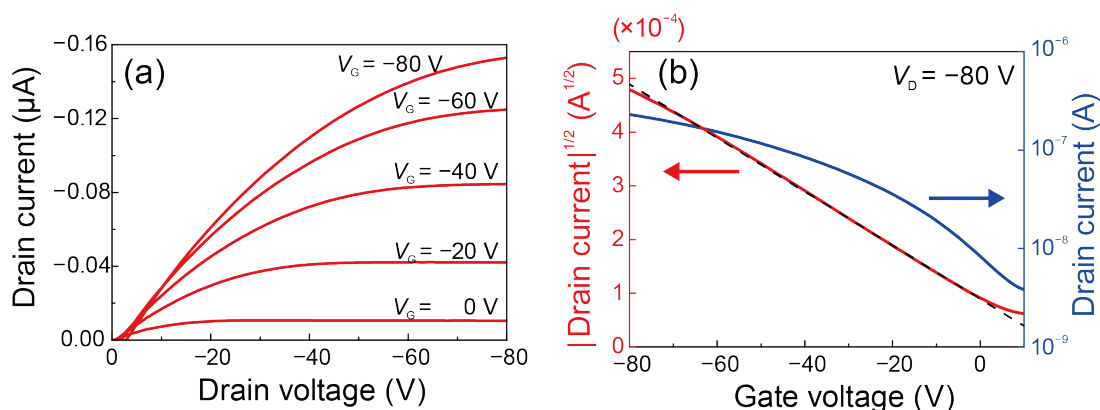


図 2.27 P3HT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な(a) 飽和特性および(b) 電気伝達特性

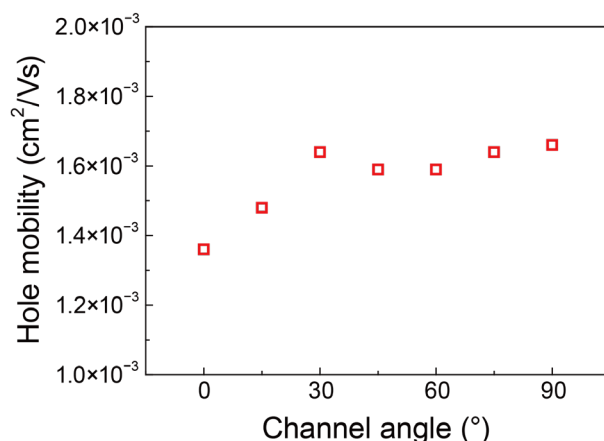


図 2.28 P3HT 分子配向薄膜の正孔移動度のチャンネル角度依存性

2.7.2 PBTTT の場合

2.4 節および 2.5 節で検討した条件のうち、典型的な平行配向および垂直配向を示す薄膜が得られた条件(溶媒:トリクロロエチレン, 基板温度:40 °C, 製膜速度:20 $\mu\text{m/s}$, 200 $\mu\text{m/s}$)において薄膜の電気特性を調べた。ここで、溶液濃度は 3.0 g/L とした。バーコート法により作製した PBTTT 薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な飽和特性と電気伝達特性を図 2.29 に示す。いずれの素子においてもドレイン電圧が大きくなるとドレイン電流は飽和し、トランジスタとして動作していることを確認した。典型的な閾値電圧は-10 V であり, on/off 比は 10^4 であった。

PBTTT 分子配向薄膜の正孔移動度のチャンネル角度依存性を図 2.30 に示す。製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ の場合、正孔移動度はチャンネル方向が垂直に近づくほど高くなった。一方、製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ の場合、正孔移動度はチャンネル方向が垂直に近づくほど低くなった。PBTTT の主鎖は、それぞれの薄膜中で垂直および平行配向となっているために、このような電氣的異方性が生じたと考えられる。製膜方向に対して平行 (μ_{\parallel}) および垂直 (μ_{\perp}) 方向の典型的な正孔移動度比は、製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$, 20 $\mu\text{m/s}$ の場合で、それぞれ 2.23 ($\mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$), 2.13 ($\mu_{\parallel} / \mu_{\perp}$) となった。また、全体的な正孔移動度は 20 $\mu\text{m/s}$ の場合の方が高かった。これは、2.6.2 項で述べたように、製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ の薄膜の結晶性が製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ の薄膜に比べて高いためと考えられる。

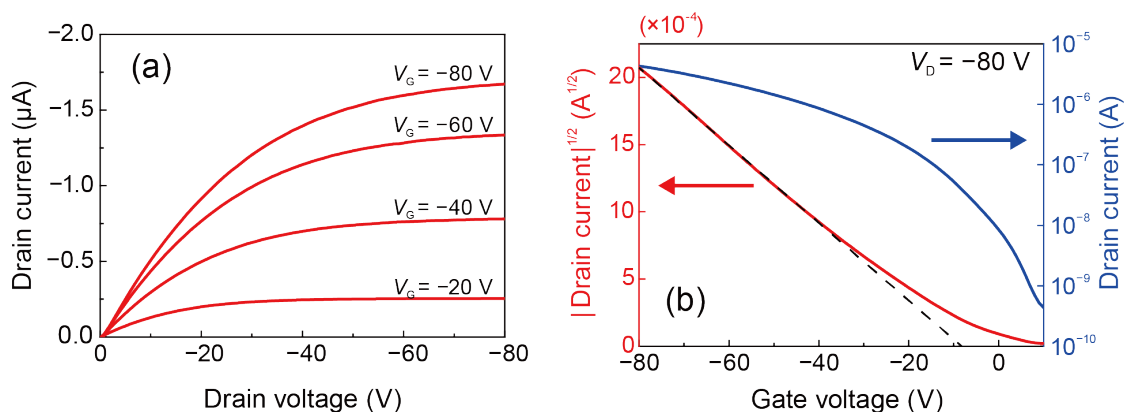


図 2.29 PBTBT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な(a) 飽和特性および(b) 電気伝達特性

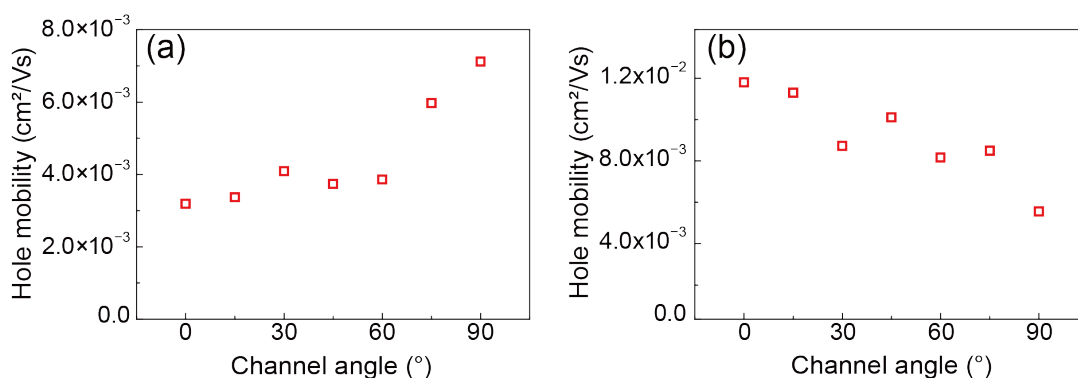


図 2.30 PBTBT 分子配向薄膜の正孔移動度のチャネル角度依存性
製膜速度は(a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 20 $\mu\text{m/s}$

2.8 分子配向メカニズムに関する考察

2.4 節および 2.5 節で行った検討から、特定の溶媒・基板温度の組み合わせにより、P3HT および PBTBT の分子配向薄膜が得られることが分かった。また、分子配向状態は製膜速度に依存していた。典型的な製膜速度における P3HT および PBTBT の分子配向状態の模式図を図 2.31 に示す。

製膜速度 200 $\mu\text{m/s}$ および 20 $\mu\text{m/s}$ をそれぞれ高速および低速とすると、高速で製膜した場合、P3HT と PBTBT はいずれも垂直配向を示した。一方、低速で製膜した場合、P3HT は無配向となるのに対して、PBTBT は平行配向を示した。このような配向性の違いは P3HT と PBTBT の主鎖骨格の剛直性に起因していると考えられる。2.6 節で検討した通り、薄膜中において P3HT は繊維状の構造を形成しているが、PBTBT は棒状の構

造を形成していた。文献によれば^[92]、主鎖骨格の剛直性を表す持続長 (persistence length) は、P3HT および PBTTT においてそれぞれ 2.5 nm および 9.0 nm であることが示されている。したがって、PBTTT の剛直性は P3HT に比べて高く、溶液中で分子鎖が棒状の形態をとりやすいと考えられる^[93]。実際に PBTTT 溶液では、孤立分子鎖が棒状の構造を形成しており、さらに孤立分子鎖が集合して大きな液中凝集体を形成することが報告されている^[55]。

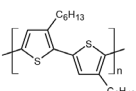
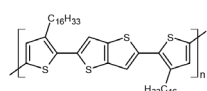
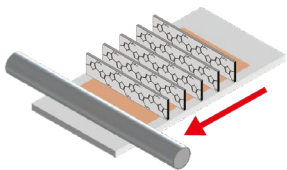
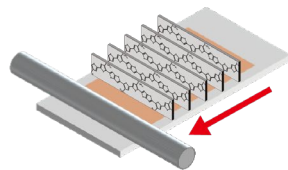
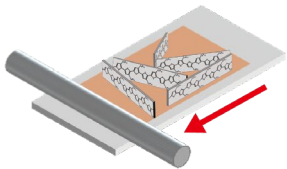
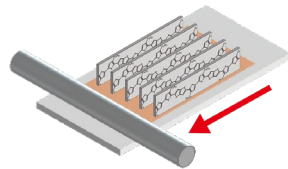
		Material	
		P3HT (Non-rigid) 	PBTTT (Rigid) 
Coating speed	Fast (200 $\mu\text{m/s}$)	 Perpendicular ($S = -0.20$)	 Perpendicular ($S = -0.23$)
	Slow (20 $\mu\text{m/s}$)	 Random ($S = 0.01$)	 Parallel ($S = 0.17$)

図 2.31 P3HT および PBTTT の分子配向状態の模式図

低速製膜の場合、PBTTT の液中凝集体が分子配向の駆動力となっている可能性がある。想定される分子配向メカニズムの模式図を図 2.32 に示す。一般的にアスペクト比の大きな棒状の粒子が液体中に存在する場合、棒の長軸方向が溶液流に平行になるように配向方向が変化する^[94]。低速による製膜過程では、溶液メニスカス内において PBTTT が棒状の液中凝集体を形成し、製膜方向の溶液流によって配向したと考えられる。一方、P3HT は溶液中でこのような棒状の構造を形成せず、無秩序な繊維状構造となるため、巨視的に無配向な状態となったと考えられる。

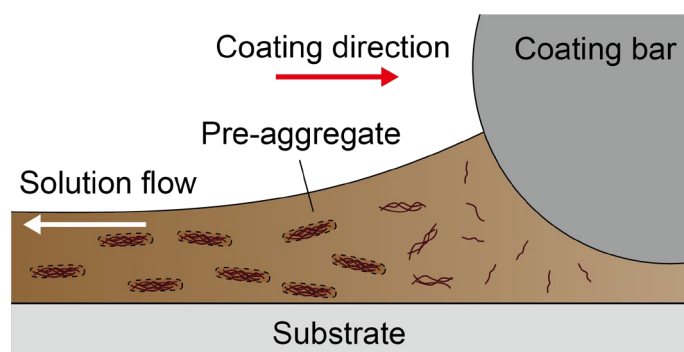


図 2.32 低速製膜における PBTTT の平行配向メカニズムの模式図

高速製膜の場合、PBTTT は大きな棒状凝集体を形成していなかった。この場合、分子配向は液中凝集体の形成によるものとは別の様式によって生じた可能性がある。想定される分子配向メカニズムの模式図を図 2.33 に示す。文献では^[95]、水面上に PBTTT 溶液を展開させる手法 (D-FTM) において、PBTTT の主鎖が溶液の流れ方向に対して垂直に配向することが報告されている。これは、溶液が流れた先で PBTTT の固体薄膜が形成され、溶液流と固体薄膜からの反発によって圧縮された PBTTT 分子が流れ方向に垂直に配向するためである。バーコート法による製膜では、溶液の蒸発によって比較的濃度が高い気液界面において固体薄膜が形成されていくと考えられる^[96]。高速で一軸方向に溶液を塗布した場合、水面上に溶液を展開した場合と同様の現象が生じたと考えられる。2.5.2 項において、低速製膜においては平行配向と垂直配向が混在している可能性を指摘したが、これは低速製膜においても PBTTT の孤立分子鎖は存在しており、一部は垂直配向となっているためと考えられる。

また、D-FTM では P3HT についても分子配向が生じることが報告されている^[97]。本研究においても、高速製膜では P3HT と PBTTT の両方の材料について同様の分子配向性が見られたことから、この配向様式では主鎖の剛直性によらず分子配向が生じることが考えられる。

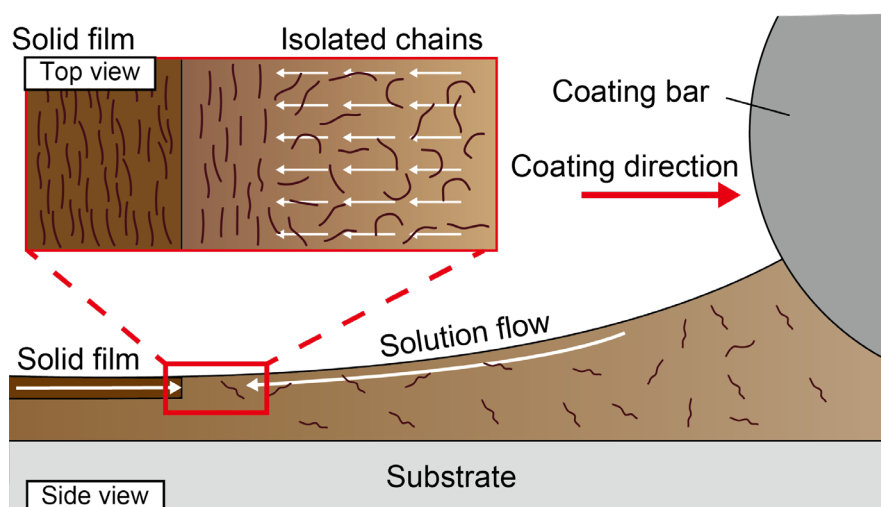


図 2.33 高速製膜における P3HT および PBTTT の垂直配向メカニズムの模式図

2.9 結言

本章では、一軸掃引塗布法であるバーコート法によって代表的なチオフェン系 π 共役ポリマー P3HT と PBTTT の薄膜を作製し、分子配向性と材料の物性や製膜条件との関係について検討した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. P3HT についてはトルエン、PBTTT についてはトリクロロエチレンを溶媒とし、基板温度を 40 °C 以下にして一軸掃引塗布を行うことで、薄膜全体において一様に分子配向した薄膜が得られた。
2. 分子配向状態は製膜速度に依存しており、製膜速度が 200 $\mu\text{m/s}$ の場合、P3HT と PBTTT はいずれも製膜方向に垂直に配向した。一方、製膜速度が 20 $\mu\text{m/s}$ の場合、P3HT は無配向状態となり、PBTTT は製膜方向に平行に配向した。
3. P3HT および PBTTT の分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製し、正孔移動度を評価したところ、それぞれ、チャネル方向が主鎖の配向方向と平行の場合に正孔移動度が最大になった。
4. 平行配向は、棒状の液中凝集体が溶液流によって配向されることによって生じると考えられ、主鎖が剛直な PBTTT にのみ見られた。一方、垂直配向は、主鎖の剛直性に依存せず、薄膜化する際に孤立分子鎖が固体薄膜と溶液流によって圧縮されることで生じると考えられる。

第3章 液中凝集現象を利用した π 共役ポリマー高配向薄膜の作製

3.1 緒言

一軸掃引塗布法による π 共役ポリマーの分子配向制御は、一様に分子配向した薄膜を簡便に作製できるという利点があるが、得られる薄膜の配向度がラビング法のような強い機械的応力を加える手法^[37, 98]に比べて低いという課題がある。これは、ポリマー鎖が溶液流から受ける力に対して、熱的に無秩序に運動しようとする力が大きいためと考えられる。このような問題を解決するため、 π 共役ポリマーの液中凝集現象^[55, 99]を利用する方法がある。近年、 π 共役ポリマーを溶液中で棒状に凝集させ、スピコート法によって生じる溶液流で配向させる方法が報告された^[100]。液中凝集体は、孤立分子鎖に比べて遥かに大きいため、溶液流から受ける力が非常に大きい^[101]。また、棒状の形状に起因した排除体積効果によって溶液中で液晶性を発現し、長距離的な配向秩序が生じることが報告されている^[54, 102]。

前章における検討では、主鎖骨格の剛直性が高い π 共役ポリマーの場合、一軸掃引塗布過程において π 共役ポリマーが棒状に液中凝集し、分子配向が生じる可能性を見いだした。液中凝集体を形成しやすい π 共役ポリマーを用いた場合、一軸掃引塗布法によってさらに高配向度の薄膜を作製できる可能性がある。溶液中での凝集性が高い π 共役ポリマーとしては、ドナー・アクセプタ (D-A) 型 π 共役ポリマーが挙げられる。D-A 型 π 共役ポリマーは、電子が豊富なドナー分子と電子が不足したアクセプタ分子が交互共重合されたポリマーであり、 π - π 相互作用や D-A 相互作用によって溶液中で優れた凝集性を示す^[57, 103]。そこで本章では、典型的な D-A 型 π 共役ポリマー poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-*alt*-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-*b*]thiophene)] (PDPP-DTT)について、一軸掃引塗布過程における分子配向性を検討した。

PDPP-DTT は、図 3.1 のようにドナー分子であるジケトピロロピロールとアクセプタ分子であるジチエニルチエノチオフェンが交互共重合されたポリマーである。P3HT, PBTTT, PDPP-DTT における持続長 (persistence length) を表 3.1 に示す。ここで持続長とは、ポリマー鎖の末端間のベクトルを一方の末端におけるポリマー鎖の接線方向へ射影した平均の長さであり、主鎖骨格の剛直性を表す指標である。PDPP-DTT の主鎖骨格の剛直性はほぼ PBTTT と同じであり、P3HT に比べて高い。また、 π - π および D-A 相

相互作用による分子間の引力によって、PDPP-DTT は溶液中で高い凝集性を示すことが報告されている^[103].

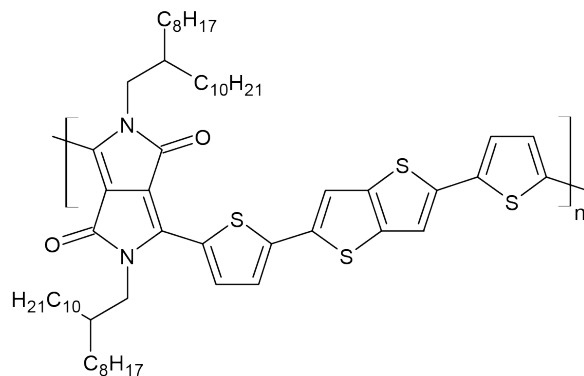


図 3.1 PDPP-DTT の分子構造

表 3.1 P3HT, PBTTT, PDPP-DTT の持続長 (persistence length)

Material	Persitence length (nm)
P3HT	2.5 ^[104]
PBTTT	9.0 ^[105]
PDPP-DTT	7.9 ^[14]

3.2 実験方法

使用した PDPP-DTT (Merck, 791989) の重量平均分子量 (M_w) は 5.8×10^4 g/mol であり、分子量分散度 (PDI) は 2.7 であった. PDPP-DTT 溶液は次に述べる手順で調製した. PDPP-DTT の粉末を溶媒とともにスクリー管に入れて密閉し、ホットプレート上で 10 分間 80°C に加熱しながら攪拌することで試料を完全に溶解させた. その後、 30°C に設定したホットプレート上に 30 分間静置してから製膜に用いた. 2.2 節と同様の手順でバーコート法より薄膜を作製した. ここで、基板温度は 30°C とした. また、作製した薄膜に対して偏光顕微鏡観察、UV-Vis-NIR 法による配向度の評価、原子間力顕微鏡観察、GIWAXS 法による結晶構造解析を行った.

PDPP-DTT 薄膜を活性層とするトップゲートボトムコンタクト型薄膜トランジスタを次の手順で作製した. 作製した薄膜トランジスタの素子構造およびトランジスタ素子の電極パターンを図 3.2 に示す. 2.2 節と同様の手順で熱酸化膜付きシリコン上にチャ

ネル長 L が $100\ \mu\text{m}$, チャネル幅 W $300\ \mu\text{m}$ の金電極を作製した. 金電極およびクロム層の膜厚はそれぞれ $20\ \text{nm}$ および $3\ \text{nm}$ とした. また, チャネル方向については, 図 3.2 (b)に示すように製膜方向に対して平行, 垂直である素子を交互に配列した. 金電極の表面には自己組織化単分子膜 (SAM) を次の手順で作製した. SAM の前駆体溶液 (Merck, Lisicon M001) を基板全面に滴下し, 1 分間かけて SAM を金表面に定着させた. その後, スピンコーターによって基板を $3000\ \text{rpm}$ で 60 秒間回転させて前駆体を除去し, 2-プロパノール中で 3 分間超音波洗浄することにより, 金電極以外に付着した M001 を取り除いた. $150\ ^\circ\text{C}$ に設定したホットプレート上で 10 分間加熱することにより, 基板を完全に乾燥させた. 活性層として, バーコート法により PDPP-DTT 薄膜を作製した. その後, 基板を窒素雰囲気下において 15 分間 $150\ ^\circ\text{C}$ で加熱し, PDPP-DTT 薄膜の上に絶縁膜として CYTOP (AGC, CTL-809A) をスピンコートした. 再び, 基板を窒素雰囲気下で 15 分間 $150\ ^\circ\text{C}$ で加熱することで CYTOP を焼成し, ゲート電極としてアルミニウムを $40\ \text{nm}$ 蒸着した. ここで, CYTOP の膜厚は $1.0\ \mu\text{m}$ であり, 比誘電率は 2.0 である. 2.2 節と同様の手順で薄膜トランジスタの飽和特性および電気伝達特性を測定し, 正孔移動度を算出した.

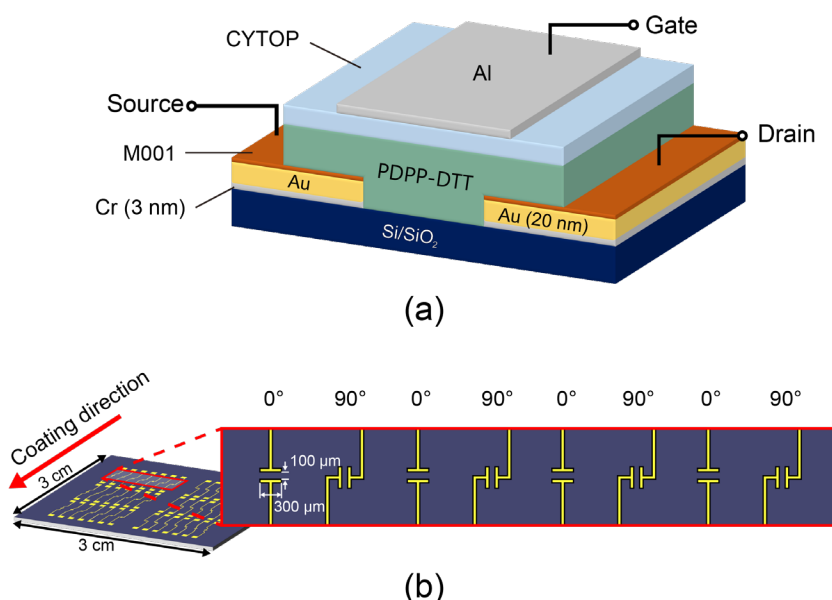


図 3.2 (a) PDPP-DTT を活性層とする薄膜トランジスタの素子構造及び(b)トランジスタ素子の電極パターン

3.3 分子配向状態の製膜速度および溶液濃度依存性

PDPP-DTT 薄膜の典型的な偏光吸収スペクトルおよび二次元配向パラメータを図 3.3 に示す。図中、青線と赤線はそれぞれ製膜方向に対して平行および垂直方向の偏光に対する吸光度を表している。波長 745 nm および 830 nm 付近において PDPP-DTT の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に起因するピークが見られた。

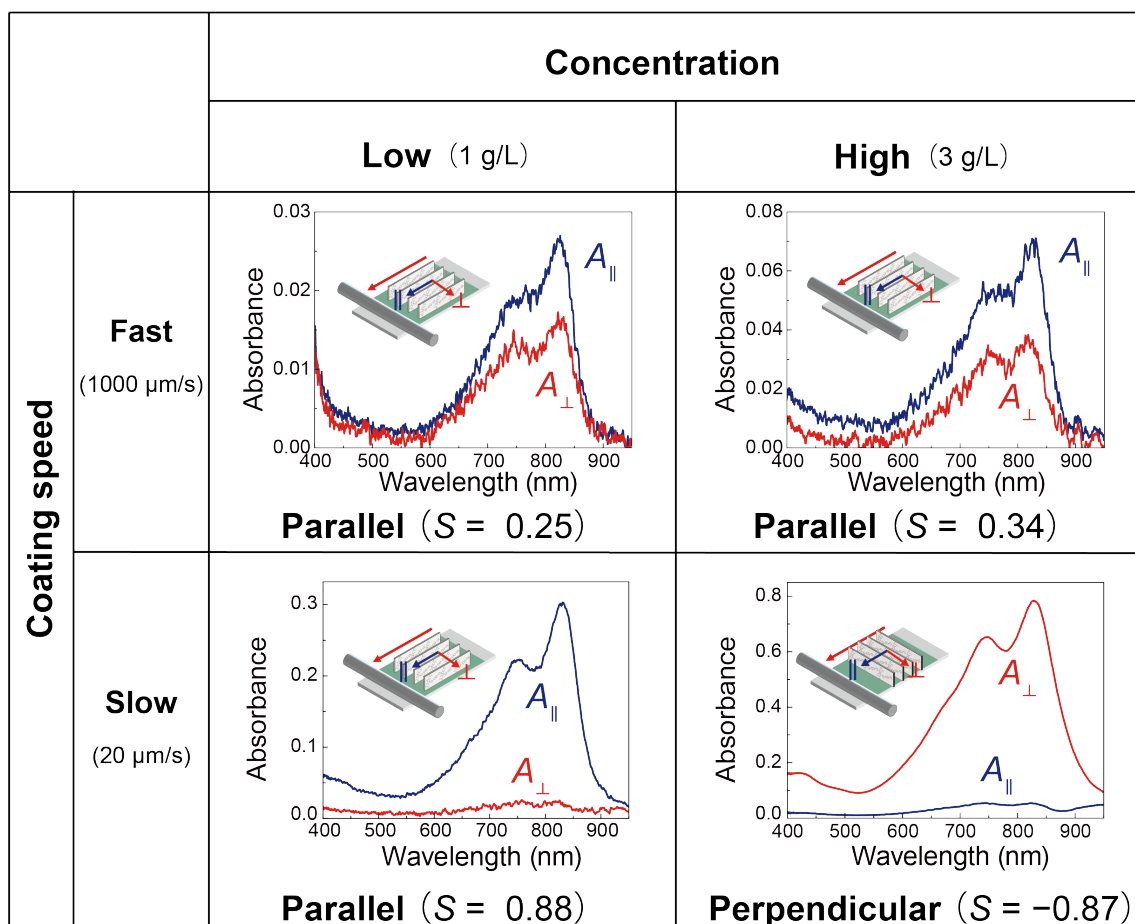


図 3.3 PDPP-DTT 薄膜の典型的な偏光吸収スペクトルおよび二次元配向パラメータ

製膜速度が 1000 $\mu\text{m/s}$ の場合、溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L のいずれの場合についても薄膜の吸光度は入射光の偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のときそれぞれ最大および最小となった。 S の値は約 0.3 であり、PDPP-DTT の主鎖が製膜方向に対して平行に配向していることが分かった。一方、製膜速度が 20 $\mu\text{m/s}$ の場合、配向状態は溶液濃度に依存して著しく変化した。溶液濃度が 1.0 g/L のとき、薄膜の吸光度は偏光方向が製膜方向に対して平行および垂直のときそれぞれ最大および最小となっ

た. 対して, 溶液濃度が 3.0 g/L のとき, 薄膜の吸光度は偏光方向が製膜方向に対して垂直および平行のときそれぞれ最大および最小となった. したがって, 溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L のとき, 主鎖の配向方向はそれぞれ, 製膜方向に平行および垂直であると考えられる. 第 2 章と同様に, 主鎖が製膜方向に平行および垂直に配向した状態をそれぞれ, 平行配向および垂直配向と呼ぶ.

製膜速度が 20 $\mu\text{m/s}$ の場合, いずれの溶液濃度で作製した薄膜についても主鎖の配向方向に垂直な偏光の吸光度は著しく小さくなっており, S の値は溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合でそれぞれ約 0.9 および約 -0.9 であった. これまでに報告された一軸掃引塗布法による分子配向薄膜の典型的な $|S|$ の値は 0.3–0.8 であり [43, 70, 74, 75, 77], 本手法から得られた PDPP-DTT 薄膜の配向度はいずれの先行研究と比較しても高い値であった. このような PDPP-DTT の優れた分子配向性を詳細に調べるため, 製膜条件のうち製膜速度および溶液濃度との関係を検討した.

二次元配向パラメータの製膜速度依存性を図 3.4 (a) に示す. 製膜速度が 100 $\mu\text{m/s}$ 以上の場合, いずれの溶液濃度で作製した薄膜においても S の値は 0.3–0.5 となった. 一方, 製膜速度が 100 $\mu\text{m/s}$ 以下になると S は著しく変化し, 製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ 以下において, 溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合の S の値はそれぞれ約 0.9 および約 -0.9 に飽和した. 二次元配向パラメータの溶液濃度依存性を図 3.4 (b) に示す. 製膜速度が 1000 $\mu\text{m/s}$ の場合, 溶液濃度 0.2–5.0 g/L の範囲において S の値は 0.3–0.5 となった. 一方, 製膜速度 20 $\mu\text{m/s}$ の場合, 配向方向が溶液濃度に依存して変化し, 溶液濃度 0.2–1.5 g/L において $S > 0$, 溶液濃度 3.0–5.0 g/L において $S < 0$ となった. また, 溶液濃度 2.0–2.5 g/L の場合は $S \approx 0$ となり, PDPP-DTT は巨視的にランダム配向であると考えられる.

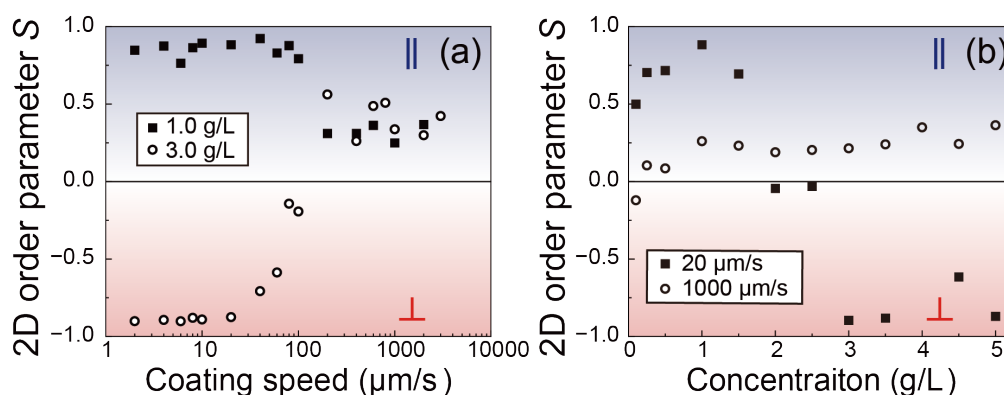


図 3.4 PDPP-DTT 薄膜における二次元配向パラメータの(a) 製膜速度依存性および (b) 溶液濃度依存性

製膜速度 $20\ \mu\text{m/s}$ で作製した PDPP-DTT 薄膜のクロスニコル条件下における偏光顕微鏡像を図 3.5 に示す。溶液濃度が $1.0\ \text{g/L}$ および $3.0\ \text{g/L}$ の場合、薄膜全体に渡って一様に偏光子および検光子の回転に応じた明暗の変化を確認できた。したがって、PDPP-DTT は薄膜全体に渡って一様に配向していると考えられる。一方、溶液濃度が $2.0\ \text{g/L}$ の場合、薄膜は数 μm 程度の小さなドメインから構成されたモザイク状のテクスチャとなった。偏光子および検光子を回転させると、それぞれのドメインは異なる偏光方向において消光した。したがって、それぞれのドメイン内において PDPP-DTT は一様に配向しており、配向方向はドメインごとに異なっていると考えられる。その結果、PDPP-DTT 薄膜は巨視的には無配向となり、直径 $100\ \mu\text{m}$ 程度のスポットで測定した前述の偏光吸収測定においては、 S の値がほぼ 0 になったと考えられる。

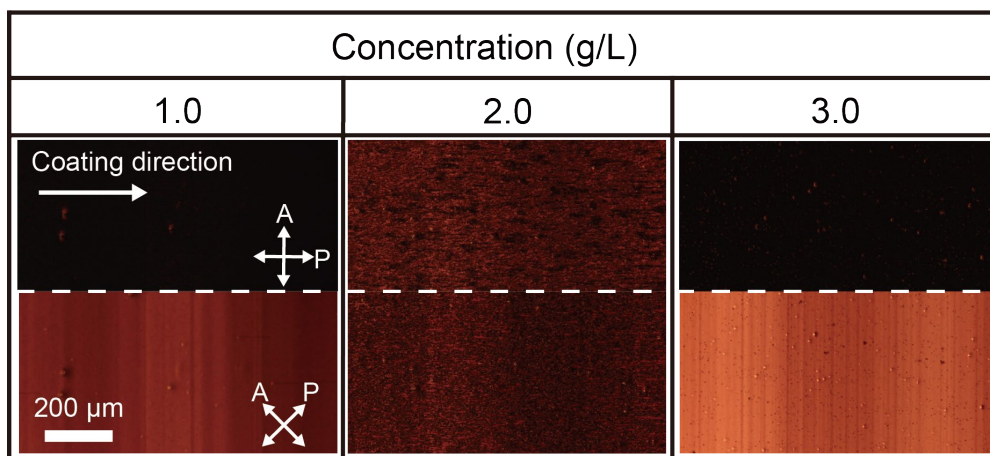


図 3.5 PDPP-DTT 薄膜の偏光顕微鏡像（クロスニコル）

写真の上半分と下半分はそれぞれ、偏光子が製膜方向に対して 0° および 45° の場合

製膜速度 $20\ \mu\text{m/s}$ で作製した PDPP-DTT 薄膜のオープンニコル条件下における偏光顕微鏡像を図 3.6 に示す。図 3.3 で示したように、PDPP-DTT 分子配向薄膜の偏光吸収異方性は非常に高く、主鎖配向方向に垂直な偏光をほぼ吸収しない。そのため、オープンニコル観察では偏光方向に依存して薄膜の色が明確に変化した。溶液濃度が $1.0\ \text{g/L}$ の場合、偏光方向が主鎖の配向方向、すなわち製膜方向に平行のとき薄膜の色は一様に緑色であり、偏光子を 90° 回転させると薄膜はほぼ完全に透明となった。一方、溶液濃度が $3.0\ \text{g/L}$ の場合、偏光方向が製膜方向に平行および垂直のとき、薄膜の色はそれぞれ透明および緑色となった。溶液濃度が $2.0\ \text{g/L}$ の場合、クロスニコル観察において見ら

れたような微小のドメインから構成されるモザイク状テクスチャが見られた。それぞれのドメインは特定の偏光方向においてほぼ完全に透明となり、透明になる偏光方向はドメインごとに異なっていた。ドメインがほぼ完全に透明になることを考慮すると、ドメイン内の微視的な配向度は溶液濃度が 1.0 g/L や 3.0 g/L の場合と同程度になっていると考えられる。

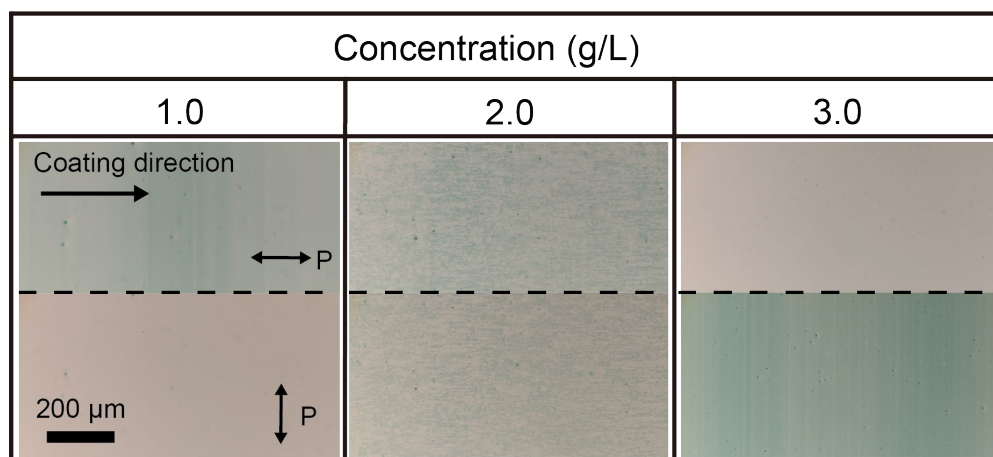


図 3.6 PDPP-DTT 薄膜の偏光顕微鏡像（オープンニコル）

写真の上半分と下半分はそれぞれ、偏光子が製膜方向に対して 0° および 90° の場合

作製した薄膜の膜厚と製膜速度の関係を図 3.7 に示す。図中、黒色および白色のプロットはそれぞれ、溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合を表している。製膜速度 2–600 $\mu\text{m/s}$ の範囲において、膜厚は製膜速度に対して単調に減少し、製膜速度 600–2000 $\mu\text{m/s}$ の範囲においては単調に増加した。また、線形フィッティングにより、膜厚 d と製膜速度 v の関係におけるべき指数を算出したところ、製膜速度 2–20 $\mu\text{m/s}$ において約 -0.35 、製膜速度 40–600 $\mu\text{m/s}$ において約 -1.0 であった。これらの結果から、40–600 $\mu\text{m/s}$ における製膜は *evaporation* 機構であることが分かる。また、膜厚と製膜速度に正の相関がある 600–2000 $\mu\text{m/s}$ の領域では、*evaporation* 機構から Landau–Levich 機構へと切り替わる遷移領域であり^[81]、それよりも高速の速度範囲において Landau–Levich 機構となると考えられる。

一方、2–20 $\mu\text{m/s}$ の領域は、製膜機構がコーティングバーの掃引ではなく、メニスカスの収縮に支配されている可能性がある。コーティングバーを静止させた状態において、溶液メニスカスの様子を顕微鏡観察したところ、溶液の蒸発によってメニスカスが収縮

していた。メニスカスと基板の接触線は約 $10 \mu\text{m/s}$ で移動しており、コーティングバーが掃引されているときにもメニスカスの収縮は生じていると考えられる。したがって、 $10 \mu\text{m/s}$ 以下の製膜速度では、コーティングバーの掃引速度ではなくメニスカスの収縮速度が支配的になって膜厚が決定され、 d と v の関係におけるべき指数が 0 に近づいたと考えられる。このような機構は、基板上に溶液メニスカスを固定し、一軸方向に乾燥させる edge-cast 法と同様の製膜機構であると考えられる^[106]。Edge-cast 法では、一定温度かつ一定溶媒蒸気雰囲気下の場合、溶液の蒸発速度は一定であり、接触線の移動速度も一定となる。ここでは、本機構を shrinking meniscus 機構と呼ぶ。

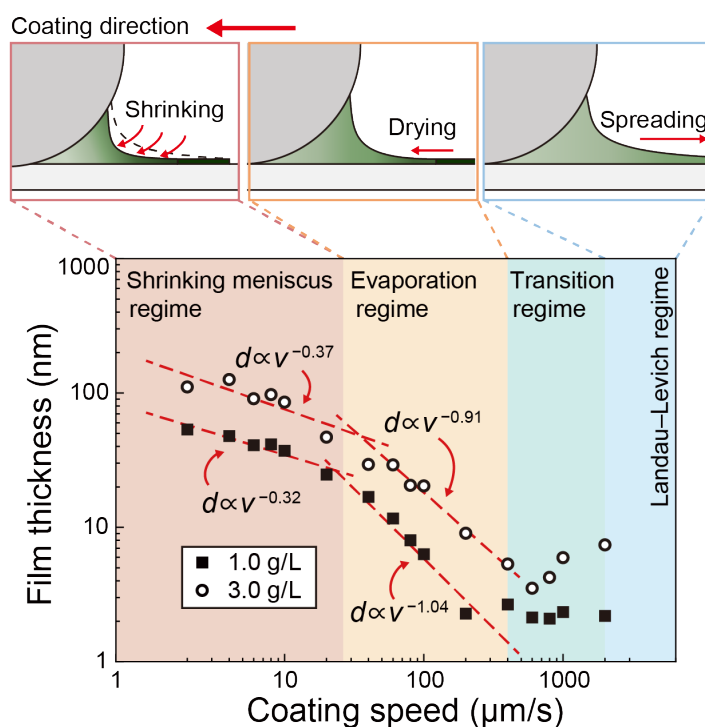


図 3.7 PDPP-DTT 薄膜の膜厚と製膜速度の関係
図上部には製膜機構の模式図を示してある。

薄膜の膜厚と溶液濃度の関係を図 3.8 に示す。図中、黒色、赤色、青色のプロットはそれぞれ、製膜速度が $20 \mu\text{m/s}$ 、 $200 \mu\text{m/s}$ 、 $1000 \mu\text{m/s}$ の場合を表している。また、図中、赤線は線形フィッティングラインを表す。それぞれの製膜速度はそれぞれ、shrinking meniscus 機構、evaporation 機構、Landau-Levich 機構に対応している。いずれの製膜機構において、膜厚は溶液濃度に対して線形に増加した。いずれの機構の物理モデル^[106, 107]においても膜厚は溶液濃度の 1 乗に比例するため、この結果は妥当であるといえる。線形フィッティングにより溶液濃度 0 g/L に外挿したとき、製膜速度 $200 \mu\text{m/s}$ 、 1000

$\mu\text{m/s}$ の場合の膜厚はほぼ 0 nm となった。一方、製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$ の場合、溶液濃度 0 g/L に外挿したときの膜厚は約 6 nm となった。これは、製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$ の場合、溶液の蒸発によるメニスカス内の濃度増加が無視できず、実質的な溶液濃度が初期の溶液濃度に比べて大きくなるためと考えられる。

薄膜の二次元配向パラメータ S と膜厚の関係を図 3.9 に示す。図中、黒色および白色のプロットはそれぞれ、溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合を表している。ここで、膜厚は製膜速度を変化させることで制御した。

膜厚が約 $2\text{--}10\text{ nm}$ の場合、 S の値は溶液濃度に依存せず $S = 0.3\text{--}0.5$ となった。図 3.7 に示したように、約 $2\text{--}10\text{ nm}$ の膜厚をもつ薄膜は製膜速度 $100\text{ }\mu\text{m/s}$ 以上で作製されたため、 S の値に溶液濃度の依存性がなく、薄膜の配向度 $|S|$ も低い値となったと考えられる。一方、膜厚が約 20 nm 以上の場合、 S の値は溶液濃度に依存して $S = 0.9$ または $S = -0.9$ となったが、 S の値と膜厚の関係には明確な相関が見られなかった。例えば、膜厚 50 nm の場合、膜厚が同じにもかかわらず、 S の値は溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L のとき、それぞれ $S = 0.9$ および $S = -0.9$ である。この膜厚の薄膜は、いずれの溶液濃度の場合についても高い配向度 $|S|$ が得られる製膜速度 $20\text{ }\mu\text{m/s}$ 以下で作製されており、この速度領域において、 S の値は薄膜の膜厚ではなく使用した溶液の濃度に依存していると考えられる。また、この速度領域については、約 2.0 g/L の溶液濃度を境界に、明確に平行配向から垂直配向へ変化し、膜厚が大きな場合についても $|S| = 0.9$ の非常に配向度が高い状態となった。この結果から、PDPP-DTT 薄膜中では、2.5.2 項で述べた様に平行および垂直の配向状態が混在しているのではなく、溶液濃度に依存して、薄膜全体において配向状態が完全に切り替わっていると考えられる。

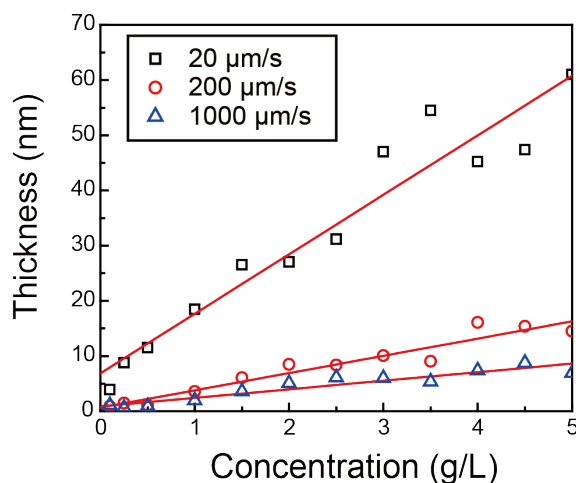


図 3.8 PDPP-DTT 薄膜の膜厚と溶液濃度の関係

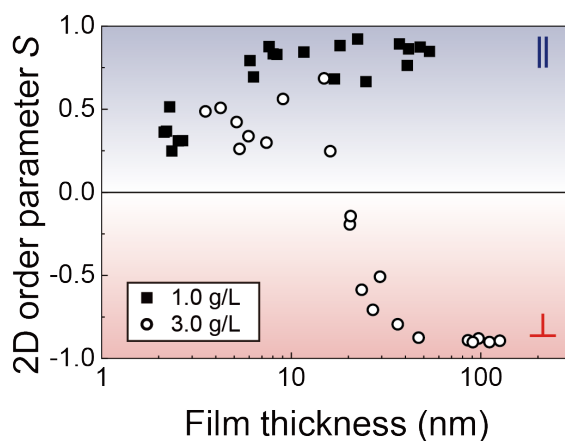


図 3.9 PDPP-DTT 薄膜の二次元配向パラメータと膜厚の関係

3.4 ポリマーの凝集形態と結晶構造

3.3 節で検討した条件のうち、平行配向および垂直配向が生じる典型的な条件として、製膜速度を $20\ \mu\text{m/s}$ 、溶液濃度を $1.0\ \text{g/L}$ および $3.0\ \text{g/L}$ に設定して薄膜を作製し、薄膜中の PDPP-DTT の凝集形態および結晶構造を調べた。溶液濃度 $1.0\ \text{g/L}$ および $3.0\ \text{g/L}$ で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の AFM 像をそれぞれ図 3.10 および図 3.11 に示す。図の(a)および(b)はそれぞれ、AFM の高さ像および位相像である。位相像は、試料表面の吸着や粘弾性による探針の振動の位相遅れを表しており、高さ像に比べてポリマーの凝集形態がより鮮明になる。

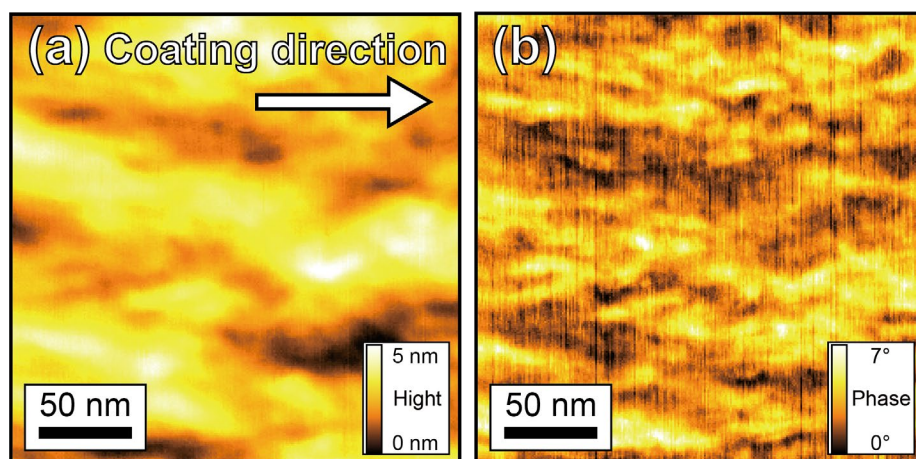


図 3.10 溶液濃度 1.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の原子間力顕微鏡像
(a) 高さ像(b) 位相像

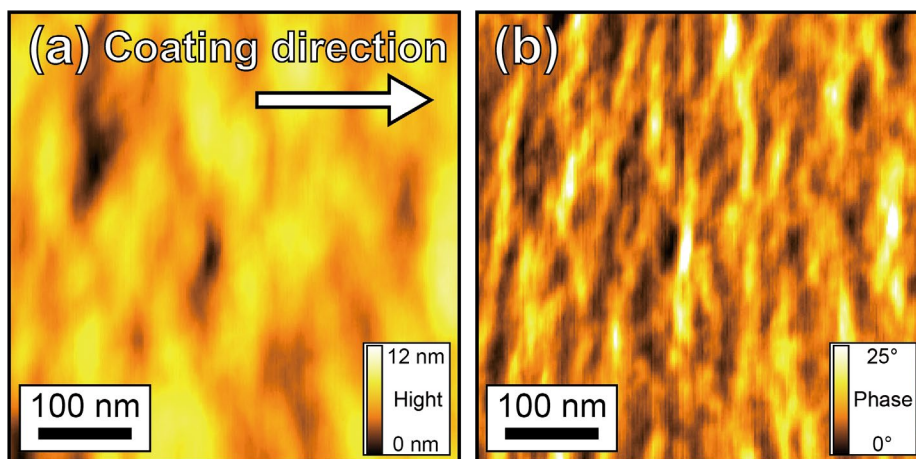


図 3.11 溶液濃度 3.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の原子間力顕微鏡像
(a) 高さ像(b) 位相像

いずれの溶液濃度で作製した薄膜についても、位相像において棒状の凝集体が確認できた。溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合、凝集体の長軸はそれぞれ製膜方向に平行および垂直に配向していた。凝集体の長さおよび幅は、溶液濃度が 1.0 g/L のとき、それぞれ約 100 nm および 15 nm であり、溶液濃度が 3.0 g/L のとき、それぞれ約 200 nm および 20 nm であった。さらに、高さ像には、位相像に見られた棒状凝集体が数本分束になった帯状の構造が見られた。溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合、帯状構造の幅はそれぞれ約 50 nm および約 80 nm であった。これらの構造は、製膜過程において形成された PDPP-DTT の液中凝集体と考えられる。

PDPP-DTT 薄膜に対して, GIWAXS 法による X 線回折測定を行った. 溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の GIWAXS パターンをそれぞれ図 3.12 および図 3.13 に示す. 図の(a)および(b)はそれぞれ, 入射 X 線方向が製膜方向に対して平行および垂直の場合の GIWAXS パターンである.

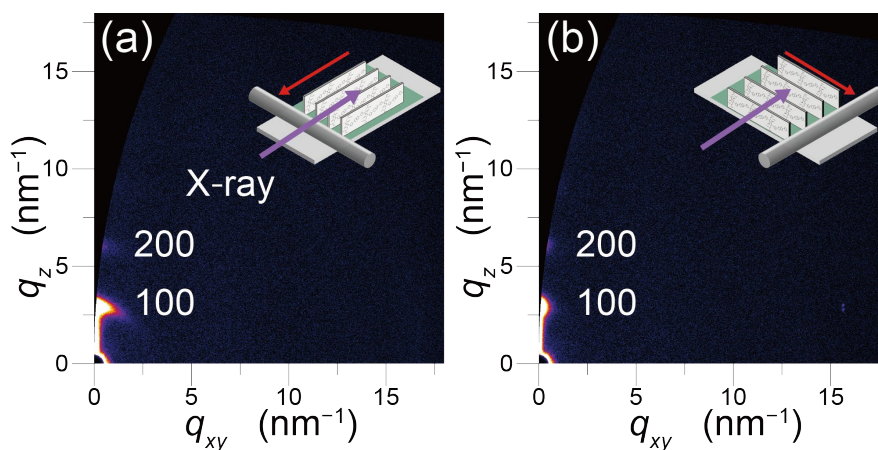


図 3.12 溶液濃度 1.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の GIWAXS パターン
(a) 入射 X 線方向が製膜方向に平行
(b) 入射 X 線方向が製膜方向に垂直

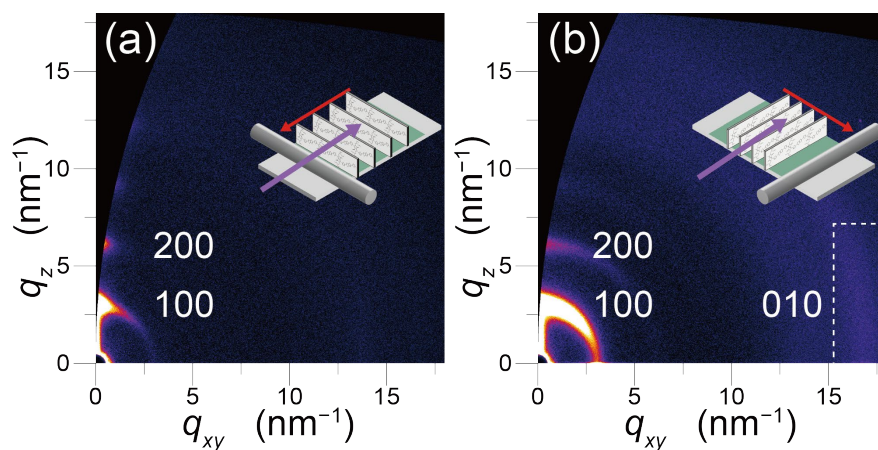


図 3.13 溶液濃度 3.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜の GIWAXS パターン
(a) 入射 X 線方向が製膜方向に平行
(b) 入射 X 線方向が製膜方向に垂直

いずれの溶液濃度で作製した薄膜についても基板面外方向に PDPP-DTT のラメラスタック($h00$)に起因するピークが見られた. したがって, PDPP-DTT は薄膜中において共役面が基板に垂直な edge-on 配向になっていると考えられる. ラメラスタック間隔は,

いずれの溶液濃度で作製した薄膜についても 20.5 \AA であった。また、いずれの溶液濃度で作製した薄膜についても ($h00$) のピークは円弧状に広がっており、広がり の程度は溶液濃度 3.0 g/L の場合の方が比較的大きかった。この ($h00$) のピークの円弧状の広がり は、PDPP-DTT のラメラスタック方向のばらつきを表している。ここで、2.6 節と同様に、($h00$) のピークの極角 χ プロファイルを算出した。

ラメラスタック (100) のピークに関する極角 χ プロファイルを図 3.14 に示す。X 線入射方向が主鎖の配向方向と平行、すなわち、X 線入射方向が製膜方向に平行 (1.0 g/L) および垂直 (3.0 g/L) の場合、 χ プロファイルの半値幅 (FWHM) が比較的大きくなった。これは、PDPP-DTT のラメラスタック方向が主鎖方向を回転軸としてばらつきをもっていることを意味している。また、溶液濃度 3.0 g/L の薄膜における FWHM は、溶液濃度 1.0 g/L の薄膜に比べて明らかに大きくなっていた。したがって、図 3.14 の挿入図のように、溶液濃度 3.0 g/L の薄膜中における PDPP-DTT のラメラスタック方向のばらつきは、濃度 1.0 g/L の薄膜に比べて非常に大きいことが分かる。

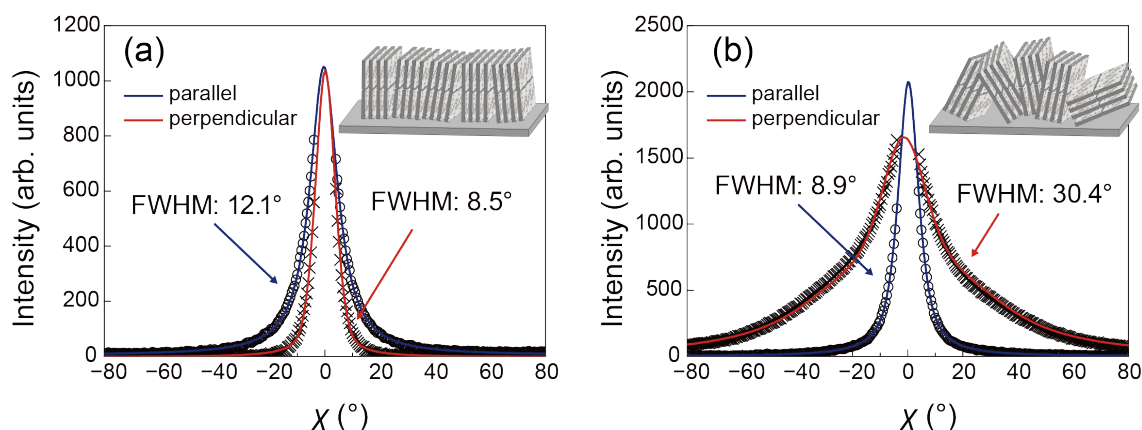


図 3.14 PDPP-DTT 分子配向薄膜の χ プロファイル

溶液濃度は(a) 1.0 g/L , (b) 3.0 g/L

図中には PDPP-DTT の基板に対する配向状態の模式図を挿入してある。

PDPP-DTT 薄膜の面内方向 ($q_z = 0$) の GIWAXS パターンを図 3.15 に示す。溶液濃度 1.0 g/L の場合、面内方向にはいずれの X 線入射方向のときにも明確なピークが得られなかった。溶液濃度 1.0 g/L の場合は薄膜の膜厚が小さく、回折強度が検出可能な強度より低かったと考えられる。一方、溶液濃度 3.0 g/L の薄膜については、X 線を製膜方向に対して垂直に入射した場合、基板面内方向に π スタック (010) に起因するピークと非晶領域の主鎖間距離に起因するブロードなハローパターンが見られた。この結果は、

PDPP-DTTT の主鎖が垂直配向しているという結果と矛盾しない。 π スタック間隔は 3.71 \AA と算出された。

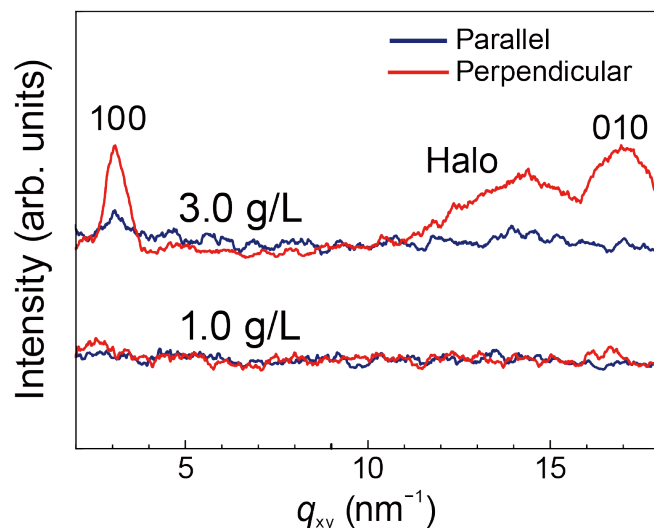


図 3.15 PDPP-DTT 分子配向薄膜の面内方向の GIWAXS パターン

3.5 分子配向メカニズムに関する考察

3.3 節および 3.4 節の結果をもとに、バーコート法における PDPP-DTT の分子配向メカニズムについて考察する。製膜過程では、溶液は図 3.16(a)に示すような溶液メニスカスが形成されている。低速による製膜では、メニスカスと基板の接触線付近で溶液が局所的に蒸発しており^[108]、薄膜が形成されている付近の溶液中では図 3.16(b)に示すような溶液流が発生している^[13]。ここでは、気液界面付近において膜厚方向に速度分布のない延伸流が発生しており、基板界面付近においては膜厚方向に速度分布をもつせん断流が発生している。

一般的に、ポリマー溶液が薄膜化するとき、比較的に濃度が高い気液界面側から薄膜が形成される^[30]。溶液濃度が 1.0 g/L の場合、PDPP-DTT の薄膜は延伸流によって平行配向した液中凝集体によって形成されと考えられる。この原理は 2.8 節で述べた低速製膜における PBTBT の分子配向メカニズムと同じである。一方、溶液濃度が 3.0 g/L の場合、AFM で見られた凝集体の大きさは二倍ほどであり、液中凝集体の大きさも 1.0 g/L の場合に比べて大きくなっていると考えられる。この場合では、液中凝集体は塗布製膜過程において基板界面側へ沈降すると考えられる。棒状形状を持つ物体はせん断流れの下で流れに垂直方向に回転するため^[31, 32]、液中凝集体は図 3.16 (c)のように垂直方向に

配向を変化させ、基板上を転がりながら沈殿すると考えられる。これは、GIWAXS 測定においてラメラスタック方向のばらつきが大きくなったことに対応している。この製膜過程においては、薄膜形成は気液界面側ではなく基板側で生じていると考えられる。

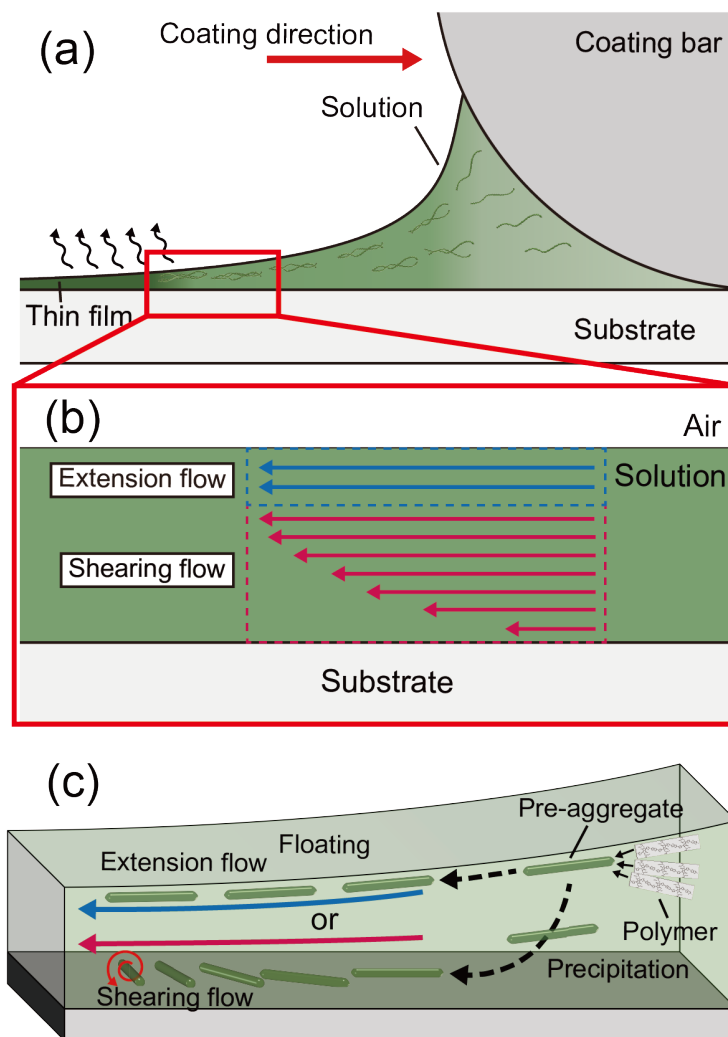


図 3.16 PDPP-DTT の分子配向メカニズムの模式図

3.6 分子配向薄膜の電気特性

3.3 節で検討した条件のうち、平行配向および垂直配向が生じる典型的な条件（製膜速度：20 $\mu\text{m/s}$ 、溶液濃度：1.0 g/L および 3.0 g/L）において薄膜について電気特性を調べた。溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L で作製した PDPP-DTT 薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な電気伝達特性をそれぞれ図 3.17 および図 3.18 に示す。ここで、

電気伝達特性はドレイン電圧(V_D)を -50 V として測定した. 図 3.17(a)および図 3.18(a)はチャネル方向が製膜方向に平行の場合の電気伝達特性であり, 図 3.17(b)および図 3.18(b)はチャネル方向が製膜方向に垂直の場合の電気伝達特性である. 典型的な閾値電圧は 10 Vであり, on/off比は 10^4 であった.

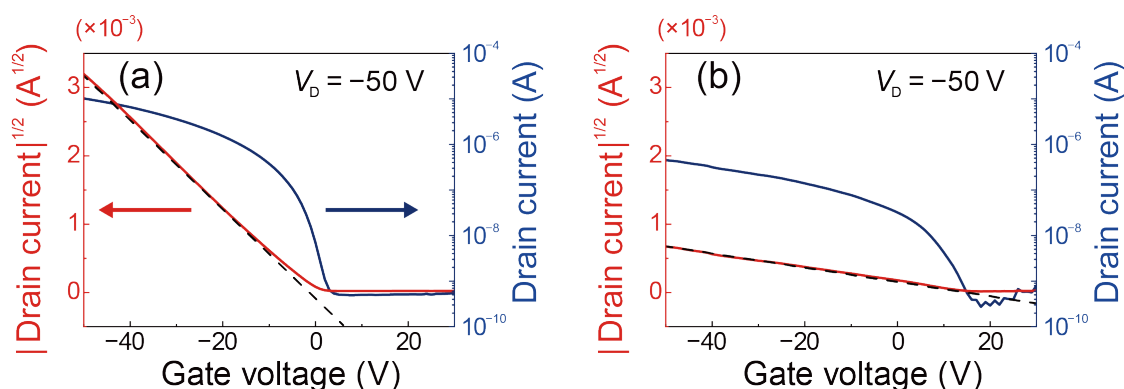


図 3.17 溶液濃度 1.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な電気伝達特性
チャネル方向は製膜方向と(a)平行および(b)垂直

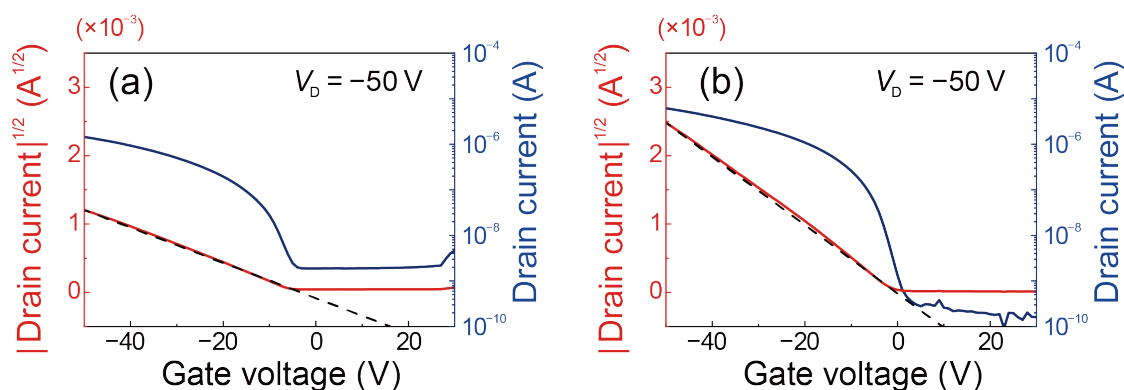


図 3.18 溶液濃度 3.0 g/L で作製した PDPP-DTT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な電気伝達特性
チャネル方向は製膜方向と(a)平行および(b)垂直

それぞれの素子で測定した PDPP-DTT 分子配向薄膜の正孔移動度を図 3.19 に示す. 図中, 青色および赤色の棒グラフおよびひし形のプロットは, それぞれ製膜方向とチャネル方向が平行 ($\mu_{||}$) および垂直 (μ_{\perp}) の場合の正孔移動度を表す. また, 棒グラフおよびひし形のプロットはそれぞれ, 平均値および最大値を表している. 平均値はそれぞれ 4 つの素子の測定値から算出された.

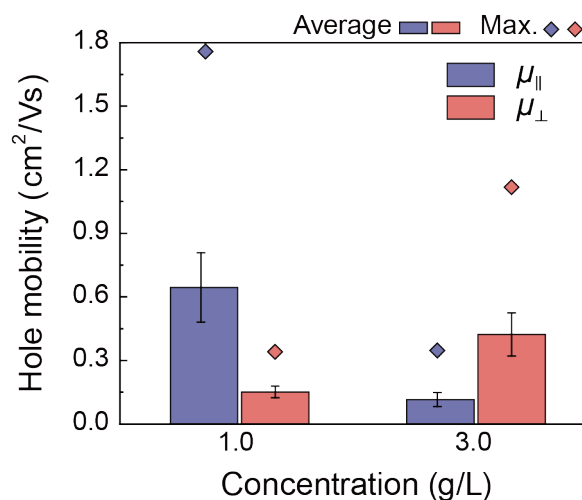


図 3.19 PDPP-DTT 分子配向薄膜の正孔移動度

溶液濃度が 1.0 g/L の場合、平均値および最大値のいずれも $\mu_{\parallel} > \mu_{\perp}$ となった。一方、溶液濃度が 3.0 g/L の場合、平均値および最大値のいずれも $\mu_{\parallel} < \mu_{\perp}$ となった。すなわち、それぞれの溶液濃度において、チャネル方向が PDPP-DTT の主鎖配向方向と平行の場合に正孔移動度が比較的高くなっており、2.7 項と同様に、分子配向によって電気的異方性が生じたと考えられる。典型的な正孔移動度比は、溶液濃度 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合で、それぞれ 5.15 ($\mu_{\parallel} / \mu_{\perp}$), 3.21 ($\mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$) となった。また、測定した素子のうち、最大の正孔移動度は 1.76 cm²/Vs であった。

先行研究では、無配向状態の PDPP-DTT は 0.4–1.0 cm²/Vs 程度の正孔移動度を示すことが報告されている^[109]。一方、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の摩擦転写一軸配向薄膜をテンプレートとして作製された PDPP-DTT 分子配向薄膜の場合、主鎖の配向方向に 1.68 cm²/Vs、主鎖に垂直な方向に 0.24 cm²/Vs の正孔移動度が報告されており^[110]、本手法と同様の結果となっている。また、溶媒の選択によって PDPP-DTT の液中凝集体を形成し、スピコート法によって分子配向させる手法では^[111]、使用する溶媒によって液中凝集体の大きさが異なり、分子配向性が変化する。溶媒を 1-クロロナフタレンとした場合、PDPP-DTT の配向度は最も高くなり、主鎖の配向方向に 4.72 cm²/Vs、主鎖に垂直な方向に 0.57 cm²/Vs の正孔移動度が報告された^[111]。このとき、PDPP-DTT の二次元配向パラメータ S の値は 0.62 であり、本研究で得られた PDPP-DTT 分子配向薄膜と比較して配向度が低いにも関わらず、正孔移動度比および最高の正孔移動度はいずれも高い。したがって、溶媒選択による凝集体の大きさや形態が電気特性に対して大

きな影響を与えることが示唆され, バークコート法においても, 適切な溶媒の探索により, さらに高い正孔移動度を示す PDPP-DTT 分子配向薄膜を作製できる可能性がある.

3.7 結言

本章では、溶液中での凝集性が高い D-A 型 π 共役ポリマー PDPP-DTT を用いて、バーコート法による分子配向の作製を検討した。薄膜中の PDPP-DTT の凝集形態および結晶構造を調べ、分子配向メカニズムについて考察した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. 製膜速度を 20 $\mu\text{m/s}$ 以下とした場合、二次元配向パラメータが約 0.9 となる高配向性を示すことが分かった。また、主鎖の配向方向は溶液濃度に依存しており、溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合、それぞれ一様に平行配向および垂直配向となった。
2. 薄膜中には PDPP-DTT の棒状凝集体が存在しており、溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L の場合、凝集体の長軸が製膜方向にそれぞれ平行および垂直に配向した。また、3.0 g/L の薄膜における凝集体の大きさは、1.0 g/L の薄膜の凝集体に比べて 2 倍ほど大きくなった。
3. 棒状凝集体は、製膜過程において生じている 2 種類の溶液流のうちどちらか一方から選択的に影響を受けて配向していると考えられる。溶液濃度が 1.0 g/L の場合、膜厚方向に速度分布がない延伸流の影響により棒状凝集体が平行配向となると考えられる。一方、溶液濃度が 3.0 g/L の場合、膜厚方向に速度分布のあるせん断流により棒状凝集体が垂直配向となると考えられる。
4. PDPP-DTT の分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製し、薄膜の正孔移動度を評価した。溶液濃度が 1.0 g/L および 3.0 g/L のいずれの場合についても、チャンネル方向と主鎖の配向方向が平行の場合に正孔移動度が比較的高くなり、最高で 1.76 cm^2/Vs を達成した。

第4章 π 共役ポリマーの液中凝集形態と薄膜形成ダイナミクス

4.1 緒言

近年、 π 共役ポリマー薄膜の構造を決定する重要な要素として、溶液中におけるポリマー鎖の形態が注目されている^[92]。 π 共役性ポリマーは共役環等の剛直な構造を主鎖骨格に含むため、溶液中においても棒状の形態を取りやすい^[93, 112]。さらに、複数のポリマー鎖が集合して溶液中で凝集体を形成する場合もある^[99, 100, 102]。塗布プロセスで作製した π 共役ポリマー固体薄膜の構造は、溶液中に存在した π 共役ポリマーのコンフォメーションや凝集構造を継承することが報告されており^[100]、塗布プロセスによる電子デバイスの性能を左右する重要な要素となっている^[113]。また、一軸掃引塗布法による分子配向制御では、PDPP-DTTのようなD-A型共役ポリマーがP3HTやPBTTTのような従来の π 共役ポリマーに比べて高い分子配向性を示す傾向がある^[74, 81]。これは第3章において議論したように、D-A型共役ポリマーの優れた液中凝集性に起因している可能性が高い。このような分子配向メカニズムを解明するためには、 π 共役ポリマーの液中凝集現象と薄膜化ダイナミクスの調査が不可欠である。

先行研究では、溶液中や薄膜中における π 共役ポリマーの静的な構造がそれぞれ調べられている^[54, 57, 99, 100, 103]。しかし、溶液状態から薄膜状態へ変化する過程における π 共役ポリマーの動的な構造の変化については未だに明らかになっていない。そこで本章では、溶液に対するSAXS測定と溶液状態から薄膜状態へ変化するプロセスに対する動的なGISAXS測定を組み合わせることで、液中凝集現象と薄膜化のダイナミクスを検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 使用した試料

第3章と同様に、D-A型 π 共役ポリマーPDPP-DTT (Merck, 791989) を使用し、PDPP-DTTの溶液を調製した。ただし、第3章で使用したPDPP-DTTとは製造バッチが異なり、重量平均分子量 (M_w) は 5.6×10^4 g/mol、分子量分散度 (PDI) は 2.7 であった。また、4.5.1 項では、第2章と同じP3HT (Merck, Lisicon SP001) を使用した。

4.2.2 液中凝集形態の解析

1.4.2 項に示す溶液に対する SAXS 測定によって PDPP-DTT の液中凝集形態を解析した。本実験は、高輝度光科学研究センター (SPring-8) のビームライン BL40B2 において実施した。図 4.1 に示すように、直径 0.5 mm の石英キャピラリー (アズワン, 3-9360-05) に封入した溶液に対して X 線を入射し、二次元検出器 (Dectris, Pilatus3 S 2M) を用いて散乱 X 線を測定した。入射 X 線には放射光 X 線 (エネルギー: 17.5 keV) を用い、試料と二次元検出器までの距離は 6.0 m とした。二次元検出器の大きさは 253.7 mm \times 288.8 mm であり、画素数は 1475 \times 1679 pixel である。検出器は 3 \times 8 個のイメージングモジュールによって構成されており、縦および横方向にそれぞれ 7 pixel および 17 pixel ずつ間をあけて配列されている。得られた二次元画像データについてダイレクトビーム位置を中心に円環積分し、SAXS プロファイルを得た。露光時間は 100 秒とし、測定は室温、大気雰囲気下において行った。

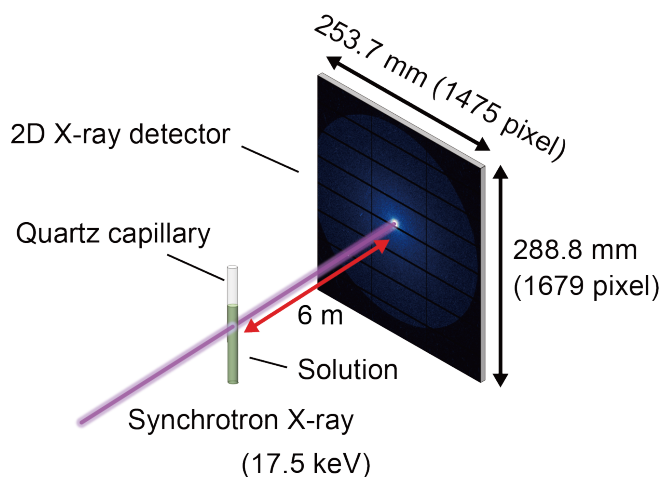


図 4.1 使用した SAXS 測定系

4.2.3 薄膜化過程の動的測定

溶液が薄膜化していく様子を GISAXS 法により動的に測定した。本実験についても SPring-8 のビームライン BL40B2 において実施した。図 4.2(a)のように厚さ 0.7 mm のガラス板を二枚重ね、ガラス板の段差部分に溶液を 30 μ L 滴下した。滴下された溶液は図 4.2(b)のような溶液メニスカスを形成し、時間とともに段差方向へ縮小していく。この過程は edge-casting と呼ばれ、熱力学モデル^[106]によれば、接触線の移動速度は恒温条件下において一定である。

溶液を滴下した後に X 線（エネルギー：12.4 keV）を溶液内に照射し、溶液の蒸発とともにメニスカスが縮小することで、段差方向に向かって一軸に薄膜が形成されていく様子をリアルタイムで測定した。X 線の入射位置は段差から 1.0 mm 離れた位置のガラス基板表面とし、溶液滴下前に光学系を調整した。散乱 X 線は二次元検出器（Dectris, Pilatus3 S 2M）の上側半分を用いて測定した。試料と検出器の間の距離は 2.0 m とし、X 線の入射角度は 0.16° とした。入射 X 線のビーム形状は、水平方向および鉛直方向にそれぞれ 0.2 mm の矩形であり、基板上において水平方向に 0.2 mm、入射方向には基板幅の 3.0 mm が X 線照射範囲となる。また、測定は露光時間を 10 秒として 1 秒未満の間隔で連続的に行い、室温、大気雰囲気下において実施した。本論文では、本手法を薄膜化プロセスに対する in-situ GISAXS 測定と呼ぶ。

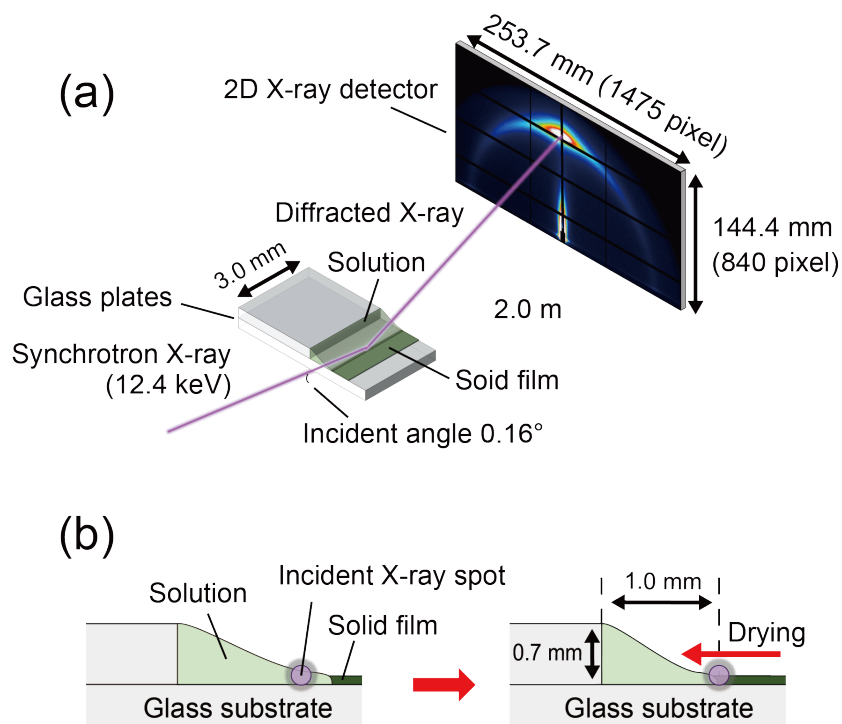


図 4.2 薄膜化プロセスに対する in-situ GISAXS 測定の模式図

4.3 ドナー・アクセプタ型共役ポリマーの液中凝集形態

4.3.1 溶媒種依存性

塗布製膜過程において、塗布溶液は蒸発によって濃縮され、高濃度状態を経由してから薄膜が生じる。本項では、高濃度状態の溶液中における π 共役ポリマーの凝集形態を 4.2.2 項に示す方法によって調べた。PDPP-DTT 溶液の典型的な SAXS プロファイルを図 4.3(a)に示す。ここで、溶媒はトリクロロエチレン、濃度は 50 g/L とした。

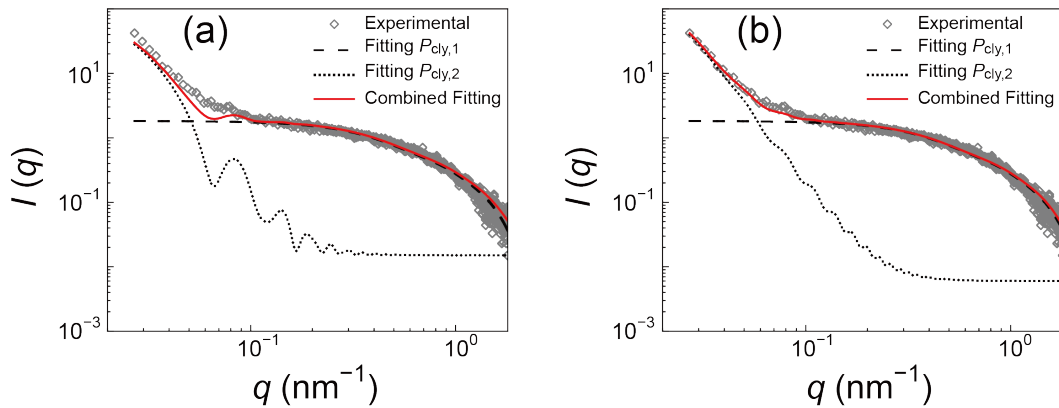


図 4.3 PDPP-DTT 溶液の典型的な SAXS プロファイル
 $P_{\text{cyl},2}(q)$ において R に(a)ガウス分布なし、(b)ガウス分布あり

SAXS プロファイルには、 $q \approx 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ において変曲点が見られた。SAXS プロファイルに対して、1.4.2 項で示すような様々な形状の散乱体についてのモデルフィッティングを検討したところ、図 4.3(a)の破線および点線で示すように、 $q < 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ の領域および $q > 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ の領域について、それぞれ式(4.1)で定義される異なる大きさの円柱散乱体モデル $P_{\text{cyl}}(q)$ に比較的良好に適合した。

$$P_{\text{cyl}}(q) = \Delta\rho^2 V \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin\left(\frac{qL}{2}\cos\alpha\right)}{\left(\frac{qL}{2}\cos\alpha\right)} \right]^2 \sin\alpha d\alpha \quad (4.1)$$

ただし、 J_1 は第一種ベッセル関数

ここで、 R および L はそれぞれ円柱散乱体の半径および長さであり、 $\Delta\rho$ は散乱体と溶媒の電子密度差、 V は散乱体の体積である。また、 α は円柱の長さ方向と散乱ベクトル \mathbf{q} がなす角であるが、溶液中では散乱体はランダムに回転しているため全方向に積分される。

これら二つの円柱散乱体モデルを組み合わせた式(4.2)の混合モデル^[55, 103]を用いて, SAXS プロファイルに対してフィッティングを行ったところ, 図 4.3(a)の赤線で示すように q の全領域において良好に適合した.

$$I(q) = k_1 P_{\text{cyl},1}(q) + k_2 P_{\text{cyl},2}(q) \quad (4.2)$$

ここで, $P_{\text{cyl},1}(q)$ および $P_{\text{cyl},2}(q)$ はそれぞれ, 小さな円柱散乱体および大きな円柱散乱体の形状因子であり, k_1 および k_2 はそれぞれの散乱体の体積分率を表す係数である. $q > 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ および $q < 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ おける散乱 X 線強度の低下は, それぞれ小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ および大きな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},2}(q)$ の散乱パターンに対応している.

さらに, $P_{\text{cyl},2}(q)$ については半径 R にガウス分布を検討した. R を単一の値とすると, 図 4.3(a)に示すように $P_{\text{cyl},2}(q)$ が q に対して周期的に振動する. 一方, R にガウス分布を与えると, 図 4.3(b)に示すように SAXS プロファイルに良好に適合した.

溶媒にトリクロロエチレン (TCE), クロロホルム (CF), トルエン (TOL), クロロベンゼン (CB) を用いた場合の PDPP-DTT 溶液の SAXS プロファイルを図 4.4 に示す. ここでトリクロロエチレン, クロロホルム, クロロベンゼンの場合, 溶液濃度を 50 g/L とした. 一方, トルエンの場合は PDPP-DTT の溶解性が低く, 飽和濃度に近い 5 g/L を溶液濃度とした.

トリクロロエチレン, クロロホルム, トルエンの場合, 図 4.4(a)–(c)に示すように, 二つの円柱散乱体モデルの混合モデルに良好に適合した. 一方, クロロベンゼンについては, $P_{\text{cyl},1}(q)$ に由来する散乱パターンが見られず, $P_{\text{cyl},2}(q)$ のみによってフィッティングされた. フィッティングから得られた PDPP-DTT 溶液における散乱体の形状パラメータを表 4.1 に示す. ここで, R_1 と L_1 および R_2 と L_2 は, それぞれ小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ および大きな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},2}(q)$ の半径と長さを表す. σ は R_2 のガウス分布における標準偏差を表している. また, R_{g1} および R_{g2} は次式で表される円柱散乱体の慣性半径である^[114].

$$R_{gi} = \sqrt{R_i^2/2 + L_i^2/12} \quad (i = 1, 2) \quad (4.3)$$

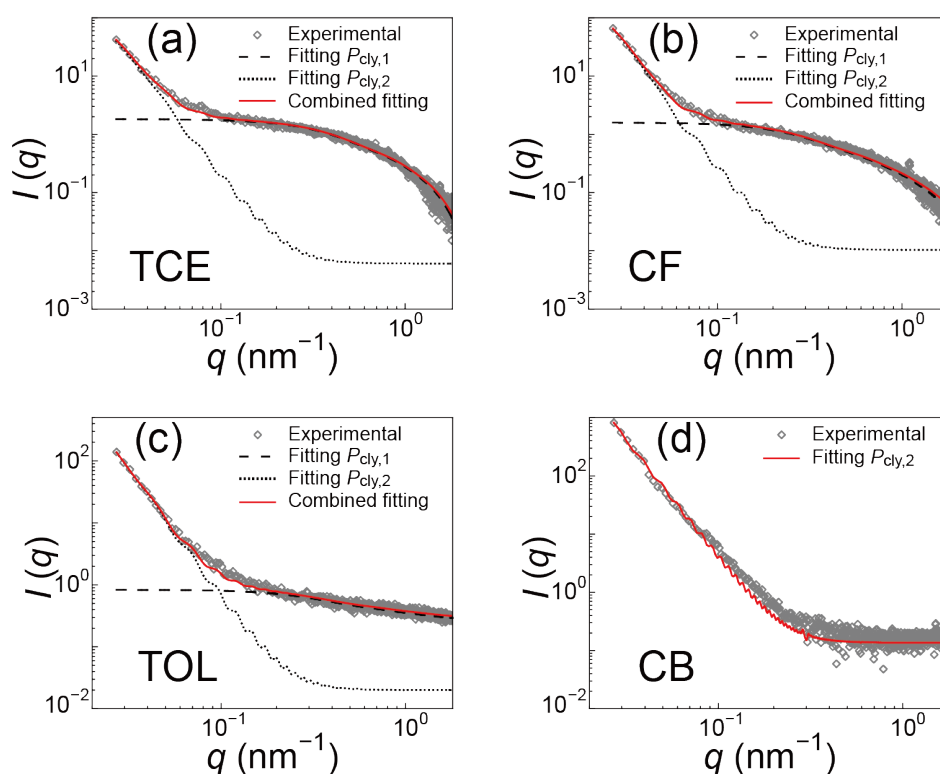


図 4.4 PDPP-DTT 溶液の SAXS プロファイル

(a)トリクロロエチレン, (b)クロロホルム, (c) トルエン, (d)クロロベンゼン

表 4.1 PDPP-DTT 溶液における散乱体の形状パラメータ

Solvent	R_1 (nm)	L_1 (nm)	R_{g1} (nm)	$R_2 \pm \sigma$ (nm)	L_2 (nm)	R_{g2} (nm)	k_1/k_2
TCE	1.3	12.1	3.6	41.7 ± 26.7	207.0	66.6	399.8
CF	1.3	16.7	4.9	57.1 ± 19.0	208.1	72.4	176.9
TOL	1.0	14.5	4.2	45.1 ± 32.9	236.5	75.4	46.7
CB	-----	-----	-----	86.3 ± 60.1	582.8	179.0	-----

トリクロロエチレン, クロロホルム, トルエンの場合, 小さな円柱散乱体の形状およびサイズはほぼ同じであった. 散乱体の大きさを考慮すると, 小さな円柱散乱体は溶液中に存在する PDPP-DTT の孤立分子鎖であると考えられる. 分子量をもとに, PDPP-DTT の主鎖の長さを見積もると約 100 nm であり, 溶液中で PDPP-DTT は図 4.5 のような主鎖を折り畳んだ小さな棒状の構造を形成していると考えられる. これは, PDPP-DTT の π - π 相互作用や D-A 相互作用に基づく強い引力が分子内鎖間に働いているためと考えられる.

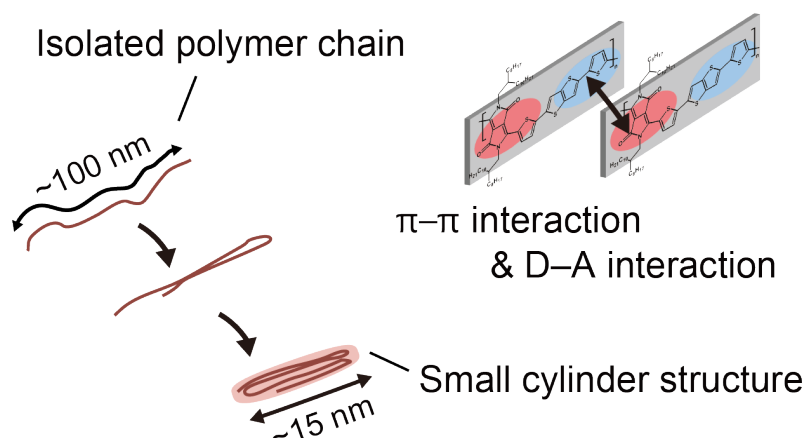


図 4.5 PDPP-DTT 孤立分子鎖の形態の模式図

一方、大きな円柱散乱体のサイズについては溶媒種に依存していた。 R_{g2} はトリクロロエチレン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼンの順で大きくなっていき、クロロベンゼンとトリクロロエチレンを比較すると約 3 倍の大きさとなっていた。このような大きな円柱散乱体は、複数のポリマー鎖が集合して形成された PDPP-DTT の液中凝集体と考えられる。小さな散乱体と大きな散乱体の存在比に対応する k_1/k_2 の値が、トリクロロエチレン、クロロホルム、トルエンの順で小さくなっていることから、形成されている液中凝集体の数は、この順で多くなっていると考えられる。クロロベンゼンの場合は、 $P_{cyl,1}(q)$ の散乱パターンが見られないことから、溶液中の PDPP-DTT はほぼすべて液中凝集体になっていると考えられる。

液中凝集体の大きさや数は、PDPP-DTT と溶媒分子との相互作用に依存していると考えられる。文献によれば^[115]、凝集体の大きさは π 共役ポリマーの溶媒に対する溶解性に依存していることが報告されている。貧溶媒の場合、ポリマー鎖と溶媒分子よりもポリマー鎖同士の相互作用が優位になり、比較的大きな液中凝集体が形成される^[57, 116]。PDPP-DTT の場合、貧溶媒添加による凝集体サイズの制御が報告されている^[117]。

4.3.2 溶液濃度依存性

溶液状態から薄膜が形成される過程における、凝集体形成ダイナミクスを明らかにするため、液中凝集形態と溶液濃度の依存性を調べた。ここで、溶媒はトリクロロエチレンを用いた。SAXS プロファイルの溶液濃度依存性を図 4.6 に示す。溶液濃度の増加に伴って、散乱 X 線強度が全体的に増加し、プロファイルの形状が変化した。

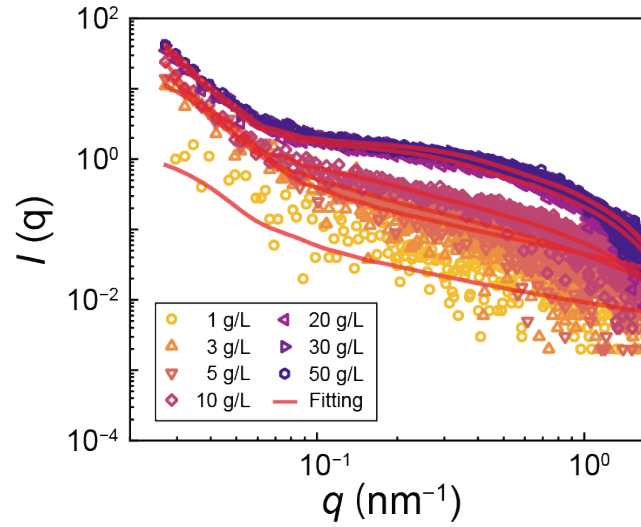


図 4.6 SAXS プロファイルの溶液濃度依存性

それぞれの SAXS プロファイルに対して 4.3.1 項と同様のフィッティングを行った。小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ および大きな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},2}(q)$ の形状パラメータの溶液濃度依存性を図 4.7 に示す。また、それぞれの散乱体の慣性半径の溶液濃度依存性を図 4.8 に示す。図 4.7 の赤色および青色のプロットはそれぞれ、散乱体の半径および長さを表しており、図 4.8 の黒色および白色のプロットはそれぞれ、小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ および大きな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},2}(q)$ の慣性半径を表している。

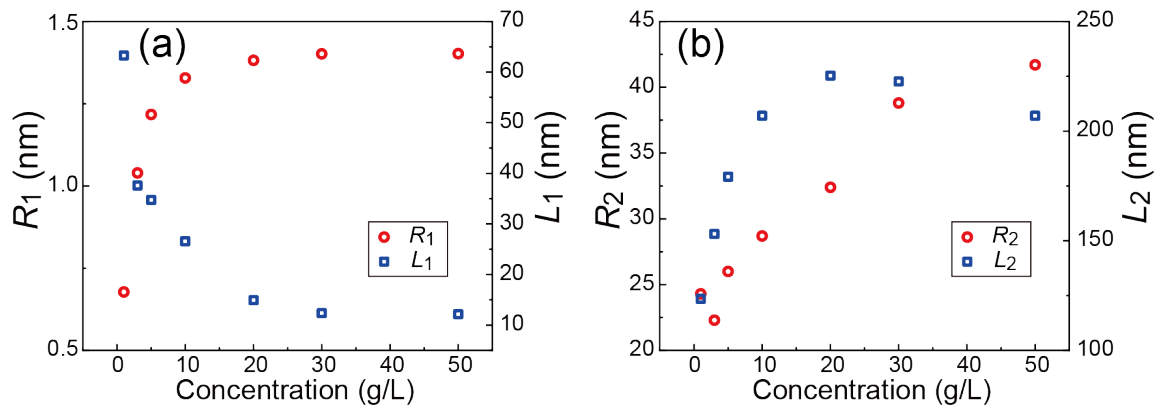


図 4.7 散乱体の形状パラメータの溶液濃度依存性

R_1 と L_1 および R_2 と L_2 は、それぞれ(a)小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ および (b)大きな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},2}(q)$ の半径と長さ

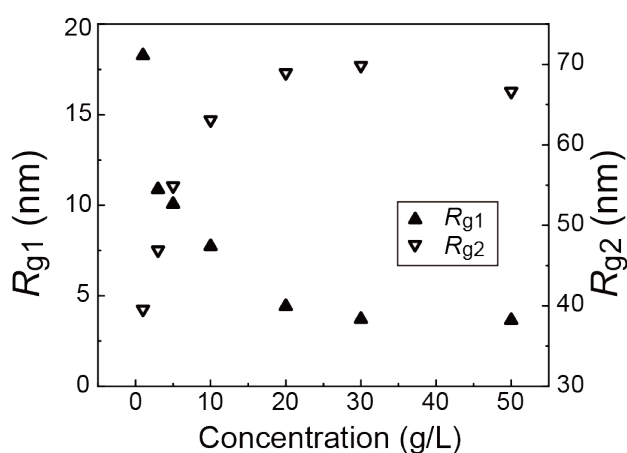


図 4.8 散乱体の慣性半径の溶液濃度依存性

溶液濃度の増加に対し、小さな円柱散乱体の長さ L_1 および半径 R_1 はそれぞれ減少および増加した。その結果、慣性半径 R_{g1} は図 4.8 のように濃度増加に対して減少して 20 g/L 以上で一定となった。これは、孤立分子鎖が濃度増加に伴い、より短く折り畳まれた構造に変化しているためと考えられる。一方、大きな棒状構造の長さ L_2 および半径 R_2 は、濃度の増加に対してともに増加し、慣性半径 R_{g2} も増加した。したがって、溶液濃度が増加すると PDPP-DTT の凝集化が進み、液中凝集体のサイズが増大したと考えられる。図 4.9 に示すように、溶液濃度上昇の過程で、PDPP-DTT の孤立分子鎖が液中凝集体に取り込まれていき、より大きな凝集形態へ変化していると考えられる。液中凝集体のサイズは 20 g/L ほどで一定となり、 R_{g2} は約 70 nm となった。

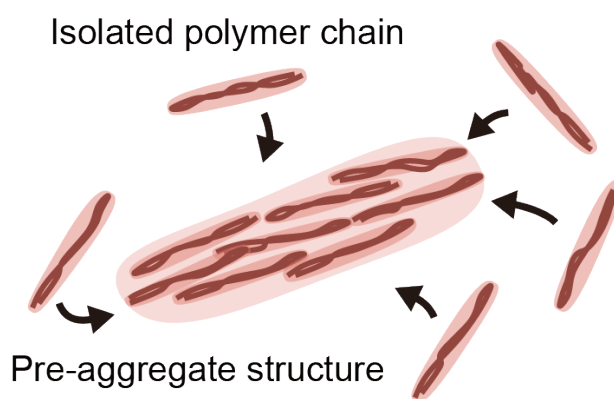


図 4.9 PDPP-DTT の液中凝集形態の模式図

4.4 薄膜形成過程における分子凝集性および配向機構の検討

4.4.1 薄膜形成過程の in-situ GISAXS パターン

薄膜ダイナミクスを明らかにするため, PDPP-DTT 溶液の薄膜化プロセスに対する in-situ GISAXS 測定を行った. 測定開始から 30 秒間に得られた GISAXS パターンを図 4.10 に示す. ここで, 溶媒はトリクロロエチレンとし, 溶液濃度は 3.0 g/L とした.

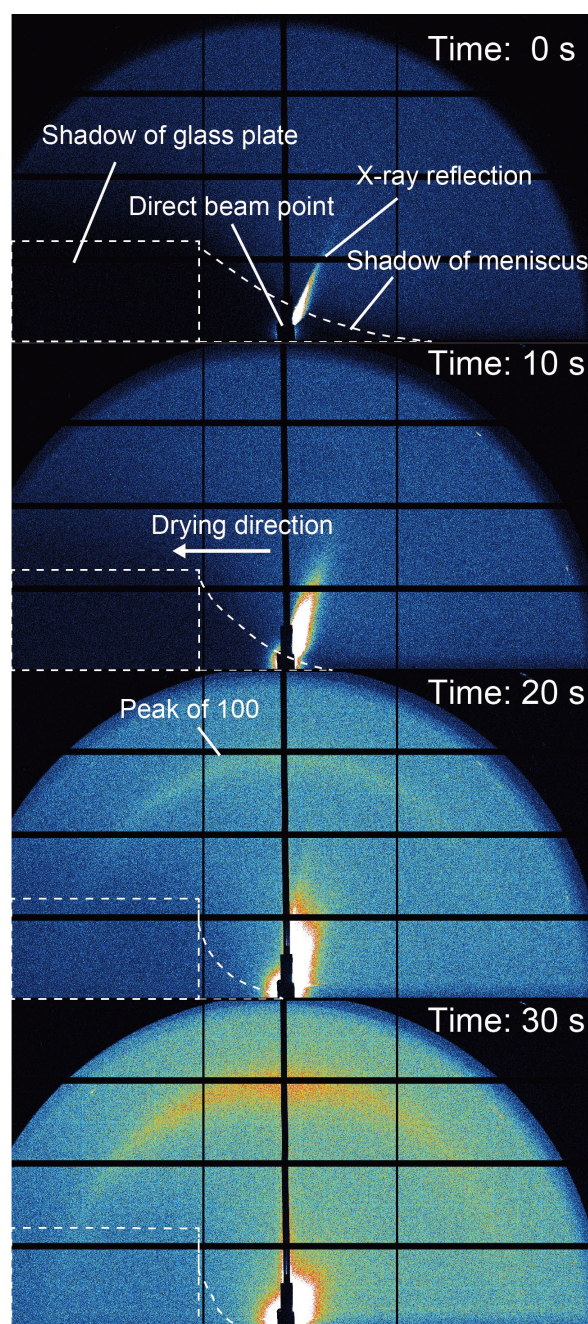


図 4.10 測定開始から 30 秒間に得られた GISAXS パターン

散乱された X 線は球状に広がり、測定に使用したガラス板や溶液のメニスカス内を通過した X 線は空気中を通過した X 線と比べて強度が低下する。その結果、検出器には図中の破線で囲んだ領域のように、ガラス板や溶液メニスカスの形状が影となって投影される。このとき、図中左方向が溶液の乾燥方向に対応している。また、ダイレクトビーム位置付近に鮮明な細長いパターンが見られた。このパターンは溶液メニスカス表面からの反射 X 線によるものと考えられる。測定開始時 (0 秒) に、反射パターンは右斜め上方向に向いており、時間経過とともに反射パターンは上方向へ向きを変えた。これは、溶液のメニスカスの縮小によって X 線が反射されるメニスカス表面の法線方向が変化していき、最終的に形成された薄膜の表面が反射面となるためと考えられる。

測定開始から 20 秒後には、基板面外方向に PDPP-DTT のラメラスタック(100)の面間隔に起因する回折ピークが発生した。したがって、この時点から X 線の照射領域に薄膜化され始めたと考えられる。また、PDPP-DTT は第 3 章において得られた薄膜と同様に、共役面が基板に垂直な edge-on 配向となっていると考えられる。図 4.11 に示すように、(100)のピーク強度は時間変化とともに増大していき、わずかに広角側へシフトした。これは、薄膜の形成過程においてラメラスタック間隔が縮小していることを示している^[118]。

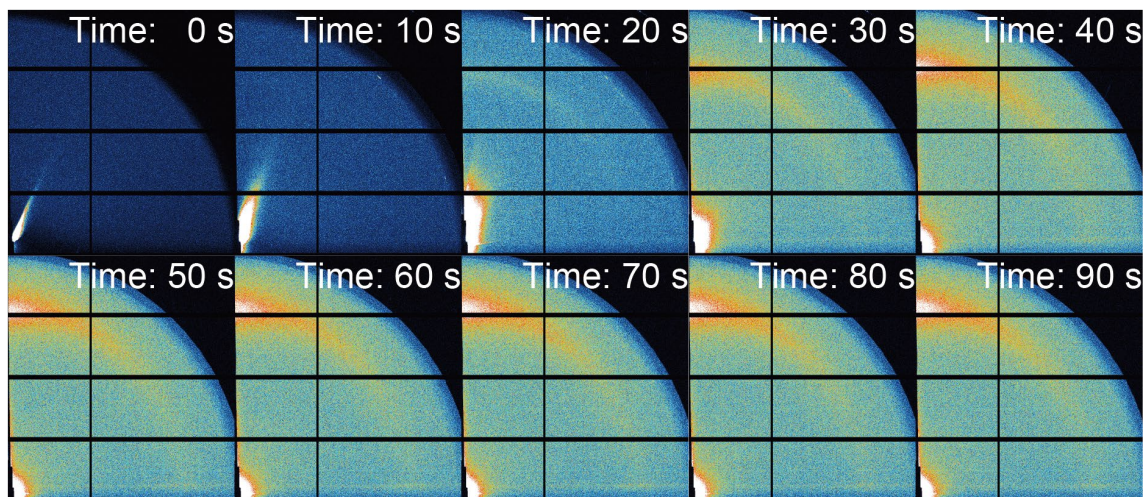


図 4.11 測定開始から 90 秒間に得られた GISAXS パターン

4.4.2 結晶構造の時間変化

4.4.1 項で得られた in-situ GISAXS パターンから、面外方向 (q_z)のプロファイルを抽出した。トリクロロエチレンを溶媒とする PDPP-DTT 溶液の薄膜形成時の面外の in-situ

GISAXS パターンおよびピーク強度・位置の時間変化を図 4.12 に示す. 図 4.12 (a)では, 黄色から紫色への色の推移は時間の経過を表している. 各ピークは pseudo-Voigt 関数でフィッティングした. 図 4.12 (b)の黒線および赤線はそれぞれ, ラメラスタック (100) に起因するピークの極大値および極大値を与える q_z を表している.

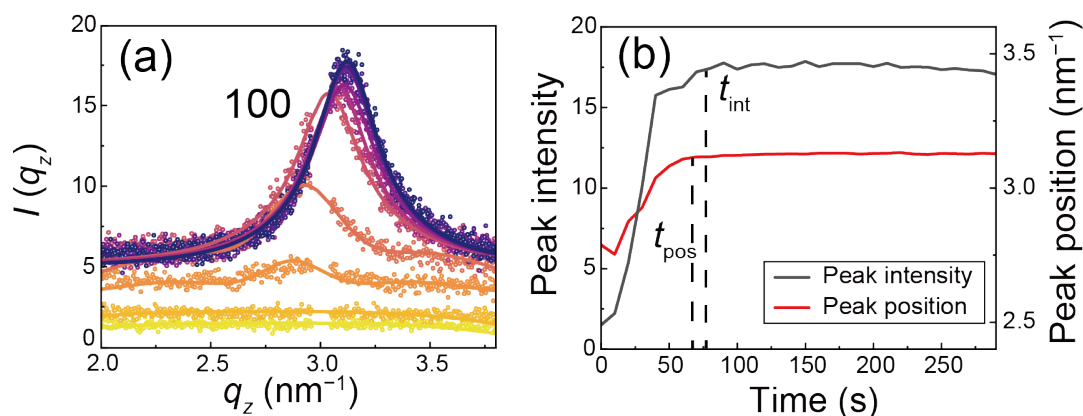


図 4.12 面外方向の in-situ GISAXS パターンおよびピーク強度・位置の時間変化
溶媒はトリクロロエチレン

測定開始からラメラスタック (100) に起因するピークの強度は増加し始め, 80 秒後 (t_{int}) に一定となった. 同時に, ピーク位置も測定開始から広角側へシフトし始め, 70 秒後 (t_{pos}) に一定となった. したがって, X 線照射部分では約 80 秒間かけて薄膜が形成されており, 薄膜形成と同時にラメラスタック間隔の縮小が始まっていると考えられる. また, $t_{\text{int}} \approx t_{\text{pos}}$ であることから, 薄膜形成が完了すると同時にラメラスタック間隔の縮小も完了していることが分かる. ラメラスタック間隔を算出したところ, 測定開始時刻から一定になる時刻 t_{pos} までにおいて, 22.5 Å から 20.1 Å に変化していた. このような変化は, 薄膜形成過程において溶媒分子を含み膨潤した液中凝集体が基板上に堆積していき, 薄膜の乾燥過程において, 図 4.13 のように溶媒分子が離脱して凝集体が収縮することで生じたと考えられる.

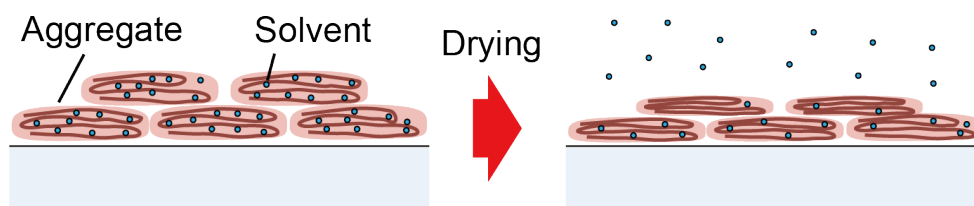


図 4.13 薄膜乾燥過程における凝集体構造の変化の模式図

クロロベンゼンを溶媒とした場合の薄膜形成時の面外の in-situ GISAXS パターンおよびピーク強度・位置の時間変化を図 4.14 に示す。トリクロロエチレンを溶媒とした場合と同様に、X 線照射位置において薄膜が形成され始めると (0 秒), ラメラスタック (100) に起因するピークが生じた。ピークの強度は増加していき, $t_{\text{int}}=140$ s において一定となった。一方, ラメラスタック間隔は薄膜の形成が開始すると同時に広角側へシフトしていくが, $t_{\text{pos}}=230$ s となるまで一定にならなかった。ラメラスタック間隔は, 測定開始時刻から一定になる時刻 t_{pos} までにおいて, 22.6 \AA から 20.1 \AA に変化した。クロロベンゼンはトリクロロエチレンより揮発性が低いため, 薄膜形成後においても凝集体中に溶媒分子が残留していたと考えられる。 t_{int} と t_{pos} の差を考慮すると, 凝集体内部に残留していたクロロベンゼン分子は, 薄膜形成後から約 90 秒かけて少しずつ離脱していったと考えられる。

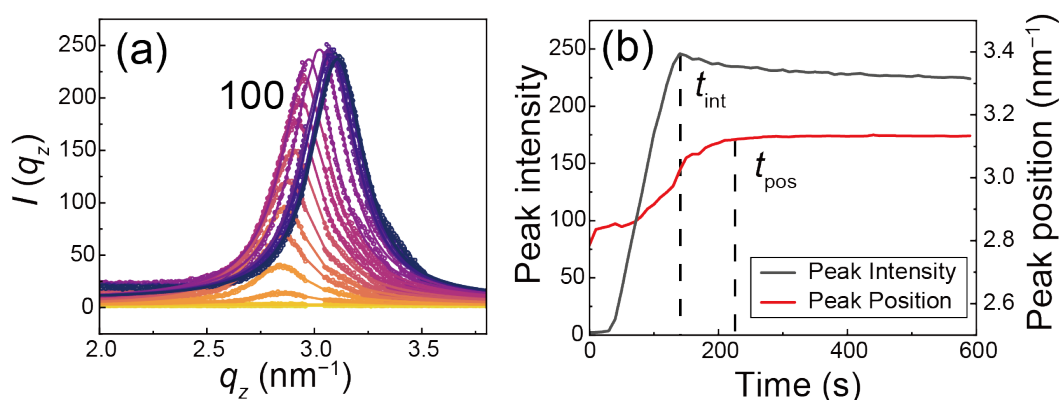


図 4.14 面外方向の in-situ GISAXS パターンおよびピーク強度・位置の時間変化
溶媒はクロロベンゼン

(100) のピークにおける半値幅 (FWHM) の時間変化を図 4.15 に示す。トリクロロエチレンおよびクロロベンゼンのいずれの溶媒の場合についても, FWHM は単調に減少し, それぞれ約 0.38 nm^{-1} および 0.29 nm^{-1} に収束した。また, 収束に至った時間はそれぞれ 50 秒および 230 秒であり, それぞれの t_{pos} とほぼ同じ時間であった。したがって, ラメラスタック間隔が縮小していくと同時に間隔のばらつきが低減していると考えられる。

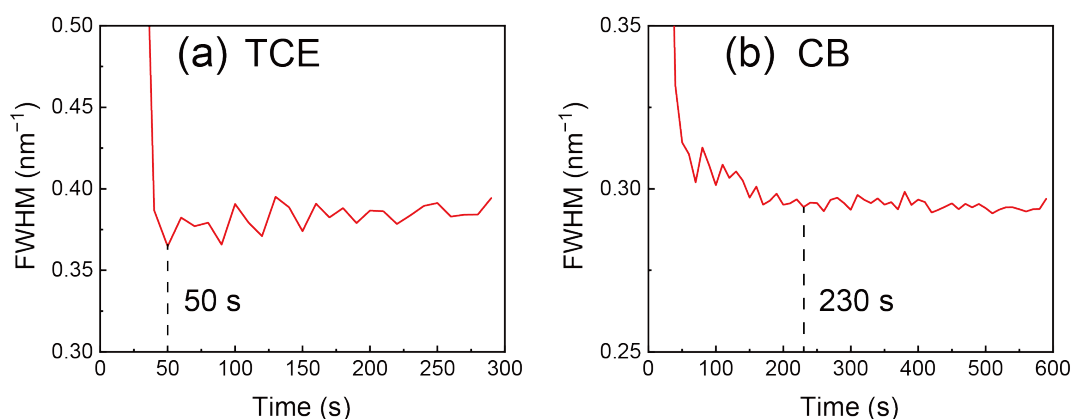


図 4.15 (100)のピークにおける半値幅の時間変化
溶媒は(a)トリクロロエチレンおよび(b)クロロベンゼン

(100) のピークにおける χ プロファイルを図 4.16 に示す. それぞれの χ プロファイルは pseudo-Voigt 関数でフィッティングした. また, χ プロファイルの FWHM の時間変化を図 4.17 に示す. FWHM は単調に増加し, それぞれ約 25° および 19° に収束した. また, 収束に至った時間はそれぞれ 30 秒および 150 秒であり, それぞれの t_{int} とほぼ同じ時間であった.

図 4.15 に示した q_z プロファイルにおける FWHM の収束時間 ($\approx t_{\text{pos}}$) と χ プロファイルにおける FWHM の収束時間 ($\approx t_{\text{int}}$) が異なることから, ラメラスタック構造の形成における, 間隔と角度の緩和機構が異なると考えられる. 薄膜形成が完了した時刻 (t_{int}) において, 液中凝集体が基板上へ堆積し終えたと考えられ, この段階でラメラスタックの方向が決定される. すなわち, ラメラスタックの方向のばらつきは, 凝集体構造内の結晶構造に起因しているわけではなく, 凝集体自体の向きのばらつきに起因していると考えられる. 一方, ラメラスタック間隔の縮小は, 薄膜形成後の乾燥過程 (t_{pos}) まで続く. これは, 凝集体内部の結晶構造の緩和であり, 凝集体が堆積した後も構造変化が継続したと考えられる. また, 結晶構造の緩和時に χ プロファイルの FWHM がほとんど変化しないことから, 凝集体内のラメラスタック方向のばらつきは, 凝集体自体の方向のばらつきに比べて十分小さいと考えられる. これは, PDPP-DTT の優れた液中凝集性に起因しており, PDPP-DTT の液中凝集体内部では, 固体薄膜中とほぼ同様の結晶構造が形成されていると考えられる.

以上で述べたラメラスタック間隔および方向の緩和現象を考慮すると, 基板面内方向の分子鎖のパッキングおよび方向についても同様の現象が生じている可能性がある. 液

中凝集体内の構造が薄膜の結晶構造と同様であり、凝集体内の分子鎖方向のばらつきが十分小さいと仮定すれば、薄膜全体での面内配向度は液中凝集体の堆積段階で決定されることになる。この場合、液中凝集体と溶液流の相互作用が分子配向性を決定していると考えられ、配向度は液中凝集体の形状に依存している可能性がある。

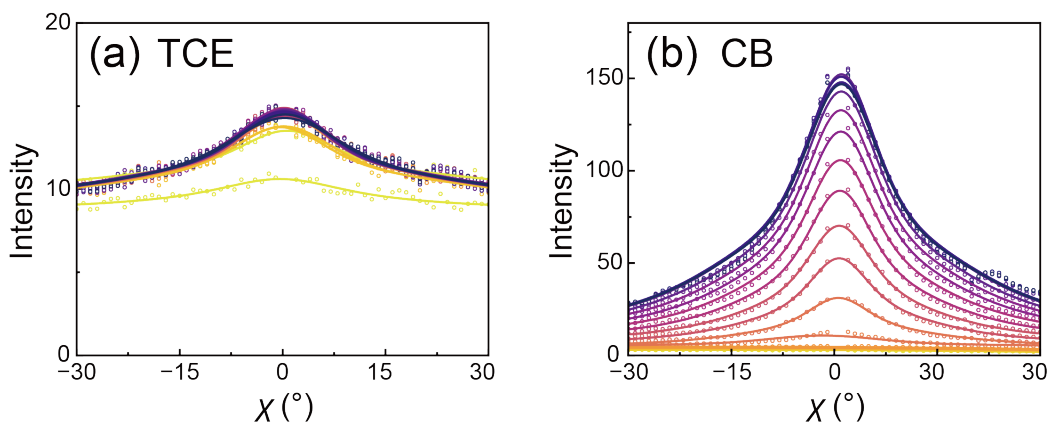


図 4.16 (100)のピークにおける χ プロファイル
溶媒は(a)トリクロロエチレンおよび(b)クロロベンゼン

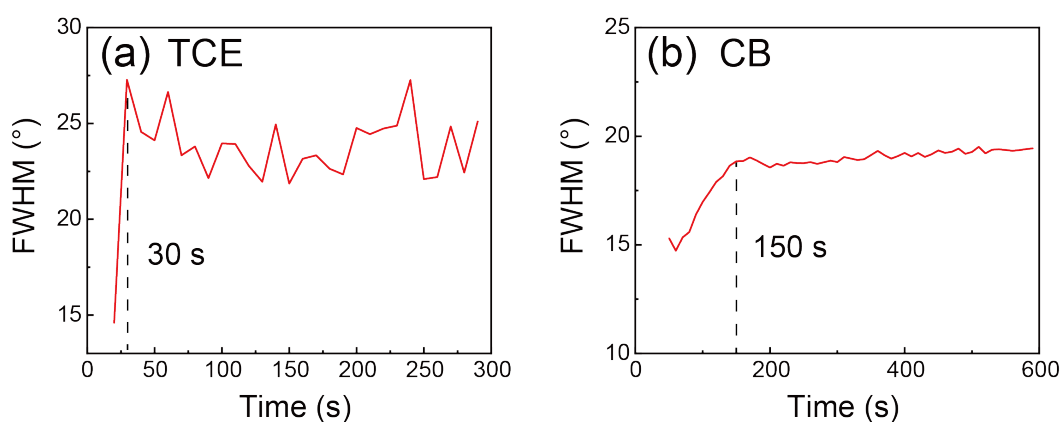


図 4.17 χ プロファイルの半値幅の時間変化
溶媒は(a)トリクロロエチレンおよび(b)クロロベンゼン

4.5 分子配向性と液中凝集形態に関する考察

4.5.1 液中凝集体形状に関する考察

4.3節と同様の手法により測定したP3HTの溶液SAXSプロファイルを図4.18(a)に示す。また、図4.18(b)にはPDPP-DTTの溶液SAXSプロファイルを再掲した。いずれの溶液も、溶媒はトリクロロエチレン、濃度は50 g/Lである。

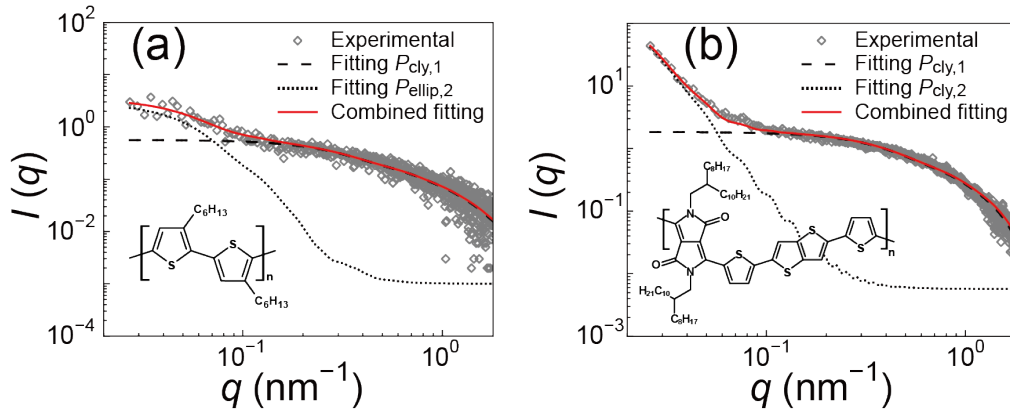


図 4.18 P3HT および PDPP-DTT の溶液 SAXS プロファイル
(a) P3HT 溶液, (b) PDPP-DTT 溶液

P3HT の溶液 SAXS プロファイルは、式(4.4)で示す小さな円柱散乱体 $P_{\text{cyl},1}(q)$ と大きな回転楕円体状の散乱体 $P_{\text{ellip},2}(q)$ の混合モデルによって良好にフィッティングされた。

$$I(q) = k_1 P_{\text{cyl},1}(q) + k_2 P_{\text{ellip},2}(q) \quad (4.4)$$

ここで、回転楕円体の形状因子 $P_{\text{ellip}}(q)$ は式(4.5)で表される。 a および b は、それぞれ回転楕円体の主軸半径および等方軸半径である。

$$F(q) = \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{qR^3}, \quad R = \sqrt{a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha} \quad (4.5)$$

$$P_{\text{ellip}}(q) = \Delta \rho^2 V \int_0^{\pi/2} F^2(q) \cos \alpha d\alpha$$

フィッティングから得られた散乱体の形状パラメータを表 4.2 に示す。また、PDPP-DTT 溶液における散乱体の形状パラメータを表 4.3 に示す。ここで、回転楕円体の慣性半径は次式から算出した^[114]。

$$R_{g2} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sqrt{(a_2)^2 + 2(b_2)^2} \quad (4.6)$$

P3HT および PDPP-DTT のいずれの溶液においても、慣性半径 5 nm 程度の小さな円柱散乱体が存在していた。4.3 節で述べたように、この小さな円柱散乱体は孤立分子鎖によって形成された構造と考えられる。円柱散乱体の形状がほぼ同じであることから、高濃度溶液中における分子鎖の折りたたみは、主鎖骨格の剛直性に関わらず生じると考えられる。一方、P3HT 溶液においては、慣性半径 30 nm 程度の大きな回転楕円体状の

散乱体が存在していた。これは複数の分子鎖が集合して形成された液中凝集体であると考えられる。回転楕円体の形状は、等方軸半径が b は主軸半径 a の約 3.5 倍であり、円盤に近い構造となっていることが分かった。

表 4.2 P3HT 溶液における散乱体の形状パラメータ

Small cylinder			Large ellipsoid			k_1/k_2
R_1 (nm)	L_1 (nm)	R_{g1} (nm)	a_2 (nm)	b_2 (nm)	R_{g2} (nm)	
1.3	16.2	4.7	14.2	51.0	32.9	324.4

表 4.3 PDPP-DTT 溶液における散乱体の形状パラメータ

Small cylinder			Large cylinder			k_1/k_2
R_1 (nm)	L_1 (nm)	R_{g1} (nm)	R_2 (nm)	L_2 (nm)	R_{g2} (nm)	
1.3	12.1	3.6	41.7	207.0	66.6	399.8

P3HT と PDPP-DTT の凝集体形状の違いは、分子鎖間の相互作用の大きさに起因していると考えられる。文献では、PDPP-DTT の分子鎖間に D-A 相互作用に基づく強い引力が生じていることが指摘されている^[103]。PDPP-DTT は、溶液中においてドナー分子とアクセプタ分子の共役面同士がパッキングされるように凝集体を形成していくため、棒状の凝集体構造を形成したと考えられる。一方、P3HT は共役面が重なるように無秩序に凝集していき、2 次元的凝集体が成長したと考えられる。

これらの P3HT および PDPP-DTT の溶液を用いて、第 2 章および第 3 章と同様の手順でバーコート法により薄膜を作製した。このとき、溶媒はトリクロロエチレン、溶液濃度は 3.0 g/L、基板温度は 30 °C、製膜速度は 20 $\mu\text{m/s}$ とした。作製した P3HT および PDPP-DTT 薄膜の偏光吸収スペクトルを図 4.19 に示す。また、それぞれの薄膜の AFM 像を図 4.20 に示す。なお、PDPP-DTT の偏光吸収スペクトルおよび AFM 像は第 3 章の結果を再掲した。

2.5 節で述べた結果と同様に、製膜速度は 20 $\mu\text{m/s}$ で作製した P3HT 薄膜には偏光吸収異方性が見られなかった。二次元配向パラメータ S の値はほぼ 0 となり、薄膜中において P3HT はほぼ完全に無配向となっていると考えられる。また、P3HT 薄膜の AFM 像には直径 40–80 nm 程度の球状の構造が見られた。この構造は、塗布製膜過程において形成された P3HT の回転楕円体状の液中凝集体であると考えられる。

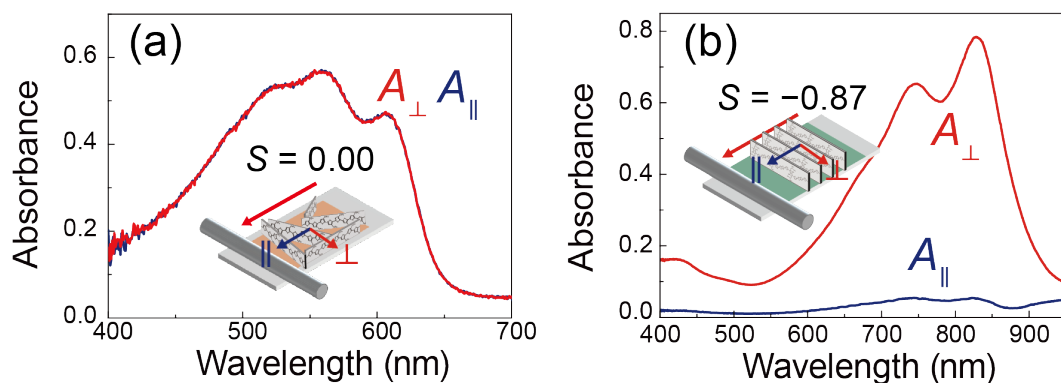


図 4.19 P3HT および PDPP-DTT 薄膜の偏光吸収スペクトル
(a) P3HT 薄膜, (b) PDPP-DTT 薄膜

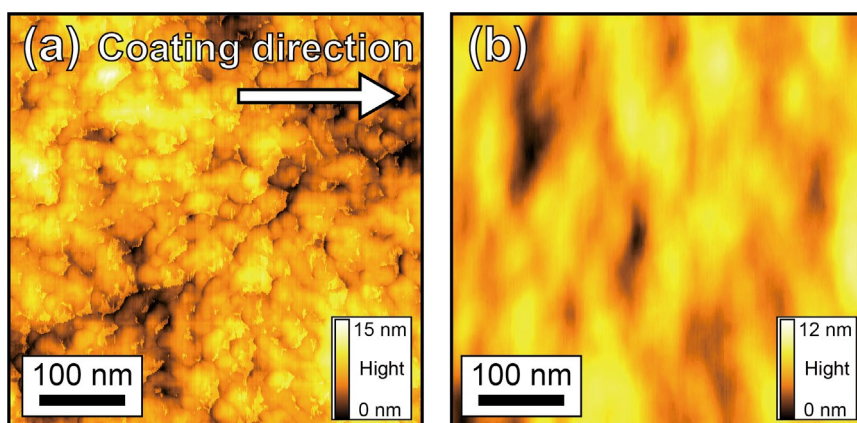


図 4.20 P3HT および PDPP-DTT 薄膜の原子間力顕微鏡像
(a) P3HT 薄膜, (b) PDPP-DTT 薄膜

ここで、凝集体の形状と溶液流の相互作用に基づく分子配向性の違いを考察する。円柱状の凝集体が形成されている場合、延伸流およびせん断流に対して図 4.21(a)のような2種類の配向モードをとる。せん断流は膜厚方向に溶液流の速度分布を持たず、形状異方性の高い物体の周りを両側から回り込むような流れを生じさせ、長軸方向を流れと平行にした状態が最も安定となると考えられる。せん断流の場合、図 4.21(a)の下段に示すように、膜厚方向の溶液流の速度分布によって凝集体は流れに垂直な方向を軸として回転しようとする。このとき、凝集体は慣性モーメントが最も小さくなるように回転するので、長軸が流れに対して垂直になるように配向する。

一方、円盤状の凝集体は二つの等価な長軸を持っているため、いずれの流れ対しても配向方向が一意に定まらない。図 4.21(b)の上段に示すように、延伸流に対して円盤状

凝集体は等方軸方向が流れに平行となるように配向するが、円盤面内の配向方向はランダムになる。せん断流に対しては、任意の円盤面内の軸を中心に回転し、基板上へランダムな方向に沈殿すると考えられる。

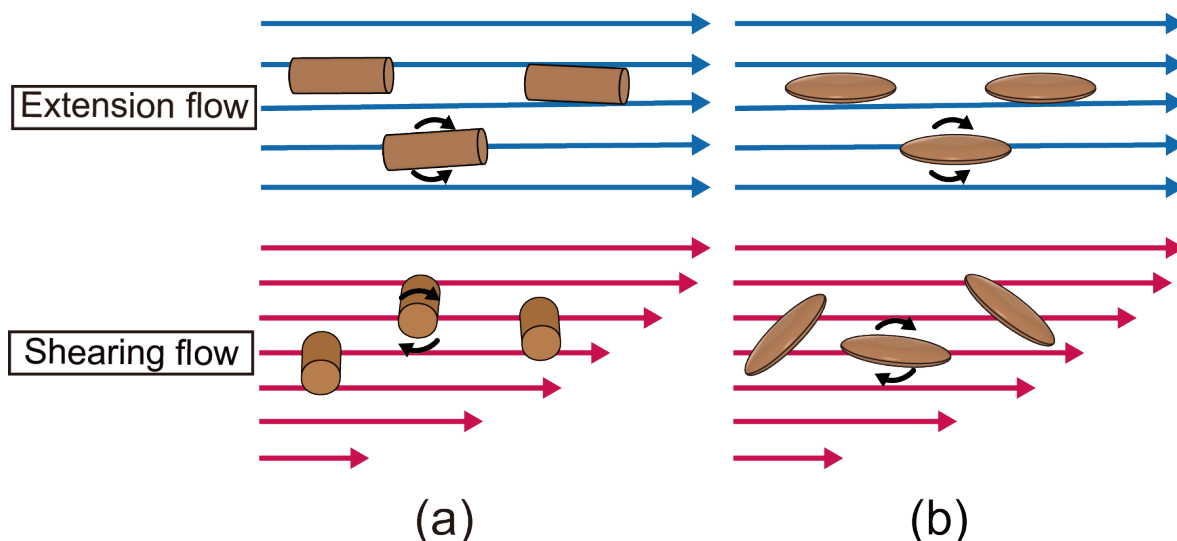


図 4.21 凝集体形状を考慮した分子配向メカニズム
(a) 円柱状の凝集体, (b) 円盤状の凝集体
上段は延伸流, 下段はせん断流

P3HT は溶液中で円盤に近い回転楕円体状の凝集体を形成するため、上述したメカニズムによって面内の分子配向がランダムになったと考えられる。凝集体自体の配向が揃っている場合でも、凝集体内部における分子鎖の分子配向にばらつきが大きい場合、薄膜全体としての配向度を低下させる。第3章において高い配向度の分子配向薄膜が得られたのは、PDPP-DTT が凝集体構造内部においても分子鎖がばらつきなく整列していたためであると考えられる。

4.5.2 液中凝集体のサイズおよびアスペクト比に関する検討

本項では、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向性と液中凝集のサイズおよびアスペクト比の関係について考察する。トリクロロエチレン、クロロホルム、クロロベンゼン中の PDPP-DTT 液中凝集体の形状パラメータを表 4.4 に再掲する。また、表中には液中凝集体のアスペクト比の L_2/R_2 を示した。液中凝集体のサイズは、トリクロロエチレン、クロロホルム、クロロベンゼンの順となっているが、アスペクト比

は、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロベンゼンの順に大きくなっている。また、液中凝集体サイズはトリクロロエチレンとクロロホルムでほぼ同じである。

表 4.4 PDPP-DTT 液中凝集体の形状パラメータ

Solvent	R_2 (nm)	L_2 (nm)	R_{g2} (nm)	L_2 / R_2
TCE	41.7	207.0	66.6	4.96
CF	57.1	208.1	72.4	3.64
CB	86.3	582.8	179.0	6.75

これらの溶媒を用いた溶液を調製し、第3章と同様の手順でバーコート法によるPDPP-DTT 薄膜を作製し、分子配向性を評価した。作製した薄膜の二次元配向パラメータ S の製膜速度依存性および溶液濃度依存性を図 4.22 に示す。黒色、赤色、青色のプロットはそれぞれ、溶媒がクロロホルム (CF)，トリクロロエチレン (TCE)，クロロベンゼン (CB) の場合を表している。図 4.22(a)では溶液濃度を 10 g/L とし、図 4.22(b)では製膜速度を 100 mm/s とした。また、いずれの図においても基板温度は 30 °C である。

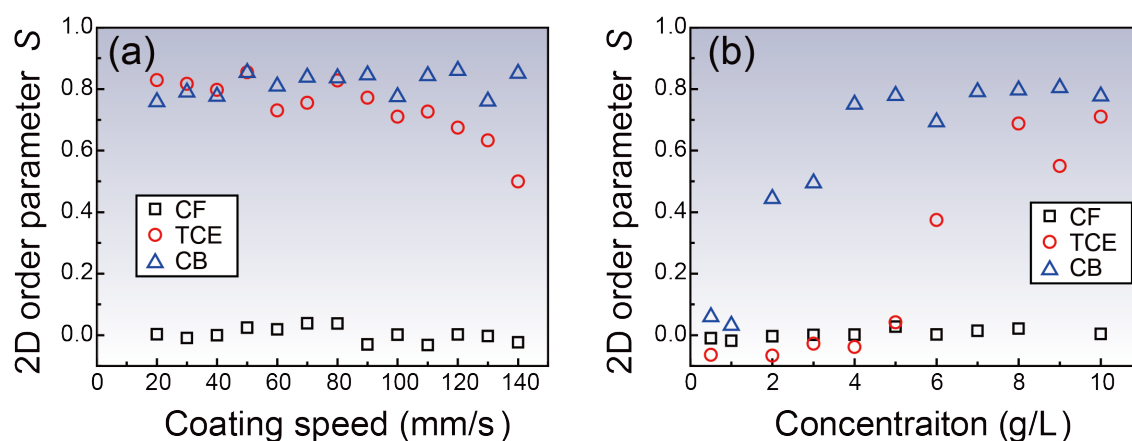


図 4.22 二次元配向パラメータの(a) 製膜速度依存性および(b) 溶液濃度依存性

製膜速度が 20 mm/s の場合、トリクロロエチレンおよびクロロベンゼンの場合は $S \approx 0.8$ の高度に平行配向した薄膜が得られた。一方、クロロホルムの場合は $S \approx 0$ となり、無配向状態となった。クロロホルムとトリクロロエチレンの場合で分子配向性が大きく異なることから、液中凝集体のアスペクト比が分子配向に寄与している可能性がある。製膜速度を高くしていくと、アスペクト比が最も大きなクロロベンゼンの場合は、

140 mm/s まで $S \approx 0.8$ の配向性を維持していたのに対し、トリクロロエチレンの場合、100 mm/s 付近の製膜速度から配向度が単調に低下した。また、クロロホルム場合、製膜速度によらず配向度は低いままであった。

溶液濃度が 0.5 g/L のとき、いずれの溶媒を用いた場合においても $S \approx 0$ となった。溶液濃度を大きくしていくと、クロロベンゼンおよびトリクロロエチレンの場合は S の値が増大していき、それぞれ 4.0 g/L および 8.0 g/L 付近で飽和して $S \approx 0.8$ となった。4.3.2 項で述べた通り、液中凝集体のサイズは溶液濃度に依存しているため、液中凝集体サイズも分子配向性に影響していると考えられる。

1 mm/s 以上の製膜速度では、製膜速度と膜厚が正の相関をもつ Landau-Levich 機構となっており、PDPP-DTT の液中凝集体はコーティングバーの掃引に伴って発生した溶液流によって配向していると考えられる。液中凝集体のサイズやアスペクト比が大きいほど、溶液流が凝集体の配向に与える影響が大きくなり、配向度が高くなったと考えられる。

4.6 結言

本章では、溶液に対する SAXS 測定と薄膜形成プロセスに対する in-situ GIWAXS 測定を組み合わせ、薄膜形成過程における π 共役ポリマーの液中凝集現象と薄膜形成ダイナミクスを検討した。これらの結果を踏まえて、一軸掃引塗布過程における分子配向性と液中凝集体の関係について詳しく考察した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. 溶液中には、PDPP-DTT の孤立分子鎖が形成した小さな円柱状の構造と、複数の分子鎖が凝集して形成した大きな円柱状構造の存在を明らかにした。液中凝集体のサイズおよび存在比率は溶媒種に依存し、いずれもトリクロロエチレン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼンの順で大きくなった。
2. 溶液状態から薄膜状態へ変化する過程を想定し、液中凝集形態の濃度依存性を調べた。濃度が上昇していく過程において、PDPP-DTT の孤立分子鎖は主鎖を折り畳み、より小さな構造をとることが分かった。一方、液中凝集体は、溶液濃度が上昇すると孤立分子鎖を取り込むことでより大きな構造へ変化することが分かった。
3. 溶液から薄膜が形成される過程を in-situ GIWAXS 測定により検討したところ、薄膜が形成された段階において、PDPP-DTT の凝集体は溶媒を含んで膨潤しており、乾燥過程において時間をかけて徐々に収縮していることが分かった。さらに、薄膜形成後の結晶構造の緩和時間を調べ、薄膜の配向度は液中凝集体の堆積段階で決定されている可能性を見出した。
4. 液中凝集体のサイズや形状と分子配向性の関係について調べ、液中凝集体と溶液流の相互作用に基づく分子配向メカニズムについて考察した。分子配向は、液中凝集のアスペクト比およびサイズに起因しており、アスペクト比が大きく、サイズが大きい棒状の凝集体ほど高い分子配向性を示すことが分かった。

第5章 結論

本論文では、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向メカニズム解明を目的として、典型的な π 共役ポリマーの分子配向性と製膜条件の関係や液中凝集現象および薄膜形成ダイナミクスを調べた。第2章から第4章の結論を以下に述べる。

第2章では、代表的な π 共役ポリマーP3HT および PBTTT について、一軸掃引塗布過程における分子配向性の検討を行い、一軸掃引塗布過程における分子配向メカニズムには、ポリマー鎖が製膜方向に平行および垂直に配向する2つの機構が存在することを明らかにした。ポリマー鎖が製膜方向に対して垂直に配向する現象は、P3HT および PBTTT のいずれにおいても確認され、溶液中の孤立分子鎖が溶液と気液界面状に形成された固体薄膜と溶液流により圧縮されることで生じると考えられる。一方、製膜方向に平行な配向は、主鎖が剛直な PBTTT のみで確認され、薄膜中には PBTTT の液中凝集体と考えられる棒状の構造が存在していた。これらの結果から、液中凝集体の形成が分子配向の駆動力となる可能性を見出した。

第3章では、溶液中で優れた凝集性を示す D-A 型 π 共役ポリマーPDPP-DTT について、一軸掃引塗布過程における分子配向性を検討した。20 $\mu\text{m/s}$ の低速な製膜過程において、二次元配向パラメータが約 0.9 である極めて高い配向度の分子配向薄膜の作製に成功した。また、配向方向は溶液濃度に依存しており、2.0 g/L を境界に製膜方向に平行または垂直に様に変化した。薄膜の表面構造や結晶構造解析を調べ、PDPP-DTT の棒状の液中凝集体と溶液流の相互作用に基づく分子配向メカニズムを提唱した。さらに、PDPP-DTT の分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製し、最高で 1.76 cm/Vs の正孔移動度を達成し、塗布型デバイスの性能向上に対する本手法の有効性を示した。

第4章では、液中凝集現象に基づく分子配向メカニズムを詳しく検討するため、溶液に対する SAXS 測定と薄膜化プロセスに対する in-situ GISAXS 測定を行い、薄膜形成過程における液中凝集形態の変化と薄膜化ダイナミクスを調べた。液中凝集体のサイズや形状には溶媒種および濃度依存性があり、薄膜形成過程においてより大きな構造へ変化しながら基板上へ堆積していることが分かった。薄膜乾燥過程の結晶構造の緩和時間を

調べ、溶液中における凝集体の配向が分子配向性に大きく寄与していることが明らかになった。さらに、液中凝集体の形状が分子配向にどのような影響を与えるのかを検討し、サイズが大きくアスペクト比が高い棒状の液中凝集体を形成させることで優れた分子配向性の実現が可能であることを示した。

以上の結果より、一軸掃引塗布過程における π 共役ポリマーの分子配向性には、液中凝集現象が大きく関与しており、棒状の液中凝集体を形成させることにより、極めて高い配向度を実現できることを示した。本研究から得られた知見を活用することにより、液中凝集に基づく高い分子配向性の有する材料や効果的な分子配向制御プロセスの開発が期待でき、印刷方式による優れた電子デバイスの実現に寄与するものと考えられる。

Appendix

イノベーションデザインコースワークから得られた学び

A.1 緒言

研究経験だけでなくビジネス感覚を身に着けた研究者となることを目的に、著者は大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻におけるイノベーションデザインコースに在籍し、イノベーション実践等の講座を通して研究成果の社会実装方法やその考え方について学んだ。本項では、本コースにおけるイノベーションデザイン実践およびジョブ理論ゼミの活動成果や、これらのコースワークから得られた知見が自身の研究活動、考え方に与えた影響について述べる。

A.2 イノベーションデザイン実践

イノベーションデザイン実践では、自身の研究テーマを社会実装する方法を学ぶことを目的に、学内外のメンターに対してプレゼンテーションを行った。発表は月に一回程度の頻度で行い、フィードバックをもとに発表内容の改善を行った。ここでは、2019 年から 2021 年までの期間を 2 つに分け、提案した技術の内容や発表から得られた知見について述べる。

A.2.1 1 年目から 2 年目（2019 年度～2020 年度）

本期間において発表した提案技術および研究内容の概略図を図 A.1 に示す。著者は、博士学位論文における研究として、 π 共役ポリマーの分子配向メカニズムに関する研究を行っていたため、この研究から得られた知見を活用できる応用先を模索した。塗布薄膜形成後の分子配向状態は電子デバイス特性を大きく左右する要素であるが、塗布製膜後の構造を予測することは困難であり、手探りで材料設計や製膜条件の条件出しが行われている現状がある。そこで本コースワークでは、研究から得られた知見をもとに流体解析や分子動力学計算といった計算科学を援用することで、材料種や製膜条件から塗布薄膜構造をシミュレーションする技術を提案した。

自身の研究により、 π 共役ポリマーの溶液中における凝集体と溶液流の相互作用が分子配向現象を生じさせることを見出したことから、液中凝集体の形成と溶液流場での挙動に関する物理モデルを確立することで、塗布薄膜形成後の分子配向状態を予測するシ

システムを構築できると考えた。しかし、現状において液中凝集体の物理モデルを構築するに十分な知見を得られておらず、また、本提案を実現するためのシミュレーション技術の実現そのものが非常に挑戦的な課題であった。発表では、これらの課題を解決する具体性かつ実現性がある方策を十分示すことができず、最終的には提案内容を変更することになった。

このような課題設定の問題点としては、自身の研究テーマと提案技術に大きな乖離があることが挙げられる。博士学位論文における研究は、基礎研究に近い内容であり、すぐに実用化できる技術ではない。そのため、メカニズム解明によってもたらされると予想する成果を、そこまでの道筋や課題について十分に検討せずに漠然と目標に設定した結果、これまでの研究と取組内容の関連性が低く、実現性が低い提案となってしまった。

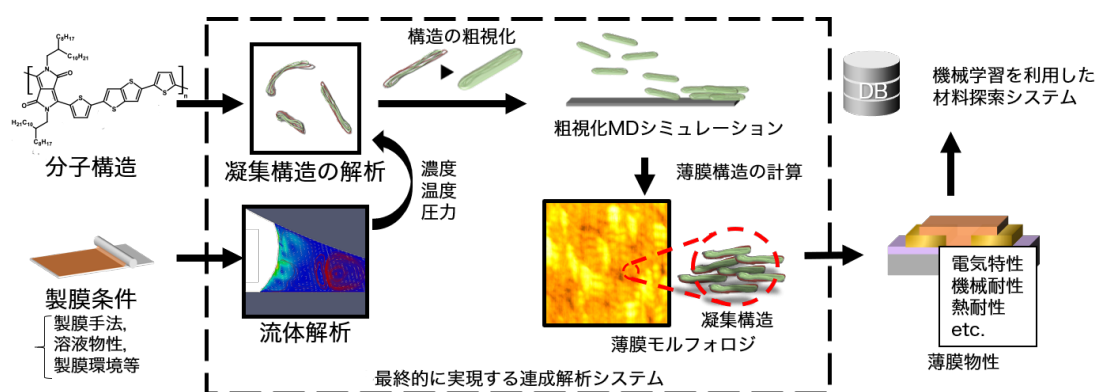


図 A.1 1年目から2年目にかけて発表した提案技術および研究内容の概略図

A.2.2 3年目（2021年度）

ここまでの発表から得られた知見から、自身の研究成果を直接的に応用し、これまでの研究を広げることで実現できるテーマを模索した。これまでの研究テーマでは、 π 共役ポリマー分子配向薄膜の応用先として電子デバイスを想定していたが、ここでは分子配向薄膜の光学的異方性に着目した。本期間において発表した提案技術および研究内容の概略図を図 A.2 に示す。ここまでの研究で、溶液中において凝集体を形成しやすいドナー・アクセプタ（D-A）型 π 共役ポリマーを用いることで、一軸掃引塗布プロセスであるバーコート法によって非常に高配向度の薄膜作製に成功している（本論文 第3章）。この分子配向薄膜の配向度は、ディスプレイなどに用いられる一般的なポリイミド延伸偏光子フィルムに匹敵することから、バーコート法による塗布型の偏光子フィルム作製技術を提案した。

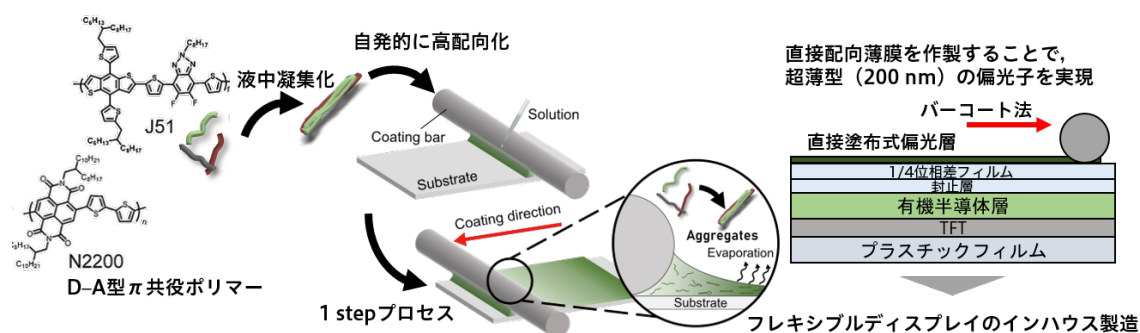


図 A.2 3 年目に発表した提案技術および研究内容の概略図

近年、折りたたみ式スマートフォン等への応用を目的とした薄型有機 EL ディスプレイの需要が増加しており、偏光子フィルムの薄型化が課題となっている。近年では、液晶性色素の塗布と光配向技術によって数 μm 程度の薄型偏光子が実現しているが^[119,120]、これらの手法は基板上に配向誘起層を作製後、液晶材料の塗布、加熱処理、UV 照射といった複数の工程を踏む必要がある。一方で、本提案の塗布型偏光子フィルムは、塗布製膜プロセスのみによって発光素子の保護フィルム上に直接作製可能である上、偏光子は光吸収層のみからなるため、全体で 200 nm 程度の超薄型を実現できるという優位性がある。

この提案が前回の提案に比べて明確に異なる点は、「液中凝集体を形成させることで、塗布プロセスのみによって基板上に直接、高配向度の薄膜を作製できる」という本研究の唯一無二の特徴を利用して、提案の根幹となる直接塗布型偏光子を実現する点である。前回の提案内容と異なり、提案の根幹部分が既存成果により確立していることで、実用化に向けた検討課題がより明確になり、メンターと具体的な議論を行うことができた。主な検討事項を次にまとめる。

偏光子には直線偏光に対する高い偏光吸収二色性が求められる。図 A.3 に示すように、本手法では D-A 型 π 共役ポリマー PDPP-DTT について、可視光全波長域における二次元配向パラメータ $S=0.8-0.9$ を達成しており、製膜条件の最適化によって偏光子の必要要件である $S>0.9$ の達成が期待できる。

使用する材料については、可視光全波長域に渡って強い吸収特性を有する材料が望ましい。そこで、図 A.4 に示すように、吸光度が低い波長帯を補うように 2 種類の D-A 型 π 共役ポリマー J51 および N2200 を混合もしくは積層して使用することを検討した。本手法では、実際に N2200 を含むいくつかの π 共役ポリマーについて分子配向制御が

可能であることを確認しており，製膜条件の検討によって PDPP-DTT と同様の高配向薄膜作製が期待できる。

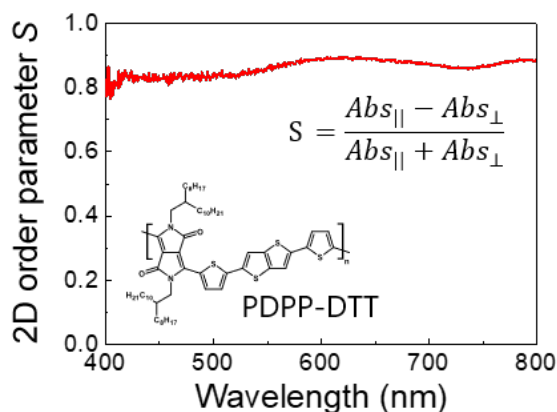


図 A.3 本研究から得られた PDPP-DTT 分子配向薄膜の二次元配向パラメータの波長依存性

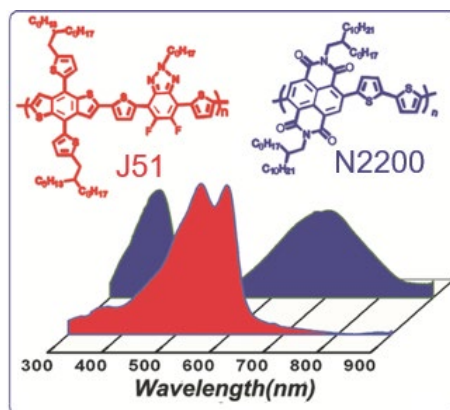


図 A.4 D-A 型 π 共役ポリマー J51 および N2200 の吸収スペクトル^[121]

また，本手法では高配向度を得るために，塗布製膜速度を $20 \mu\text{m/s}$ 以下の低速にしなければいけないという課題があった．実際に製品を量産する上では製膜速度の向上が不可欠である．そこで， 100 mm/s オーダーの高速度域での分子配向薄膜作製を目的として，実際の研究活動において本課題に取り組んだ．図 A.5 に示すように，溶媒種の選択や溶液濃度の検討により， 100 mm/s 以上の速度域においても， $S=0.8\text{--}0.9$ の高配向薄膜の作製に成功した．これは，イノベーションデザインコースワークが実際の研究活動に影響を与えた好例である．

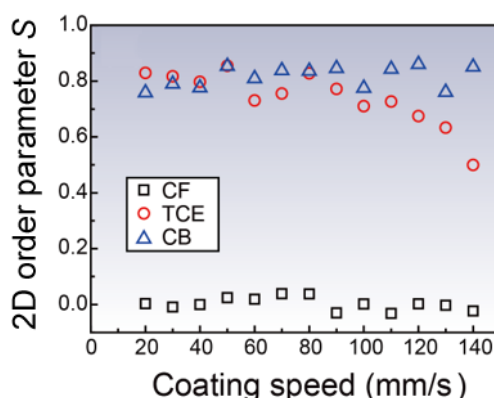


図 A.5 高速バーコート法によって得られた PDPP-DTT 分子配向薄膜の二次元配向パラメータの製膜速度依存性 (図 4.22 の一部を改変)

在学期間内に本提案を以って本格的な事業企画書を作成するまでには至らなかったが、前回の提案内容に比べて、具体的な研究方策およびロードマップに関する議論を行うことができた。この事例から、イノベーションデザイン実践では、自身の研究成果を活かせるようなテーマ、もしくは研究内容を少し展開することで達成できるテーマを模索し、適切な課題を設定することが重要であると考えられる。適切なテーマを設定できずに発表を繰り返すだけでは、発表内容や発表のやり方がやや改善されるだけで、課題発見と解決手法の提案という本質的な問題に取り組めない。そのため、客観的に自分のアイデアを評価し、常に原点に立ち返ることを意識しておく必要があるといえる。

A.3 ジョブ理論ゼミ

イノベーションデザインの基盤理論であるジョブ理論について学生主導で議論を行うジョブ理論ゼミを 2021 年 9 月から 1 ヶ月間隔で実施した。イノベーションデザイン実践では、学生の研究テーマを基に、新規テーマの創出や社会実装の手法について議論していたが、本ゼミではごく簡単な事例などを交えながら、ジョブ理論の考え方や推論手法アブダクションについて議論を行った。

これまで、イノベーションデザイン実践では、提案したテーマについて研究方策やその実現可能性に着目した議論が行われていたが、研究テーマの設定や課題の発見方法について議論できる機会が十分に無かった。特に、学術的な側面が強い基礎研究を題材とした場合、すぐに社会実装可能なテーマを設定することが難しく、実現可能性を判定するにも時間がかかる。一方、ジョブ理論ゼミでは、例えば「予算が無限にあるとき、最

も喜ばれる誕生日プレゼントは何か？」といった、誰もが想像しやすい事例を題材に選ぶことで、ジョブ理論の考えに基づく課題設定に関して試行回数を増やすことができ、専門性が異なる学生間での意見交換も可能になった。

著者は、イノベーションデザイン実践とジョブ理論ゼミを経て、自身の研究テーマに基づく新規テーマの創出にはある種のジレンマが存在することに気づいた。ジョブ理論ゼミのような、自身の研究テーマとは関係ない題材から課題を考える場合、目標を成し遂げる上で最も重要な課題を見つけ、課題解決において最も有力な手法を考えることは比較的容易に行える。一方で、題材が自身の研究テーマの場合、自身の研究テーマが解決手法となるような課題を考えようとするが、大抵の場合は自身の研究テーマが最適な課題解決手法とならない。このとき、研究テーマをより発展させることで、対抗技術よりも優れた課題解決と成り得るのか、解決しようとする課題は本当に成し遂げたい目的において最も重要な課題なのかを慎重に考察し、適切でないと判断すれば直ちに課題を再検討することが重要である。

著者の場合、第2節で述べたように、提案内容を大きく変更するに至るまで長い期間を要してしまった。これは、一度組み上げたストーリーや学術的な研究背景を払拭できなかった結果である。新たなテーマを考え直すことには心理的な障壁があるため、こうした閉塞状態を脱却する上でジョブ理論の基本的な考え方に立ち返り、自身の状況を客観視することが必要であると感じた。

A.4 結言

本コースワークを通して、イノベーションを起こす上で基本的な考え方の一部を身につけることができた。本コースにおいて得られた最大の教訓は、具体的な課題の設定と客観的な課題の吟味の繰り返しが、研究テーマ創出において最も重要なことであるということである。また、想定した目的の理想的な達成方法と現状の自身の技術の差分こそが検討すべき課題であり、今後の研究テーマとなるということを学んだ。

参考文献

- [1] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, “White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency”, *Nature*, **459**, 234 (2009).
- [2] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya, “Stretchable Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode Display Using Printable Elastic Conductors”, *Nat. Mater.*, **8**, 494 (2009).
- [3] A. Yamamura, H. Matsui, M. Uno, N. Isahaya, Y. Tanaka, M. Kudo, M. Ito, C. Mitsui, T. Okamoto, and J. Takeya, “Painting Integrated Complementary Logic Circuits for Single-Crystal Organic Transistors: A Demonstration of a Digital Wireless Communication Sensing Tag”, *Adv. Electron. Mater.*, **3**, 1600456 (2017).
- [4] A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto, and J. Takeya, “Wafer-Scale, Layer-Controlled Organic Single Crystals for High-Speed Circuit Operation”, *Sci. Adv.*, **4**, eaao5758 (2018).
- [5] M. Higashinakaya, T. Nagase, H. Abe, R. Hattori, S. Tazuhara, T. Kobayashi, and H. Naito, “Electrically Programmable Multilevel Nonvolatile Memories Based on Solution-Processed Organic Floating-Gate Transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 103301 (2021).
- [6] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, and S. Doi, “Recent Progress of High Performance Polymer OLED and OPV Materials for Organic Printed Electronics”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 34203 (2014).
- [7] B. M. Dhar, R. Özgün, T. Dawidczyk, A. Andreou, and H. E. Katz, “Threshold Voltage Shifting for Memory and Tuning in Printed Transistor Circuits”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **72**, 49 (2011).
- [8] P. Andersson, D. Nilsson, P.-O. Svensson, M. Chen, A. Malmström, T. Remonen, T. Kugler, and M. Berggren, “Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper”, *Adv. Mater.*, **14**, 1460 (2002).
- [9] F. Eder, H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, and C. Dehm, “Organic Electronics on Paper”, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2673 (2004).
- [10] T. Minari, Y. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, A. Yaguchi, S. Tsukada, K. Kashizaki, and M. Kanehara, “Room-Temperature Printing of Organic Thin-Film Transistors with π -Junction Gold Nanoparticles”, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4886 (2014).
- [11] P. C. Y. Chow and T. Someya, “Organic Photodetectors for Next-Generation Wearable Electronics”, *Adv. Mater.*, **32**, 1902045 (2020).

- [12] M. Kim, S. U. Ryu, S. A. Park, K. Choi, T. Kim, D. Chung, and T. Park, “Donor–Acceptor-Conjugated Polymer for High-Performance Organic Field-Effect Transistors: A Progress Report”, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1904545 (2020).
- [13] R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal, F. P. V. V Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney, and A. Salleo, “A General Relationship between Disorder, Aggregation and Charge Transport in Conjugated Polymers”, *Nat. Mater.*, **12**, 1038 (2013).
- [14] J. Li, Y. Zhao, H. S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S. H. Lim, Y. Zhou, H. Su, and B. S. Ong, “A Stable Solution-Processed Polymer Semiconductor with Record High-Mobility for Printed Transistors”, *Sci. Rep.*, **2**, 754 (2012).
- [15] H.-R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “High-Mobility Field-Effect Transistors Fabricated with Macroscopic Aligned Semiconducting Polymers”, *Adv. Mater.*, **26**, 2993 (2014).
- [16] M. Pandey, N. Kumari, S. Nagamatsu, and S. S. Pandey, “Recent Advances in the Orientation of Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors”, *J. Mater. Chem. C*, (2019).
- [17] D. Khim, A. Luzio, G. E. Bonacchini, G. Pace, M.-J. Lee, Y.-Y. Noh, and M. Caironi, “Uniaxial Alignment of Conjugated Polymer Films for High-Performance Organic Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.*, **30**, 1705463 (2018).
- [18] H. Sun, Q. Wang, J. Qian, Y. Yin, Y. Shi, and Y. Li, “Unidirectional Coating Technology for Organic Field-Effect Transistors: Materials and Methods”, *Semicond. Sci. Technol.*, **30**, 54001 (2015).
- [19] W. Hui, Z. Wei, K. Yoshino, M. Onoda, R. Sugimoto, K. Yoshino, K. Nakao, and M. Onoda, “Related Content Anisotropy of Absorption and Photoluminescence Spectra of Stretched Poly (3-Alkylthiophene)”, (1990).
- [20] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, “Polymer Field-Effect Transistors by a Drawing Method”, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4608 (2004).
- [21] H. Heil, T. Finnberg, N. von Malm, R. Schmechel, and H. von Seggern, “The Influence of Mechanical Rubbing on the Field-Effect Mobility in Polyhexylthiophene”, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1636 (2003).
- [22] H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, and K. Müllen, “The Influence of Morphology on High-Performance Polymer Field-Effect Transistors”, *Adv. Mater.*, **21**, 209 (2009).

- [23] D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, Y. Jung, D. S. Germack, E. K. Lin, A. J. Moad, L. J. Richter, M. F. Toney, M. Heeney, and I. McCulloch, Controlling the Orientation of Terraced Nanoscale “Ribbons” of a Poly(thiophene) Semiconductor, *ACS Nano*, **3**, 780. pp. 780–787, 2009.
- [24] R. R. Søndergaard, M. Hösel, F. C. Krebs, “Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **51**, 16 (2013).
- [25] 吉野勝美, 小野田光宣, 「高分子エレクトロニクス—導電性高分子とその電子光機能素子化—」, コロナ社 (2004), pp. 87–99.
- [26] G. N. Lewis and M. Kasha, “Phosphorescence and the Triplet State”, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2100 (1944).
- [27] 堀江一之, 牛木秀治, 渡辺敏行, 「新版 光機能分子の科学 分子フォトンクス」, 講談社 (2004), pp. 38–46.
- [28] M. C. Gurau, D. M. DeLongchamp, B. M. Vogel, E. K. Lin, D. A. Fischer, S. Sambasivan, and L. J. Richter, “Measuring Molecular Order in poly(3-Alkylthiophene) Thin Films with Polarizing Spectroscopies”, *Langmuir*, **23**, 834 (2007).
- [29] M. Onoda, Y. Manda, and K. Yoshino, “Anisotropy of Absorption and Photoluminescence Spectra of Stretched Poly(3-Alkylthiophene)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1490 (1990).
- [30] 安達千波矢, 「有機半導体のデバイス物性」, 講談社 (2012), pp. 51–53.
- [31] C. Liu, K. Huang, W.-T. Park, M. Li, T. Yang, X. Liu, L. Liang, T. Minari, and Y.-Y. Noh, “A Unified Understanding of Charge Transport in Organic Semiconductors: The Importance of Attenuated Delocalization for the Carriers”, *Mater. Horizons*, **4**, 608 (2017).
- [32] A. Miller and E. Abrahams, “Impurity Conduction at Low Concentrations”, *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960).
- [33] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, “Hopping Conductivity in Disordered Systems”, *Phys. Rev. B*, **4**, 2612 (1971).
- [34] H. Bässler, “Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study”, *Phys. status solidi*, **175**, 15 (1993).
- [35] J. Frenkel, “On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors”, *Phys. Rev.*, **54**, 647 (1938).
- [36] 内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起, 「有機エレクトロニクスにおける分子配向技術 Advanced Technology of Molecular Alignment for Organic Electronics」,

シーエムシー出版 (2007).

- [37] L. Biniek, S. Pouget, D. Djurado, E. Gonthier, K. Tremel, N. Kayunkid, E. Zaborova, N. Crespo-Monteiro, O. Boyron, N. Leclerc, S. Ludwigs, and M. Brinkmann, “High-Temperature Rubbing: A Versatile Method to Align π -Conjugated Polymers without Alignment Substrate”, *Macromolecules*, **47**, 3871 (2014).
- [38] S. Hoshino, J. Powers, D. G. Legrand, H. Kawai, and R. S. S. Stein, “Orientation Studies on Drawn Polyolefins”, *J. Polym. Sci.*, **58**, 185 (1962).
- [39] J. C. Wittmann and P. Smith, “Highly Oriented Thin Films of Poly(tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Materials”, *Nature*, **352**, 414 (1991).
- [40] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, and K. Omote, “Backbone Arrangement in “Friction-Transferred” Regioregular Poly(3-Alkylthiophene)s”, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
- [41] M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands, and S. K. Kumar, “Near-Surface Alignment of Polymers in Rubbed Films”, *Nature*, **374**, 709 (1995).
- [42] L. Hartmann, K. Tremel, S. Uttiya, E. Crossland, S. Ludwigs, N. Kayunkid, C. Vergnat, and M. Brinkmann, “2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy”, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4047 (2011).
- [43] D. Wu, M. Kaplan, H. W. Ro, S. Engmann, D. A. Fischer, D. M. DeLongchamp, L. J. Richter, E. Gann, L. Thomsen, C. R. McNeill, and X. Zhang, “Blade Coating Aligned, High-Performance, Semiconducting-Polymer Transistors”, *Chem. Mater.*, **30**, 1924 (2018).
- [44] M. Le Berre, Y. Chen, D. Baigl, “From Convective Assembly to Landau–Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness”, *Langmuir*, **25**, 2554 (2009).
- [45] M. Dey, F. Doumenc, and B. Guerrier, “Numerical Simulation of Dip-Coating in the Evaporative Regime”, *Eur. Phys. J. E*, **39**, 1 (2016).
- [46] M. Karakawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, M. Oishi, R. Azumi, and K. Yase, “High-Performance poly(3-Hexylthiophene) Field-Effect Transistors Fabricated by a Slide-Coating Method”, *Appl. Phys. Express*, **1**, 618021 (2008).
- [47] N. Yamasaki, Y. Miyake, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki, “Solution Flow Assisted Fabrication Method of Oriented π -Conjugated Polymer Films by Using Geometrically-Asymmetric Sandwich Structures”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 20205 (2011).
- [48] T. Higashi, N. Yamasaki, H. Utsumi, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki, “Anisotropic

- Properties of Aligned π -Conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action and Their Post-Annealing Effects”, *Appl. Phys. Express*, **4**, 91602 (2011).
- [49] T. Higashi, N. Yamasaki, H. Utsumi, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki, “Thermal Annealing Effects on Optical Anisotropy of Aligned Thiophene-Based π -Conjugated Polymer Films Fabricated by Capillary Action”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 02BK11 (2012).
- [50] M. Ozaki, T. Fujisawa, A. Fujii, L. Tong, K. Yoshino, M. Kijima, I. Kinoshita, and H. Shirakawa, “Anomalous Optical Anisotropy Induced by Liquid Crystallinity of poly(2,5-Dialkoxy-P-Phenylenebutadiynylene) Using a Conventional Rubbing Process”, *Adv. Mater.*, **12**, 587 (2000).
- [51] B. O’Connor, R. J. Kline, B. R. Conrad, L. J. Richter, D. Gundlach, M. F. Toney, and D. M. DeLongchamp, “Anisotropic Structure and Charge Transport in Highly Strain-Aligned Regioregular Poly(3-Hexylthiophene)”, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3697 (2011).
- [52] R.-J. Roe, “Methods of X-Rays and Neutron Scattering in Polymer Science”, New York: Oxford University Press (2000), pp. 22–26.
- [53] P. Debye and A. M. Bueche, “Scattering by an Inhomogeneous Solid”, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).
- [54] M. M. Nahid, A. Welford, E. Gann, L. Thomsen, K. P. Sharma, and C. R. McNeill, “Nature and Extent of Solution Aggregation Determines the Performance of P(NDI2OD-T2) Thin-Film Transistors”, *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1700559 (2018).
- [55] H. L. Yi, C. H. Wu, C. I. Wang, and C. C. Hua, “Solvent-Regulated Mesoscale Aggregation Properties of Dilute PBTTT-C 14 Solutions”, *Macromolecules*, **50**, 5498 (2017).
- [56] H.-L. Yi and C.-C. Hua, “PBTTT-C 16 Sol–gel Transition by Hierarchical Colloidal Bridging”, *Soft Matter*, **14**, 1270 (2018).
- [57] Y. Zheng, Z. Yao, T. Lei, J. Dou, C. Yang, L. Zou, X. Meng, W. Ma, J. Wang, J. Pei, “Unraveling the Solution-State Supramolecular Structures of Donor–Acceptor Polymers and Their Influence on Solid-State Morphology and Charge-Transport Properties”, *Adv. Mater.*, **29**, 1701072 (2017).
- [58] 松岡秀樹, 「小角散乱の基礎 ～X線・中性子の小角散乱から何がわかるか～ An Introduction to Small-Angle Scattering」, 日本結晶学会誌, **41**, 213 (1999).
- [59] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. W. Langeveld-Voss, A. J. H. H. Spiering, R. A. J. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, “Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers”, *Nature*, **401**, 685 (1999).

- [60] M. Ohmori, T. Uno, M. Nakatani, C. Nakano, A. Fujii, and M. Ozaki, “Crystal Structure Analysis in Solution-Processed Uniaxially Oriented Polycrystalline Thin Film of Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine by Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering Techniques”, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 153302 (2016).
- [61] M. Nakatani, M. Ohmori, S. Nagano, A. Fujii, and M. Ozaki, “Selective Crystal Growth in Bar-Coating Process of Polymorphic Pentyl-Substituted Phthalocyanine Thin Film”, *Org. Electron.*, **62**, 241 (2018).
- [62] H. Hlaing, X. Lu, T. Hofmann, K. G. Yager, C. T. Black, and B. M. Ocko, “Nanoimprint-Induced Molecular Orientation in Semiconducting Polymer Nanostructures”, *ACS Nano*, **5**, 7532 (2011).
- [63] D. E. Johnston, K. G. Yager, H. Hlaing, X. Lu, B. M. Ocko, and C. T. Black, “Nanostructured Surfaces Frustrate Polymer Semiconductor Molecular Orientation”, *ACS Nano*, **8**, 243 (2014).
- [64] Y. Jiang, J. Chen, Y. Sun, Q. Li, Z. Cai, J. Li, Y. Guo, W. Hu, and Y. Liu, “Fast Deposition of Aligning Edge-On Polymers for High-Mobility Ambipolar Transistors”, *Adv. Mater.*, **31**, 1805761 (2019).
- [65] 若林裕助, 「構造物性物理と X 線回折」, 丸善出版 (2017).
- [66] V. Skrypnichuk, G.-J. A. H. Wetzelaer, P. I. Gordiichuk, S. C. B. B. Mannsfeld, A. Herrmann, M. F. Toney, and D. R. Barbero, “Ultrahigh Mobility in an Organic Semiconductor by Vertical Chain Alignment”, *Adv. Mater.*, **28**, 2359 (2016).
- [67] J. L. Baker, L. H. Jimison, S. Mannsfeld, S. Volkman, S. Yin, V. Subramanian, A. Salleo, A. P. Alivisatos, and M. F. Toney, “Quantification of Thin Film Crystallographic Orientation Using X-Ray Diffraction with an Area Detector”, *Langmuir*, **26**, 9146 (2010).
- [68] D. E. Johnston, K. G. Yager, C. Y. Nam, B. M. Ocko, and C. T. Black, “One-Volt Operation of High-Current Vertical Channel Polymer Semiconductor Field-Effect Transistors”, *Nano Lett.*, **12**, 4181 (2012).
- [69] K. A. Page, A. Kusoglu, C. M. Stafford, S. Kim, R. J. Kline, and A. Z. Weber, “Confinement-Driven Increase in Ionomer Thin-Film Modulus”, *Nano Lett.*, **14**, 2299 (2014).
- [70] M. J. Lee, D. Gupta, N. Zhao, M. Heeney, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, “Anisotropy of Charge Transport in a Uniaxially Aligned and Chain-Extended, High-Mobility, Conjugated Polymer Semiconductor”, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 932 (2011).
- [71] T. Schuettfort, B. Watts, L. Thomsen, M. Lee, H. Sirringhaus, and C. R. McNeill, “Microstructure of Polycrystalline PBTBT Films: Domain Mapping and Structure

- Formation”, *ACS Nano*, **6**, 1849 (2012).
- [72] S. Wang, A. Kiersnowski, W. Pisula, and K. Müllen, “Microstructure Evolution and Device Performance in Solution-Processed Polymeric Field-Effect Transistors: The Key Role of the First Monolayer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4015 (2012).
- [73] D. Khim, H. Han, K.-J. J. Baeg, J. Kim, S.-W. W. Kwak, D.-Y. Y. Kim, and Y.-Y. Y. Noh, “Simple Bar-Coating Process for Large-Area, High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Ambipolar Complementary Integrated Circuits”, *Adv. Mater.*, **25**, 4302 (2013).
- [74] S. Schott, E. Gann, L. Thomsen, S.-H. Jung, J.-K. Lee, C. R. McNeill, and H. Sirringhaus, “Charge-Transport Anisotropy in a Uniaxially Aligned Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymer”, *Adv. Mater.*, **27**, 7356 (2015).
- [75] L. Shaw, P. Hayoz, Y. Diao, J. A. Reinspach, J. W. F. To, M. F. Toney, R. T. Weitz, and Z. Bao, “Direct Uniaxial Alignment of a Donor–Acceptor Semiconducting Polymer Using Single-Step Solution Shearing”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 9285 (2016).
- [76] G. Qu, X. Zhao, G. M. Newbloom, F. Zhang, E. Mohammadi, J. W. Strzalka, L. D. Pozzo, J. Mei, and Y. Diao, “Understanding Interfacial Alignment in Solution Coated Conjugated Polymer Thin Films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 27863 (2017).
- [77] J. Bai, Y. Jiang, Z. Wang, Y. Sui, Y. Deng, Y. Han, and Y. Geng, “Bar-Coated Organic Thin-Film Transistors with Reliable Electron Mobility Approaching $10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ”, *Adv. Electron. Mater.*, **6**, 1901002 (2020).
- [78] X. Gu, L. Shaw, K. Gu, M. F. Toney, and Z. Bao, “The Meniscus-Guided Deposition of Semiconducting Polymers”, *Nat. Commun.*, **9**, 534 (2018).
- [79] L. Chen, H. Wang, J. Liu, R. Xing, X. Yu, and Y. Han, “Tuning the π - π Stacking Distance and J-Aggregation of DPP-Based Conjugated Polymer via Introducing Insulating Polymer”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **54**, 838 (2016).
- [80] E. Mohammadi, C. Zhao, Y. Meng, G. Qu, F. Zhang, X. Zhao, J. Mei, J.-M. Zuo, D. Shukla, and Y. Diao, “Dynamic-Template-Directed Multiscale Assembly for Large-Area Coating of Highly-Aligned Conjugated Polymer Thin Films”, *Nat. Commun.*, **8**, 16070 (2017).
- [81] K. S. Park, J. J. Kwok, R. Dilmurat, G. Qu, P. Kafle, X. Luo, S.-H. Jung, Y. Olivier, J.-K. Lee, J. Mei, D. Beljonne, and Y. Diao, “Tuning Conformation, Assembly, and Charge Transport Properties of Conjugated Polymers by Printing Flow”, *Sci. Adv.*, **5**, eaaw7757 (2019).
- [82] S. Sun, T. Salim, L. H. Wong, Y. L. Foo, F. Boey, and Y. M. Lam, “A New Insight into

- Controlling poly(3-Hexylthiophene) Nanofiber Growth through a Mixed-Solvent Approach for Organic Photovoltaics Applications”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 377 (2011).
- [83] M. Baghgar, J. A. Labastide, F. Bokel, R. C. Hayward, and M. D. Barnes, “Effect of Polymer Chain Folding on the Transition from H- to J-Aggregate Behavior in P3HT Nanofibers”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2229 (2014).
- [84] K. Do, D. M. Huang, R. Faller, and A. J. Moulé, “A Comparative MD Study of the Local Structure of Polymer Semiconductors P3HT and PBTTT”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 14735 (2010).
- [85] D. Alberga, A. Perrier, I. Ciofini, G. F. Mangiatordi, G. Lattanzi, and C. Adamo, “Morphological and Charge Transport Properties of Amorphous and Crystalline P3HT and PBTTT: Insights from Theory”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 18742 (2015).
- [86] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, “Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-Carrier Mobility”, *Nat. Mater.*, **5**, 328 (2006).
- [87] M. Brinkmann, L. Hartmann, L. Biniek, K. Tremel, and N. Kayunkid, “Orienting Semi-Conducting π -Conjugated Polymers”, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 9 (2014).
- [88] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. G. G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops”, *Nature*, **389**, 827 (1997).
- [89] H. M. J. M. Wedershoven, J. C. H. Zeegers, and A. A. Darhuber, “Polymer Film Deposition from a Receding Solution Meniscus: The Effect of Laminar Forced Air Convection”, *Chem. Eng. Sci.*, **181**, 92 (2018).
- [90] R. D. McCullough, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and S. Tristram-Nagle, “Self-Orienting Head-to-Tail Poly(3-Alkylthiophenes): New Insights on Structure-Property Relationships in Conducting Polymers”, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910 (1993).
- [91] 秀穂虎谷, 「プロファイル関数とパターン分解法」, 日本結晶学会誌, **34**, 86 (1992).
- [92] B. Kuei and E. D. Gomez, “Chain Conformations and Phase Behavior of Conjugated Polymers”, *Soft Matter*, **13**, 49 (2017).
- [93] F. L. Lee, A. Barati Farimani, K. L. Gu, H. Yan, M. F. Toney, Z. Bao, and V. S. Pande, “Solution-Phase Conformation and Dynamics of Conjugated Isoindigo-Based Donor–Acceptor Polymer Single Chains”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 5479 (2017).
- [94] S. Parsa, J. S. Guasto, M. Kishore, N. T. Ouellette, J. P. Gollub, and G. A. Voth, “Rotation and Alignment of Rods in Two-Dimensional Chaotic Flow”, *Phys. Fluids*, **23**, 43302

- (2011).
- [95] M. Pandey, S. S. Pandey, S. Nagamatsu, S. Hayase, and W. Takashima, “Solvent Driven Performance in Thin Floating-Films of PBTTT for Organic Field Effect Transistor: Role of Macroscopic Orientation”, *Org. Electron.*, **43**, 240 (2017).
 - [96] K. Ozawa, T. Okuzono, and M. Doi, “Diffusion Process during Drying to Cause the Skin Formation in Polymer Solutions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8817 (2006).
 - [97] A. S. M. Tripathi, R. K. Gupta, S. Sharma, S. Nagamatsu, and S. S. Pandey, “Molecular Orientation and Anisotropic Charge Transport in the Large Area Thin Films of Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes) Fabricated by Ribbon-Shaped FTM”, *Org. Electron.*, **81**, 105687 (2020).
 - [98] L. Biniek, N. Leclerc, T. Heiser, R. Bechara, and M. Brinkmann, “Large Scale Alignment and Charge Transport Anisotropy of pBTTT Films Oriented by High Temperature Rubbing”, *Macromolecules*, **46**, 4014 (2013).
 - [99] H. Hu, K. Zhao, N. Fernandes, P. Boufflet, J. H. Bannock, L. Yu, J. C. de Mello, N. Stingelin, M. Heeney, E. P. Giannelis, and A. Amassian, “Entanglements in Marginal Solutions: A Means of Tuning Pre-Aggregation of Conjugated Polymers with Positive Implications for Charge Transport”, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7394 (2015).
 - [100] N.-K. Kim, S.-Y. Jang, G. Pace, M. Caironi, W.-T. Park, D. Khim, J. Kim, D.-Y. Kim, and Y.-Y. Noh, “High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Directionally Aligned Conjugated Polymer Film Deposited from Pre-Aggregated Solution”, *Chem. Mater.*, **27**, 8345 (2015).
 - [101] H. A. Barnes, “A Handbook of Elementary Rheology”, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics (2000), pp. 125–126.
 - [102] A. Luzio, L. Criante, V. D’Innocenzo, and M. Caironi, “Control of Charge Transport in a Semiconducting Copolymer by Solvent-Induced Long-Range Order”, *Sci. Rep.*, **3**, 1 (2013).
 - [103] C. Liu, W. Hu, H. Jiang, G. Liu, C. C. Han, H. Sirringhaus, F. Boué, and D. Wang, “Chain Conformation and Aggregation Structure Formation of a High Charge Mobility DPP-Based Donor–Acceptor Conjugated Polymer”, *Macromolecules*, **53**, 8255 (2020).
 - [104] X. Bi, Q. Ying, and R. Qian, “Intrinsic Viscosity versus Molar Mass Relationship of poly(3-hexylthiophene) in Toluene”, *Die Makromol. Chemie*, **193**, 2905 (1992).
 - [105] L.-H. Zhao, R.-Q. Png, J.-M. Zhuo, L.-Y. Wong, J.-C. Tang, Y.-S. Su, and L.-L. Chua, “Role of Borderline Solvents to Induce Pronounced Extended-Chain Lamellar Order in π -Stackable Polymers”, *Macromolecules*, **44**, 9692 (2011).

- [106] R. Janneck, F. Vercesi, P. Heremans, J. Genoe, and C. Rolin, "Predictive Model for the Meniscus-Guided Coating of High-Quality Organic Single-Crystalline Thin Films", *Adv. Mater.*, **28**, 8007 (2016).
- [107] F. Doumenc and B. Guerrier, "Drying of a Solution in a Meniscus: A Model Coupling the Liquid and the Gas Phases", *Langmuir*, **26**, 13959 (2010).
- [108] Z. Zhang, B. Peng, X. Ji, K. Pei, and P. K. L. Chan, "Marangoni-Effect-Assisted Bar-Coating Method for High-Quality Organic Crystals with Compressive and Tensile Strains", *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703443 (2017).
- [109] C. B. Nielsen, M. Turbiez, and I. McCulloch, "Recent Advances in the Development of Semiconducting DPP-Containing Polymers for Transistor Applications", *Adv. Mater.*, **25**, 1859 (2013).
- [110] W. Liu, Y. Niu, Q. Chen, H. Jiang, F. Xu, and G. Zhu, "High-Performance Proximity Sensors with Nanogroove-Template-Enhanced Extended-Gate Field-Effect Transistor Configuration", *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1 (2019).
- [111] N.-K. Kim, E.-S. Shin, Y.-Y. Noh, and D.-Y. Kim, "A Selection Rule of Solvent for Highly Aligned Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Polymer Film for High Performance Organic Field-Effect Transistors", *Org. Electron.*, **55**, 6 (2018).
- [112] G. Bounos, S. Ghosh, A. K. Lee, K. N. Plunkett, K. H. DuBay, J. C. Bolinger, R. Zhang, R. A. Friesner, C. Nuckolls, D. R. Reichman, and P. F. Barbara, "Controlling Chain Conformation in Conjugated Polymers Using Defect Inclusion Strategies", *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10155 (2011).
- [113] Y. Wu, S. Schneider, C. Walter, A. H. Chowdhury, B. Bahrami, H. C. Wu, Q. Qiao, M. F. Toney, and Z. Bao, "Fine-Tuning Semiconducting Polymer Self-Aggregation and Crystallinity Enables Optimal Morphology and High-Performance Printed All-Polymer Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 392 (2020).
- [114] R.-J. Roe, "Methods of X-Rays and Neutron Scattering in Polymer Science", New York: Oxford University Press (2000), pp. 158–159.
- [115] B. Walker, A. Tamayo, D. T. Duong, X.-D. Dang, C. Kim, J. Granstrom, and T.-Q. Nguyen, "A Systematic Approach to Solvent Selection Based on Cohesive Energy Densities in a Molecular Bulk Heterojunction System", *Adv. Energy Mater.*, **1**, 221 (2011).
- [116] N. E. Jackson, K. L. Kohlstedt, B. M. Savoie, M. Olvera De La Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen, and M. A. Ratner, "Conformational Order in Aggregates of Conjugated Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6254 (2015).

-
- [117] Y. Xi, C. M. Wolf, and L. D. Pozzo, “Self-Assembly of Donor–acceptor Conjugated Polymers Induced by Miscible “poor” Solvents”, *Soft Matter*, **15**, 1799 (2019).
- [118] A. F. Huq, A. Ammar, A. M. Al-Enizi, and A. Karim, “In-Situ Orientation and Crystal Growth Kinetics of P3HT in Drop Cast P3HT:PCBM Films”, *Polymer (Guildf)*, **113**, 200 (2017).
- [119] 住友化学株式会社, 「偏光素子, 円偏光板及びそれらの製造方法」, 特願 2020-179684, 2021-2-18.
- [120] 富士フイルム株式会社, 「偏光子、偏光子の製造方法、積層体および画像表示装置」, 特願 2019-182133, 2021-2-18.
- [121] L. Gao, Z.-G. Zhang, L. Xue, J. Min, J. Zhang, Z. Wei, and Y. Li, “All-Polymer Solar Cells Based on Absorption-Complementary Polymer Donor and Acceptor with High Power Conversion Efficiency of 8.27%”, *Adv. Mater.*, **28**, 1884 (2016).

謝辞

本論文を結ぶにあたり，終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜り，また，大学生活全般におきまして数多くの御助言を頂戴致しました大阪大学 尾崎雅則教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行，及び本論文の執筆にあたり，数多くの御厚意と御助力を頂き，直接の親身な御指導を賜りました大阪大学 藤井彰彦准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行，及び本論文の執筆にあたり，御親切な御助力を頂き，数多くの御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学 森勇介教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

また著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中に御懇切な御指導を賜りました，大阪大学 片山竜二教授，片山光浩教授，森伸也教授，近藤正彦教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本論文の執筆，及びイノベーションデザインコースワークにおきまして数多くの御指導と御鞭撻を賜りました，大阪大学 光井將一招聘教授，菰田卓哉特任教授，松波晴人特任教授，松行輝昌特任准教授，パナソニック株式会社 松居真一氏，コニカミノルタ株式会社 伊丹明彦氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，薄膜の X 線解析において数多くの御助力を頂戴致しました立教大学 永野修作教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，薄膜の電気特性評価について数多くの御助力，御助言を頂戴致しました大阪大学 梶井博武准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，薄膜形成過程における動的な X 線回折測定について数多くの御助力，御助言を頂戴致しました九州工業大学 永松秀一准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，放射光 X 線を用いた溶液中および薄膜中の構造解析について数多くの御助力，御助言を頂戴致しました高輝度光科学研究センター 太田昇博士に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、数々の御助力、御厚意を頂戴致しました奈良先端科学技術大学院大学 清水洋教授、産業技術総合研究所 米谷慎博士、大阪大学 吉田浩之講師、大阪大学 久保等助教に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行、及び本論文の執筆にあたり、数多くの御助力を頂き、また、本論文の4.5.2 項における実験データを御提供頂きました大阪大学大学院 博士前期課程 蓑輪裕氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、数々の御助言、御助力を頂戴致しました株式会社リガク 大森雅志博士、日本たばこ産業株式会社 中谷光宏氏、東京電力ホールディングス株式会社 石裏遼氏、株式会社村田製作所 村田将司氏、大阪大学大学院 博士後期課程 鵜野弦也氏、塚本脩仁氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行、研究室生活を過ごす上で大変お世話になりました株式会社エルシオ 澁谷義一博士、大阪大学 李薺里特任助教、尾崎研究室秘書 松本光子氏、並びに尾崎研究室の諸先輩、諸氏、ご協力頂きました皆様に心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

最後に、著者の研究活動に惜しむことなく協力して頂いた両親に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

研究業績

学術誌発表論文

1. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Uniaxial Orientation of poly(3-Hexylthiophene) Thin Films Fabricated by the Bar-Coating Method”,
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 58, SBBG04 (2019).
2. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Coating Speed Dependence of Main Chain Orientation and Aggregation of PBTTT-C16 in the Bar-Coated Thin Film”,
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 59, SDDA04 (2020).
3. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Solution Processed Uniaxially Oriented Thin Film of *tert*-butyl-substituted Phthalocyanine”,
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 59, SDDA05 (2020).
4. 鵜野 弦也, 藪内 湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野 修作, 梶井 博武, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「一軸溶液塗布プロセスにより作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子配向と電気特性」,
電気学会論文誌 C, 140 巻, pp. 1182-1188 (2020).
5. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Hirotake Kajii, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Molecular Orientation and Electrical Properties in *tert*-butylated Phthalocyanine Thin Film Fabricated by Uniaxial Solution Coating”,
Electronics and Communications in Japan, Vol. 104, pp. 113-119 (2021).
6. Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Hirotake Kajii, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Direction-Selectable Ultra-Highly Oriented State of Donor–Acceptor Conjugated Polymer Induced by Slow Bar Coating Process”,
Advanced Electronic Materials, Vol. 7, 2100313 (2021).

7. Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Shuichi Nagamatsu, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Dynamics of Preaggregation and Film Formation of Donor–Acceptor π -Conjugated Polymers”, *ACS Materials Letters*, Vol. 4, pp. 205-211 (2022).
8. Akihiko Fujii, Tomohisa Oizumi, Nao Kuwahara, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi and M. Ozaki, “Thickness Control and Photovoltaic Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Bar-Coated Thin Film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, in press (2022).
9. Yu Minowa, Yuta Yabuuchi, Shusaku Nagano, Shuichi Nagamatsu, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Ultra-High Orientation of Donor-Acceptor Conjugated Polymer Based on Elongated Rodlike Pre-Aggregate in Fast Coating Process”, submitted to *ACS Materials Letters*.

国際学会発表

1. Yusaku Anzai, Ryo Ishiura, Yuta Yabuuchi, Takuya Higashi, Hirotake Kajii, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Solution-Mediated Polymorphic Transformation and Optical Anisotropy in Alkyl-substituted Phthalocyanine Thin Film”, (Poster presentation, P1-C2-32), The 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.
2. Mitsuhiro Nakatani, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Masashi Ohmori, Genya Uzurano, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Selective Crystal Growth in Bar-coated Thin Film of Polymorphic Alkyl-substituted Phthalocyanine”, (Poster presentation, P1-C2-33), The 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 22-27, 2018.
3. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Meigen Gi, Mitsuhiro Nakatani, Masashi Ohmori, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Optical and Electrical Properties of Aligned π -Conjugated Polymer Films Fabricated by Bar-coating method”,

- (Poster presentation, PS-7-21),
2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018),
University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 9–13, 2018.
4. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,
“Molecular Orientation in π -conjugated Polymer Thin Films Fabricated by Bar-coating
Method”,
(Poster presentation, #142)
14th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F π -14),
Campus Adlershof, Berlin, Germany, June 2–7, 2019.
5. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano,
Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki,
“Coating-speed Dependence of Molecular Orientation and Surface Morphology in Bar-
coated pBTTT Thin Film”,
(Poster presentation, AP1-01),
10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10),
Nara Kasugano International Forum, Nara, Japan, June 25–27, 2019.
6. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori
Ozaki,
“Macroscopic Orientation and Aggregation of π -Conjugated Polymer Induced by Bar-
coating Process Depending on Coating Speed”,
(Oral presentation, O-3),
The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS9),
National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, September 17–20, 2019.
7. Nao Kuwahara, Tomohisa Oizumi, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi, Akihiko
Fujii and Masanori Ozaki
“Thickness Control and Photovoltaic Properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Thin Film Fabricated by
Bar-Coating Method”,
(Oral presentation, G-1-05),
2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021),
All-virtual conference, Japan, September 6-9, 2021.
8. Yuta Yabuuchi, Yu Minowa, Hirotake Kajii, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori
Ozaki,
“Ultra-High Oriented Thin Film of Donor-Acceptor Conjugated Polymer by Slow Bar
Coating Process”,

(Oral presentation, G-2-04),
2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2021),
All-virtual Conference, Japan, September 6–9, 2018.

国内学会発表

1. 藪内 湧太, 鵜野 弦也, 中谷 光宏, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「バーコート法によるチオフェン系 π 共役高分子の一軸配向薄膜の作製」,
(口頭発表, G6-25) ,
平成 30 年度電気関係学会関西連合大会, 大阪工業大学, 2018 年 12 月 1–2 日.
2. 藪内 湧太, 鵜野 弦也, 中谷 光宏, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「バーコート法により作製した π 共役系高分子一軸配向薄膜における光学的・電氣的異方性の評価」,
(口頭発表, 11p-M11-4) ,
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2019 年 3 月 9–12 日.
3. 鵜野 弦也, 藪内 湧太, 米谷 慎, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「バーコート法による tert-butyl 置換フタロシアニン配向薄膜の作製」,
(ポスター発表, 9p-PB3-2),
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2019 年 3 月 9–12 日.
4. 鵜野 弦也, 藪内 湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野 修作, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則
「バーコート法で作製した tert-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子配向特性」,
(口頭発表, 20p-E202-8),
第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2019 年 9 月 18–21 日.
5. 鵜野 弦也, 藪内 湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野 修作, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則
「溶液塗布製膜によるフタロシアニン誘導体薄膜の作製と分子配向特性」,
(口頭発表, G6-21),

令和元年電気関係学会関西連合大会，大阪市立大学杉本キャンパス，2019 年 11 月 30–12 月 1 日.

6. 簀内 湧太，鵜野 弦也，藤井 彰彦，尾崎 雅則，
「溶液塗布プロセスにおいて誘起される π 共役系高分子の微細凝集構造および分子配向」，
(ポスター発表，12a-PB3-4)，
第 67 回応用物理学会春季学術講演会，上智大学四谷キャンパス，2020 年 3 月 12–15 日.
7. 鵜野 弦也，簀内 湧太，石裏 遼，米谷 慎，永野 修作，藤井 彰彦，尾崎 雅則，
「バーコート法により作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における電気特性」，
(ポスター発表，12a-PB3-7)，
第 67 回応用物理学会春季学術講演会，上智大学四谷キャンパス，2020 年 3 月 12–15 日.
8. 簀内 湧太，鵜野 弦也，藤井 彰彦，尾崎 雅則，
「低速バーコート法によるドナーアクセプタ型共役高分子の超配向薄膜作製および配向方向制御」，
(口頭発表，11p-Z13-2)，
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会，オンライン，2020 年 9 月 8–11 日.
9. 鵜野 弦也，簀内 湧太，石裏 遼，米谷 慎，永野 修作，梶井 博武，藤井 彰彦，尾崎 雅則，
「バーコート法により作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における電気特性 II」，
(口頭発表，11p-Z13-3)，
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会，オンライン，2020 年 9 月 8–11 日.

10. 藪内 湧太, 鶉野 弦也, 梶井 博武, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「低速バーコート法により誘起されるドナー・アクセプタ型共役高分子の高配向凝集形態」,
(口頭発表, 1N16) ,
第 69 回高分子討論会, オンライン, 2020 年 9 月 16–18 日.
11. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 梶井 博武, 永野 修作, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「一軸掃引塗布による π 共役高分子の配向制御: 製膜条件と分子配向状態の関係」,
(口頭発表, 2-073) ,
令和 3 年電気学会全国大会, オンライン, 2021 年 3 月 9–11 日.
12. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 梶井 博武, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「低速バーコート法によるドナーアクセプタ型共役高分子の超配向薄膜作製および配向方向制御 II」,
(口頭発表, 16p-Z17-2) ,
第 68 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン, 2021 年 3 月 16–19 日.
13. 藤井 彰彦, 大泉 朋久, 藪内 湧太, 鶉野 弦也, 桑原 直, 齋藤 智樹, 尾崎 雅則,
「 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ バーコート薄膜の膜厚制御と光電変換特性」,
(口頭発表, 12a-N322-2),
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 10–13 日.
14. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 永松 秀一, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「In-situ 微小角入射小角 X 線散乱法を用いた塗布型 π 共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討」,
(口頭発表, 12p-N302-1) ,
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2021 年 9 月 10–13 日.
15. 西本 江里, 正能 拓馬, 鶉野 弦也, 藪内 湧太, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則
「Non-peripheral 型ブチルフタロシアニンのキャリア伝導特性とバーコート法による配向薄膜の作製」,

(口頭発表, G6-4),

令和3年電気関係学会関西連合大会, オンライン, 2021年12月4-5日.

16. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 永松 秀一, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,

「In-situ 微小角入射小角 X 線散乱法を用いた塗布型 π 共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討Ⅱ」,

(口頭発表, 25a-E205-7),

第69回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2022年3月22-26日.

17. 蓑輪 裕, 藪内 湧太, 永野 修作, 永松 秀一, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,

「D-A 型 π 共役高分子の溶液中における凝集体形成と高速バーコート法による高配向薄膜」,

(口頭発表, 25a-E205-8),

第69回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2022年3月22-26日.

研究会発表

1. 鵜野 弦也, 藪内 湧太, 石裏 遼, 米谷 慎, 永野 修作, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,

「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜と光学的異方性」,

第320回電気材料技術懇談会, 大阪大学中之島センター, 2019年7月8日.

2. 西本 江里, 藪内 湧太, 鵜野 弦也, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,

「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜における結晶多形制御」,

第330回電気材料技術懇談会, オンライン, 2021年7月12日.

3. 桑原 直, 大泉 朋久, 鵜野 弦也, 齋藤 智樹, 藪内 湧太, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,

「有機無機ハイブリッドペロブスカイトのバーコート製膜における膜厚制御と光電変換特性」,

第330回電気材料技術懇談会, オンライン, 2021年7月12日.

4. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 藤井 彰彦, 永松 秀一, 永野 修作, 梶井 博武, 尾崎 雅則,
「D-A 型共役高分子の液中凝集性を利用した一軸コーティング法による超高配向
薄膜の作製」,
令和 4 年有機エレクトロニクス研究会 (OME), 中央電気倶楽部, 2022 年 1 月 7
日.
5. 藪内 湧太, 蓑輪 裕, 藤井 彰彦, 尾崎 雅則,
「 π 共役高分子の塗布薄膜コーティングにおける分子配向メカニズム」,
第 333 回電気材料技術懇談会, 大阪北関電ビル, 2021 年 1 月 17 日.

受賞歴

1. 2018 年 7 月
ILCC-Kyoto Poster Award
The 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018),
2. 2020 年 4 月
海外論文発表奨励賞
一般社団法人 生産技術振興協会

採択

1. SPring-8 2021 年前期実施課題:大学院生提案型課題 (2021A1580)
“放射光を用いた小角 X 線散乱法によって解き明かす「塗布製膜過程の π 共役高分子凝集化機構」”

