The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	π共役高分子の液中凝集と薄膜形成ダイナミクス
Author(s)	籔内, 湧太; 蓑輪, 裕; 藤井, 彰彦 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2023, 32(1), p. 18-25
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/93519
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

電気材料技術雑誌　第32巻第１号
J. Soc. Elect. Mat. Eng.　Vol.32,　No.1　２０２３

π共役高分子の液中凝集と薄膜形成ダイナミクス

籔内　湧太[1]、蓑輪　裕[1]、藤井　彰彦[1,2]、尾﨑　雅則[1]

[1] 大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
[2] 大阪工業大学工学部電気電子システム工学科
〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1

Dynamics of pre-aggregation in solution and film formation of π-conjugated polymer

Yuta YABUUCHI [1], Yu MINOWA [1], Akihiko FUJII [1,2], Masanori OZAKI [1]

[1] Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, JAPAN
[2] Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology
5-16-1 Omiya, Asahi-ku, Osaka, Osaka 535-8585, JAPAN

The microstructures of π-conjugated polymer, such as π-π stacking and lamellar stacking, strongly affect the charge transport property of the thin film. Since the microstructures are related to the pre-aggregation structure formed in the solution, it is important to investigate the pre-aggregation behavior during the film formation process. In this study, the dynamics of the pre-aggregation in the solution phase and film formation process were investigated by small angle X-ray scattering analysis.

キーワード：π共役高分子、塗布、液中凝集、小角 X 線散乱

１．はじめに

π共役高分子は半導体性を有する高分子であり、有機溶媒へ溶解させ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技術への応用が期待されている。近年、π共役高分子薄膜の電荷輸送特性を決定する重要な要素として、溶液中における高分子鎖の形態が注目されている[1)]。π共役高分子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[2),3)]。さらに、複数の高分子鎖が集合して溶液中で凝集体を形成する場合もある[4)−6)]。塗布プロセスで作製した π 共役高分子薄膜の構造は、溶液中に存在した π 共役高分子の凝集構造を一部継承することが報告されている[5)]。一方で、溶液状態から薄膜状態へ変化する過程における π 共役高分子の動的な構造の変化ついては未だに明らかになっていない。そこで本研究では、溶液に対する小角 X 線散乱（SAXS）測定と溶液状態から薄膜状態へ変化する過程おける動的な微小角入射小角 X 線散乱（GISAXS）測定を組み合わせることで[7)]、π共役高分子の液中凝集現象と薄膜形成ダイナミクスを検討した。

２．実験方法

２．１．液中凝集形態の解析

π共役高分子 poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3, 2-b]thiophene)]（PDPP-DTT）（Merck 製，791989）をトリクロロエチレンに溶解させ、PDPP-DTT 溶液を調製した。使用した PDPP-DTT の重量平均分子量（M_w）は 5.6×10^4 g/mol、分子量分散度（PDI）は 2.7 であった。図 1 に示す 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。直径 0.5 mm の石英キャピラリに封入した溶液に対して X 線を入射し、二次元検出器（Dectris 製、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× 288.8 mm であり、画素数は 1475 × 1679 pixel である。得られた二次元画像データ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。

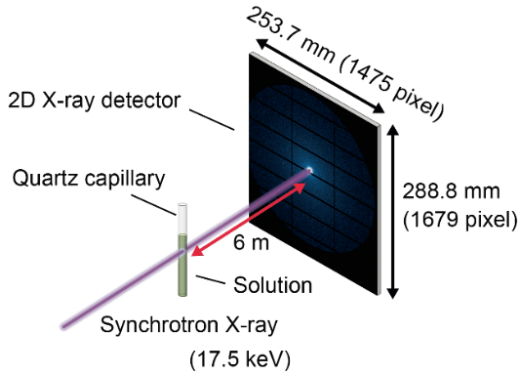

図 1　SAXS 測定の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of SAXS measurement.

２．２．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。本実験も SPring-8 のビームライン BL40B2 において実施した。図 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 μL 滴下した。滴下された溶液は図 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。溶液を滴下した後に X 線（エネルギー：12.4 keV）を溶液内に照射しておき、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方向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。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、1 秒未満の間隔で連続的に行った。また、測定は室温、大気雰囲気下において実施した。

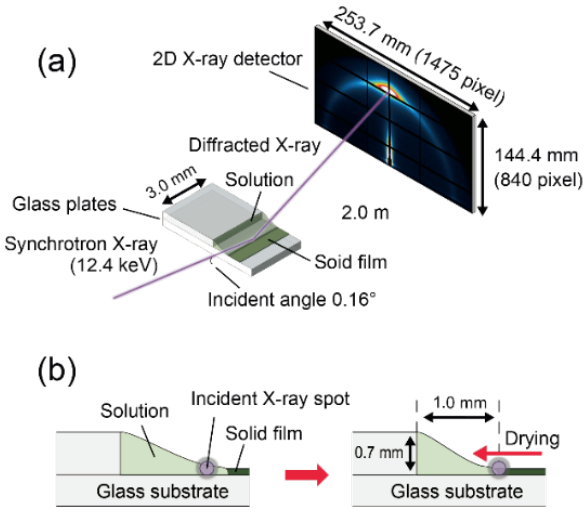

図 2　薄膜化過程に対する動的な GISAXS 測定の模式図

Fig. 2 Schematic diagram of in-situ GISAXS measurement of film formation process.

３．実験結果と考察

３．１．π 共役高分子の液中凝集形態

PDPP-DTT 溶液の典型的な SAXS プロファイルを図 3 に示す。ここで溶液の濃度は 50 g/L とした。SAXS プロファイルには $q \approx 10^{-1}$ nm^{-1} において変曲点が見られた。破線および点線で示すように、$q < 10^{-1}$ nm^{-1} の領域および $q > 10^{-1}$ nm^{-1} の領域について，それぞれ式(1)で定義される異なる大きさの円柱散乱体モデル $P_{cyl}(q)$が良好に適合した。

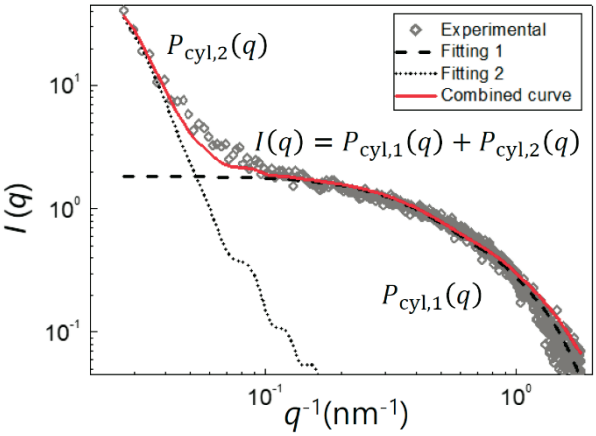

図３　PDPP-DTT 溶液の SAXS プロファイル
Fig. 3 SAXS profile of PDPP-DTT solution.

$$P_{cyl}(q) = \Delta\rho^2 V \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin\left(\frac{qL}{2}\cos\alpha\right)}{\left(\frac{qL}{2}\cos\alpha\right)} \right]^2 \sin\alpha \, d\alpha \quad (1)$$

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 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。J_1 は第一種ベッセル関数である。これら二つの円柱散乱体モデルを組み合わせた式(2)の混合モデル [8), 9)]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 3 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。

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

ここで、$P_{cyl,1}(q)$および $P_{cyl,2}(q)$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。また、$P_{cyl,2}(q)$については、半径 R にガウス分布を考慮している。$q > 10^{-1}$ nm^{-1} および $q < 10^{-1}$ 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 $P_{cyl,1}(q)$および大きな円柱散乱体 $P_{cyl,2}(q)$の散乱パターンに対応している。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 1 に示す。ここで、R_1 と L_1、R_2 と L_2 はそれぞれ $P_{cyl,1}(q)$、$P_{cyl,2}(q)$に対応し、σ は R_2 のガウス分布における標準偏差を表す。

表１　PDPP-DTT 溶液における散乱体の形状パラメータ
Table 1 Shape parameters of scatterers in PDPP-DTT solution.

R_1 (nm)	L_1 (nm)	$R_2 \pm\sigma$ (nm)	L_2 (nm)
1.3	12.1	41.7 ± 26.7	207.0

散乱体の大きさを考慮すると、小さな円柱散乱体および大きな円柱散乱体はそれぞれ溶液中に存在する PDPP-DTT の孤立分子鎖および複数の高分子鎖が集合して形成された液中凝集体と考えられる。分子量をもとに PDPP-DTT の主鎖の長さを見積もると約 100 nm であるため、PDPP-DTT の孤立分子鎖は溶液中で主鎖を折り畳むことで小さな棒状構造を形成していると考えられる。一方、液中凝集体は図 4 のように複数の PDPP-DTT の孤立分子鎖が集合して形成されていると考えられる。

次に、塗布溶液が乾燥して薄膜化する過程を想定し、PDPP-DTT の液中凝集形態の溶液濃度依存性を調べた。SAXS プロファイルの溶液濃度依存性を図 5 に示す。溶液濃度の増加に伴い、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。$P_{cyl,1}(q)$および $P_{cyl,2}(q)$の形状パラメータの溶液濃度依存性を図 6 に示す。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。これは、孤立分子鎖が濃度

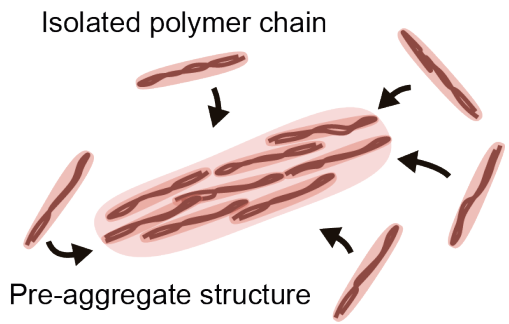

図４　PDPP-DTT の液中凝集形態の模式図
Fig. 4 Schematic diagram of PDPP-DTT pre-aggregation in solution.

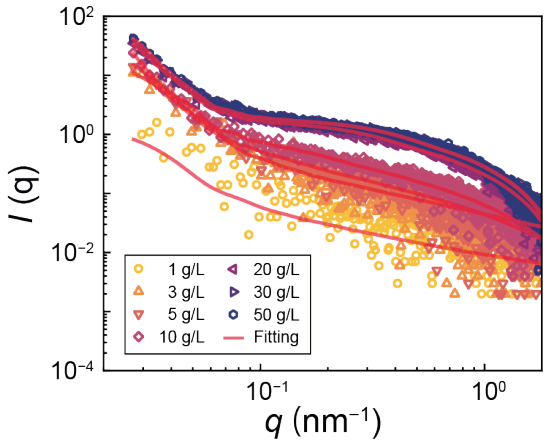

図 5　SAXS プロファイルの溶液濃度依存性

Fig. 5 Solution concentration dependence of SAXS profile.

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た。したがって、溶液濃度が低いうちは比較的小さな液中凝集体が存在しており、溶液濃度上昇の過程で液中凝集体が PDPP-DTT の孤立分子鎖を取り込んでいき、大きな凝集形態へと変化したと考えられる。

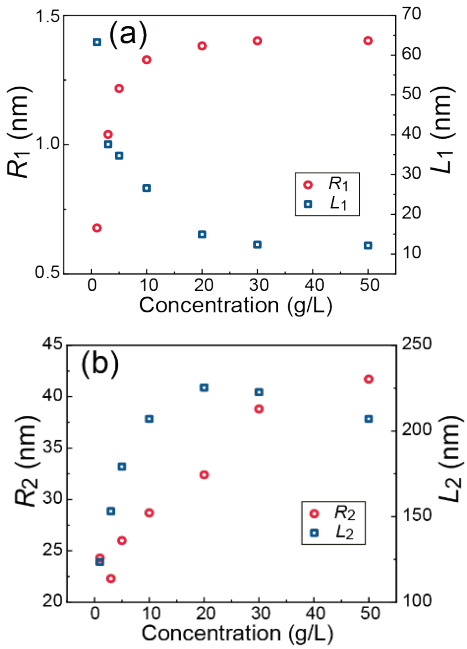

図 6　散乱体の形状パラメータの溶液濃度依存性

Fig. 6 Solution concentration dependence of shape parameters of scatterers.

3．2．π共役高分子の薄膜形成ダイナミクス

図 7 に PDPP-DTT 溶液の薄膜形成過程に対する動的な GISAXS 測定から得られた X 線散乱像を示す。ここで、滴下した溶液の溶媒はトリクロロエチレン、濃度は 3.0 g/L とした。散乱された X 線のうち、ガラス板や溶液中を通過する 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

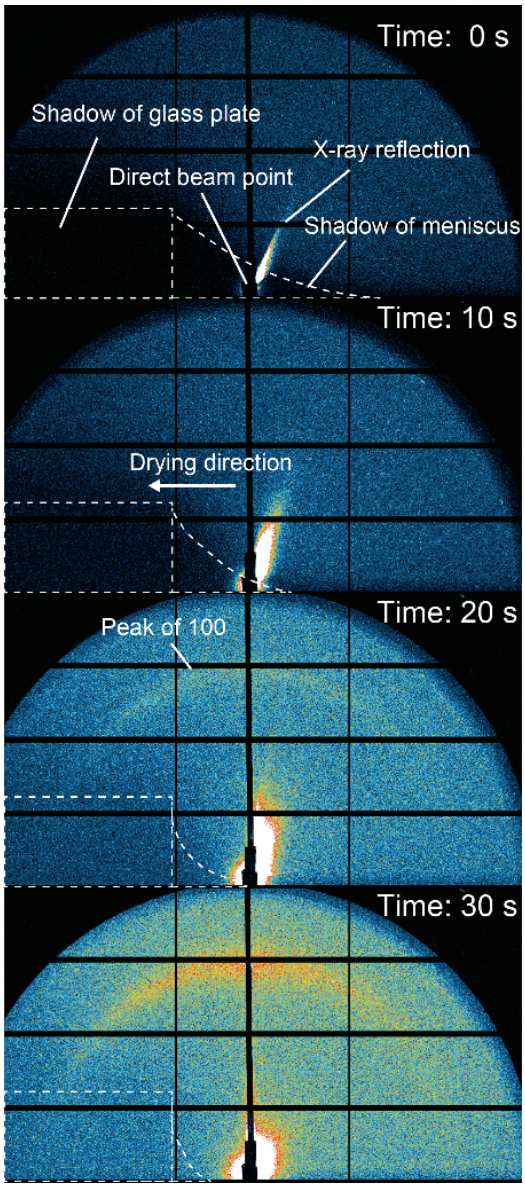

図 7　薄膜形成過程における GISAXS パターン

Fig. 7 GISAXS patterns at film formation process.

明な細長い散乱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 線の照射領域で薄膜が形成され始めたと考えられる。また、(100) のピークが面外方向に現れることから、PDPP-DTT は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。

面外方向の GISAXS プロファイルおよびピーク強度・位置の時間変化を図 8 に示す。図 8(a)において、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 8(b)の黒線および赤線はそれぞれ（100）のピークの強度および位置（q_z）を表している。(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 [10]。X 線照射位置にて薄膜が形成され始めてから（0 秒）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、薄膜形成と同時にラメラスタック間隔の縮小が始まったと考えられる。また，$t_{int} \approx t_{pos}$ 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、薄膜形成開始から時刻 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 9 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。

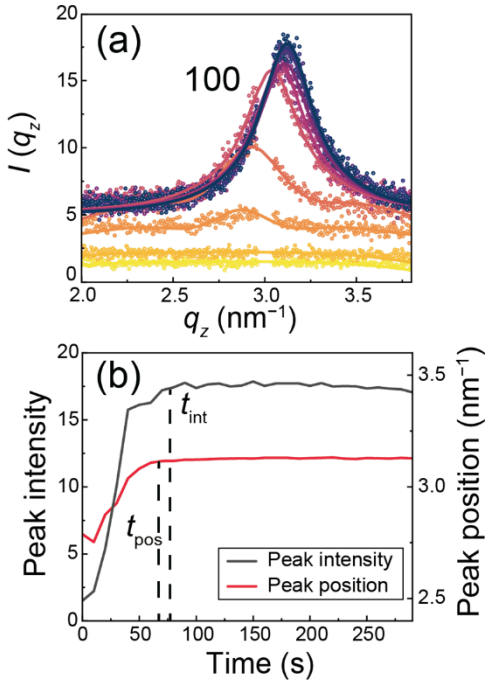

図 8　(a) 面外方向の GISAXS プロファイルおよび (b) ピーク強度・位置の時間変化（溶媒はトリクロロエチレン）

Fig. 8 Change over time in (a) out-of-plane GISAXS profile and (b) peak intensity and position, when trichloroethylene was used as solvent.

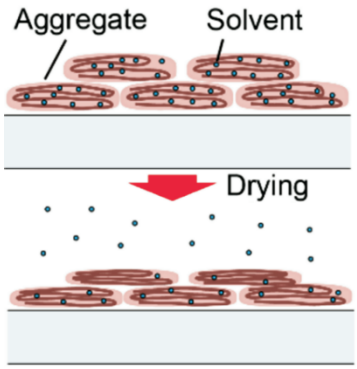

図 9　薄膜乾燥過程における凝集体構造の変化の模式図

Fig. 9 Schematic diagram of changes in aggregation structure in the film drying process.

次に、揮発速度が緩やかなクロロベンゼンを溶媒として同様の実験を行った。クロロベンゼンを溶媒とした場合の面外方向の GISAXS プロファイルおよびピーク強度・位置の時間変化を図 10 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 線照射位置にて薄膜が形成され始めてから (0

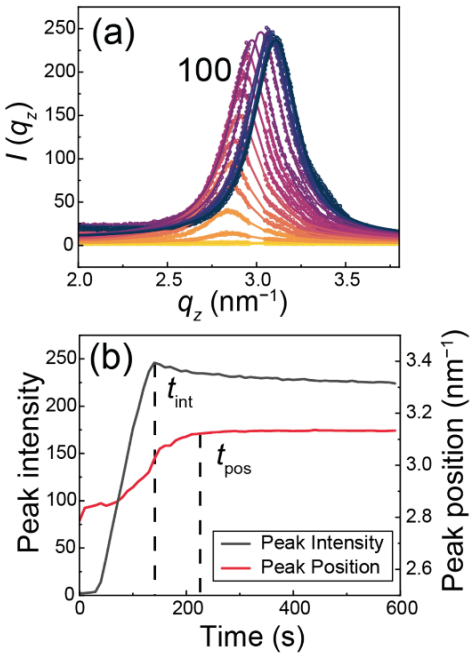

図 10　(a) 面外方向の GISAXS プロファイルおよび (b) ピーク強度・位置の時間変化（溶媒はクロロベンゼン）

Fig. 10 Change over time in (a) out-of-plane GISAXS profile and (b)peak intensity and position, when chlorobenzene was used as solvent.

秒)、(100) のピークの強度は増加、ピーク位置は広角へシフトした。ピークの強度は t_{int} = 140 s において一定となったが、ピーク位置のシフトは t_{pos} = 230 s となるまで一定にならず、トリクロロエチレン溶媒の場合と比較して、t_{int} と t_{pos} の差が大きい。これは、薄膜形成後もしばらくの間は凝集体構造の変化が継続していたことを示唆している。クロロベンゼンは比較的揮発性が低いため、薄膜形成後も溶媒分子が凝集体中に残留しており、少しずつ凝集体外に離脱することで凝集体構造が時間をかけて緩和したと考えられる。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 Å から 20.1 Å に変化した。

次に、薄膜形成直後の凝集体構造の緩和について詳しく調べるため、図 11(a)に示すように (100) のピークの面外方向 (q_z) および極角方向 (χ) の広がりの変化を調べた。図 10(b)に q_z 方向および χ 方向における(100) ピークの半値幅 (FWHM) の時間変化を示す。ここで、溶媒はクロロベンゼンである。q_z 方向の FWHM は単調に減少し、薄膜形成開始から約 230 秒で約 0.29 nm^{-1} に収束した。一方、χ 方向の FWHM は単調に増加し、薄膜形成開始から約 150 秒で約 19°に収束した。これは、薄膜の形成過程において、ラメラスタック間隔のばらつきは低減し、ラメラスタック方向のばらつきは増加したことを示している。また、q_z 方向および χ 方向の FWHM が収束した時間は、それぞれの t_{pos} および t_{int} とほぼ同じ時間であった。ここで薄膜形成過程を、液中凝集体が基板上へ堆積して薄膜を形成する過程 ($0\ \mathrm{s} < t < t_{int}$) と薄膜形成後に凝集体内部の構造が緩和する過程($t_{int} < t < t_{pos}$) という二段階に分けて考えると、液中凝集体が基板上へ堆積する段階でラメラスタック方向が決定され、凝集体内部の構造が緩和する段階でラメラスタック間隔のみが変化したと考えられる。χ 方向の FWHM は液中凝集体の堆積時に大きく増加することから、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おり、液中凝集体の堆積時に生じる凝集体の方向のばら

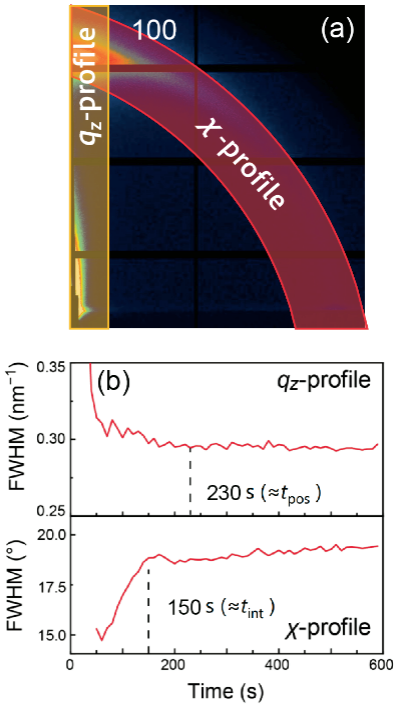

図 11　(a) GISAXS パターンにおける q_z 方向および χ 方向の概念図、(b) q_z 方向および χ 方向における (100) ピークの FWHM の時間変化

Fig. 11 (a) Schematic of the q_z and χ directions in the GISAXS pattern, (b) Time variation of the FWHM of the (100) peak in the q_z and χ directions.

つきがラメラスタック方向のばらつきを決定していると考えられる。

４．まとめ

溶液に対する SAXS 測定と薄膜形成プロセスに対する動的な GISAXS 測定を組み合わせ、薄膜形成過程におけるπ共役高分子 PDPP-DTT の液中凝集現象と薄膜形成ダイナミクスを検討した。DPP-DTT 溶液中には、孤立分子鎖がつくる小さな構造と、それらが集合してできた大きな液中凝集体が存在しており、薄膜形成過程で液中凝集体が孤立分子鎖を取り込んで肥大化することが分かった。さらに、薄膜形成直後、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。また、薄膜中の結晶構造は液中凝集体の構造を一部継承しているが、結晶面のばらつきは液中凝集体の堆積過程に強く依存していることが分かった。本研究から得られた知見により、液中凝集体構造の制御や塗布プロセスを工夫することで高度な薄膜構造の制御が可能になり [11]、より優れた電荷輸送特性を有するπ共役高分子薄膜の作製が可能になると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、九州工業大学 永松秀一准教授、立教大学 永野修作教授、大阪大学 梶井博武准教授、SPring-8 太田昇博士（課題番号 : 2021A1580）の協力および科学研究費補助金（課題番号 : 20H00391、20H04672、21K18722）、池谷科学技術振興財団の援助のもと行われた。

参考文献

1) B. Kuei and E. D. Gomez: Soft Matter, 13 (2017) 49.
2) F. L. Lee, A. B. Farimani, K. L. Gu, H. Yan, M. F. Toney, Z. Bao and V. S. Pande: J. Phys. Chem. Lett., 8 (2017) 5479.
3) 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: J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 10155.
4) 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: J. Mater. Chem. C [3] (2015) 7394.
5) N.-K. Kim, S.-Y. Jang, G. Pace, M. Caironi, W.-T. Park, D. Khim, J. Kim, D.-Y. Kim and Y.-Y. Noh: Chem. Mater., 27 (2015) 8345.
6) A. Luzio, L. Criante, V. D'Innocenzo and M. Caironi: Sci. Rep., 3 (2013) 1.
7) Y. Yabuuchi, Y., S. Nagamatsu, A. Fujii and M. Ozaki, ACS Mater. Lett., 4 (2022) 205.
8) H. L. Yi, C. H. Wu, C. I. Wang and C. C. Hua: Macromolecules, 50 (2017) 5498.
9) C. Liu, W. Hu, H. Jiang, G. Liu, C. C. Han, H. Sirringhaus, F. Boué, and D. Wang: Macromolecules, 53 (2020) 8255.
10) A. F. Huq, A. Ammar, A. M. Al-Enizi and A. Karim: Polymer, 113 (2017) 200.
11) Y. Mainowa, Y. Yabuuchi, S. Nagano, S. Nagamatsu, A. Fujii, and M. Ozaki: ACS Appl. Mater. Interfaces, 14 (2022) 50112.

（2023 年 5 月 31 日　受理）

著者略歴

籔内　湧太

2018 年 3 月大阪大学工学部電子情報工学科卒業。2019 年 3 月同大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 博士前期課程修了。2022 年 3 月同大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 博士後期課程修了。同年 4 月よりシャープ株式会社 研究員。博士（工学）。在学中は、主としてπ共役高分子の凝集および分子配向機構の研究に従事。2018 年 ILCC Kyoto Poster Award、2020 年 生産技術振興協会 海外論文発表奨励賞、2023 年 第 333 回電気材料技術懇談会 優秀論文賞 受賞。応用物理学会、電気学会、高分子学会 各会員。

蓑輪　裕

2021 年 3 月大阪大学工学部電子情報工学科卒業。2023 年 3 月同大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻博士前期課程修了。同年 4 月セイコーエプソン株式会社入社。在学中は、主としてπ共役高分子の配向制御に関する研究に従事。応用物理学会員。

藤井　彰彦

1993 年 3 月大阪大学工学部電子卒業。1997 年同大学大学院工学研究科博士課程修了。1997 年日本学術振興会特別研究員（PD）、1998 年大阪大学大学院工学研究科助手、2006 年同助教授、2007 年同准教授を経て、2023 年より大阪工業大学工学部 教授。博士（工学）。1997～1998 年ユタ大学物理学科博士研究員。主として、有機分子、導電性高分子の電子光物性と光機能応用に関する研究に従事。1996 年電気関係学会関西支部連合大会奨励賞、1997 年電子情報通信学会学術奨励賞、1999 年応用物理学会講演奨励賞、応用物理学会賞、2006 年 ICNME 2006 Award 受賞。応用物理学会、高分子学会 各会員。

尾﨑　雅則

1983 年 3 月大阪大学工学部電気卒業。1988 年同大学大学院工学研究科博士課程修了。同年大阪大学工学部助手。1991 年同講師。1994 年同助教授を経て、2005 年より同教授、現在に至る。工学博士。1994～1995 年ユタ大学物理学科博士研究員。主として、液晶、有機光機能性分子・高分子、有機半導体・太陽電池、ナノフォトニクス材料に関する研究に従事。2013 年応用物理学会フェロー、2015 年日本液晶学会業績賞。日本液晶学会、応用物理学会 各会員。