

課題番号：1402171P

BL番号：12

(様式第5号)

実施課題名 ※放射光軟 X 線光電子分光を利用した新規ペリレンジイミド誘導体の表面組成解析

English Analysis of Surface Composition in Perylene Diimide Derivatives Using Synchrotron Radiation Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy

著者・共著者 氏名：高原 淳、檜垣勇次、平井智康、西堀麻衣子

English: Atsushi Takahara¹, Yuji Higaki¹, Tomoyasu Hirai¹, Maiko Nishibori²

著者・共著者所属：¹九州大学先導物質化学研究所、²九州大学総合理工学府

English: Institute for Materials Chemistry and Engineering¹, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences²

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ペリレンジイミド含有する高分子の薄膜をシリコン基板上に調製し、X線光電子分光測定に基づく表面組成解析を行った。表面近傍ではアルキル基が表面に濃縮し、バルクと異なる分子鎖凝集構造を形成していることが明らかとなった。

(English)

Thin films of polymer with perylene diimide were spin-coated onto silicon wafer substrates. The surface chemical composition was evaluated on the basis of X-ray photoelectron spectroscopy. The molecular aggregation structure of outermost surface is different from that in the bulk.

2. 背景と目的

ペリレンジイミドを含有する高分子は、薄膜性、機械的強度にすぐれているため、有機薄膜太陽電池材料の微細化、薄化を成し遂げるためには必要不可欠の材料である。申請者らはこれまでに、側鎖基にペリレンジイミドを含有する高分子の開発に携わり、シリコン基板上に調製した薄膜内部において、ペリレンジイミド部位が結晶化に伴い、秩序的に配列することを明らかにしてきた。膜最表面における分子鎖凝集構造は材料の性能と密接に関係することが予想されるが、最表面に構造評価には至っていないのが現状である。本研究課題では、新規ペリレンジイミド含有高分子薄膜の最表面における分子鎖凝集状態を明らかにすることを目的とした。

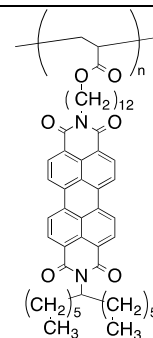


Figure 1. Chemical structure of polymer with perylene diimide.

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

シリコン基板表面上に、合成した側鎖型ペリレンジイミド高分子をスピんキャスト法に基づき製膜した平滑膜を試料として用いた。Figure 1に実験に用いたペリレンジイミド含有高分子の化学構造を示す。C_{1s}スペクトル（280-290 eV）の光電子分光をX線エネルギー500, 800 eVでそれぞれ測定すること

で、深さ方向の元素組成分布評価を行った。C_{1s}スペクトルをC-C, imide結合、 π スタッキングに対応するピークにそれぞれ波形分離することにより、表面およびバルク中の化学組成評価を行った。

4. 実験結果と考察

今回用いたペリレンジイミド含有高分子は463 Kで10分熱処理を施すことにより、薄膜内部で結晶化に伴うペリレンジイミドの秩序構造が形成することがこれまでの研究より明らかとなっている。Figure 2に微小角入射広角X線回折の回折像およびそれから明らかとなった結晶の模式図を示す。薄膜の内部では結晶化に伴いペリレンジイミドが秩序構造を形成していることは明らかであるが、薄膜の最表面における分子鎖凝集状態の評価には至っていない。そこで、BL12におけるXPS測定

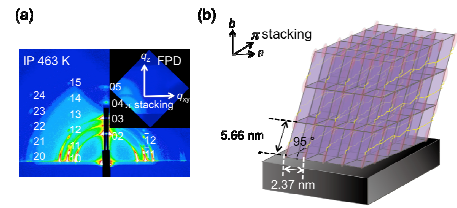


Figure 2. a)WAXD patterns and b)crystalline structure of polymer with perylene diimide side chain.

より、C_{1s}スペクトル(280-290 eV)の光電子分光をX線エネルギー500, 800 eVでそれぞれ測定することにより、分析深さ3.24 nm, 5.02 nmにおける薄膜再表面分子鎖凝集構造解析を試みた。Figure 3にXPS測定の結果を示す。X線エネルギー800 eVで測定した試料から、C-C結合, imide結合、 π スタッキングに帰属されるピークがそれぞれ285 eV, 288 eV, 291 eVに観測された。一方、500 eVで測定した試料からは π スタッキングに対応するピークは観測されなかった。Table 1にC_{1s}スペクトルに占めるC-C, イミド炭素、 π スタッキングの割合をまとめた。熱処理前後でC_{1s}スペクトルに占めるイミド炭素の割合は不変であった。一方、X線エネルギー500 eVより得られたC_{1s}スペクトルに占めるイミド炭素の割合は熱処理の有無に関わらず、800 eVのX線エネルギーより得られた値と比較して著しく小さい。これらの結果から、①表面近傍において、ペリレンジイミド含有高分子はバルクと全く異なる構造を形成している。②最表面にはペリレン含有高分子の主鎖部位が濃縮していることが明らかとなった。

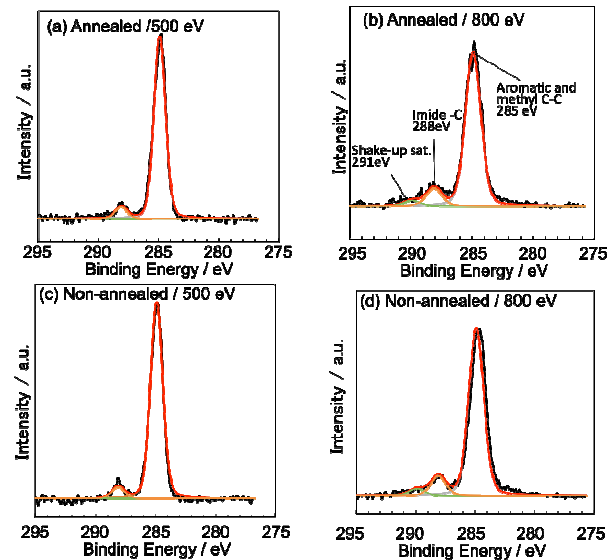


Figure 3. XPS results of polymer thin films with perylene diimide side chain.

Table 1. Summary of XPS Results

Sample	Energy (eV)	C-C/C _{total}	imide/C _{total}	shake-up/C _{total}
Annealed	500	0.93	0.07	0
	800	0.85	0.12	0.03
Non-annealed	500	0.94	0.06	0
	800	0.84	0.12	0.04

5. 今後の課題

表面構造は材料の機能と密接に関係している。今回得られた結果から、表面ではバルクと異なる構造が形成されており、材料特性の低下が懸念される。得られた結果を分子設計にフィードバックし、表面エネルギーをコントロールすることで、バルク、最表面で同一の構造からなる材料の創製を行っていく。

6. 参考文献

Thelakat et al, *Macromolecules* **2012**, 45(14), 5676-5683.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

論文投稿中

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

ペリレンジイミド、X線光電子分光(XPS)

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

