

(様式第5号)

単分散ポリ(3-ヘキシルチオフェン)薄膜の斜入射 X 線回折測定 Grazing-incidence X-ray diffraction measurement for films of monodisperse poly(3-hexylthiophene) films

日笠山綾乃¹⁾、緒方雄大²⁾、川口大輔³⁾、松下裕秀¹⁾、田中敬二²⁾
Ayano Higashiyama¹⁾, Yudai Ogata²⁾, Daisuke Kawaguchi³⁾, Yushu Matsushita¹⁾,
Keiji Tanaka²⁾

¹⁾名古屋大学大学院工学研究科

²⁾九州大学大学院工学研究院

³⁾九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター

¹⁾Department of Applied Chemistry, Nagoya University

²⁾Department of Applied Chemistry, Kyushu University

³⁾Education Center for Global Leaders in Molecular System for Devices,
Kyushu University

- ※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)

単分散ポリ(3-ヘキシルチオフェン)薄膜の結晶構造を斜入射 X 線回折測定により評価した。面内方向の P3HT の結晶学的ひずみは分子量の増加とともに増大し、分子量が 50k のとき最大値を示した。さらに分子量が増加すると結晶学的ひずみは低下した。以上の結果から、(1)低分子量領域では伸びきり鎖が規則性の高いラメラ結晶を形成する、(2)中間の分子量領域では、結晶から排斥された末端部分が結晶の配列を乱す、(2)高分子量領域では折りたたみ鎖が規則性の高いラメラ結晶を形成する、と考えられる。

(English)

Aggregation structure of monodisperse poly(3-hexylthiophene) (P3HT) in thin films was examined as a function of number-average molecular weight (M_n) by grazing-incidence wide angle X-ray diffraction. The crystallographical distortion of P3HT in the film along the in-plane direction increased with increasing M_n . It reached the maximum around M_n of 50k, and then, turned to decrease with increasing M_w . These results indicate that P3HTs with low and high M_n form highly ordered lamellar structures with fully-stretched and regular folding chains, respectively. But the results also indicate that the P3HT with an intermediate M_n forms a relatively irregular structure due to an effect of chain ends excluded from lamellar structures.

2. 背景と目的

近年、共役系高分子をはじめとする有機半導体を用いたフレキシブルな光電子デバイスが注目を集めている。共役系高分子の中でも、立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)は、化学的に安定で、有機溶媒に対する溶解性が優れており、高い電荷移動度を有していることから、有機エレクトロニクスデバイスの構成成分として有望視されている。P3HT薄膜の優れた光電子物性は、その凝集構造と密接に関係していることが示されている。剛直な結晶性高分子であるP3HTの結晶構造は分子鎖

が π - π 相互作用によりスタックし、それらが垂直方向に積層した板状晶である。その凝集構造を支配する因子として、分子量と分子量分布が挙げられる。例えば、狭い分子量分布のP3HTは分子鎖の末端が非晶を形成するのに対し、広い分子量分布では、分子鎖の末端に加え、低分子量体の分子鎖が結晶構造から排斥されることで結晶化度が小さくなると報告されている。¹⁾ また、低分子量のP3HTでは分子鎖が伸びきった結晶構造を形成するのに対し、分子量が増加すると折りたたみ鎖を形成し、電荷移動度が向上すると報告されている。

²⁾ しかしながら、結晶化度と分子量の関係については統一的理解には至っていない。そこで本研究では、分子量分布が狭く、かつ分子量が異なるP3HT薄膜を調製し、分子量がその凝集構造に及ぼす影響について明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料としてSigma-Aldrichより購入したHead-to-tail型の立体規則性を有する数平均分子量(M_n)が26k、分子量分布指標(M_w/M_n)が2.4のP3HTを用いた。これをゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた分取により、9kから87kの分子量の異なる単分散試料を調製した。Table 1は用いた試料の M_n および M_w/M_n である。P3HT薄膜は2 wt%のクロロホルム溶液よりスピんキャスト法に基づき、厚さ200 nm程度の膜をSi基板ならびに石英基板上に作製した。その後、333 Kで12時間熱処理を施した。P3HT薄膜の凝集構造は微小角入射広角X線回折(GI-WAXD)測定に基づき評価した。測定は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのBL-15を用いて、波長0.154 nm、入射角 0.125° の条件で行った。

4. 実験結果と考察

Figure 1は M_n が87kおよび9kのP3HT薄膜の2次元X線回折パターンである。 $M_n = 87k$ の場合、面内および面外方向に(100)の回折が観測されたが、 $M_n = 9k$ の場合、(100)に由来する回折が面外方向に強く観測された。

Figure 2は各分子量における面内方向のセクター平均をとった1次元GI-WAXDプロファイルである。いずれの試料においても(100)由来のピークが観測された。また $M_n = 9k$ の試料にのみ、 π - π スタッキングに由来する(020)の回折が観測された。これは、(100)の回折が面外方向に強く観測されることとよく対応しており、edge-onラメラが優先的に生成したことを示している。

以下の式から面内方向の(100)の結晶のひずみを評価した。³⁾

$$D_{\text{lat}} = \langle (\Delta d_l / d)^2 \rangle^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 Δd_l は半値幅、 d はピークトップから算出した面間隔を表し、 D_{lat} の値が小さいほど、結晶の規則性が高いことを示している。Figure 3は面内方向の D_{lat} の分子量依存性である。 D_{lat} の値は M_n とともに増加し、48kで最大値を示した後、再び減少した。この結果は、(1)低分子量領域では伸びきり鎖が規則性の高いラメラ結晶を形成する、(2)中分子量領域では、結晶か

Table 1. M_n and M_w/M_n of P3HT used in this study.

| M_n | M_w/M_n |
|-------|-----------|
| 87k | 1.07 |
| 65k | 1.07 |
| 48k | 1.07 |
| 36k | 1.07 |
| 27k | 1.07 |
| 9k | 1.08 |

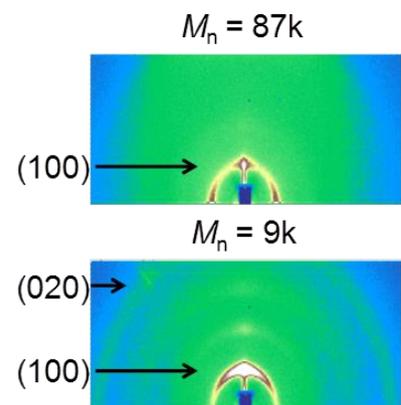


Figure 1. GI-WAXD patterns of P3HT with M_n of 87k and 9k in thin films.

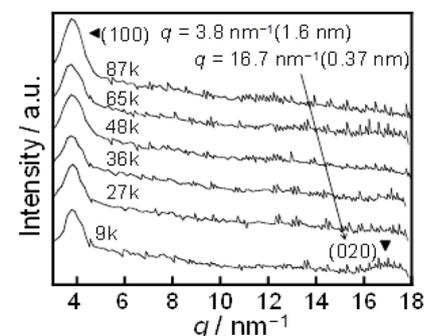


Figure 2. 1D GI-WAXD profiles of P3HT in thin films along the in-plane directions.

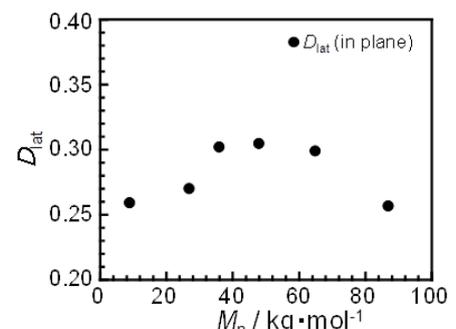


Figure 3. Molecular weight dependence on D_{lat} for P3HT in thin films along the in-plane direction.

ら排斥された末端部分が結晶の配列を乱す、(3)高分子量領域では折りたたみ鎖が規則性の高いラメラ結晶を形成する、と考えることで説明できる。

5. 今後の課題

電荷移動度に及ぼす結晶構造の影響について検討を進めていく。

6. 参考文献

[1] Kohn *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4790 (2012).

[2] Koch *et al.*, *Prog. Poly. Sci.* **38**, 1978 (2013).

[3] Oishi, Y.; Hirose, F.; Kuri, T. and Kajiyama, T. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **12(5)**, 2971 (1994).

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) なし

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)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)、斜入射 X 線広角回折測定、過渡吸収スペクトル

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(2014年度実施課題は2016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。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期：2015年 3月)