薄膜表面・界面近傍でのポリ(3-ヘキシルチオフェン)の分子配向構造 Molecular Orientation of Poly(3-hexylthiophene) near a Surface and a Substrate interface in thin films

〇水野 佑¹, 大野 慶太¹, 原 光生¹, 永野 修作², 山本 勝宏³, 関 隆広¹ (1. 名大院工, 2. 名大 VBL, 3. 名工大院工)

⊙Tasuku Mizuno¹, Keita Ohno¹, Mitsuo Hara¹, Shusaku Nagano², Katsuhiro Yamamoto³, Takahiro Seki¹

(1.Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., 2.Nagoya Univ. Venture Business Lab., 3.Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology) E-mail: snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp

【緒言】薄膜の表面や基板界面では、高分子は、バルクと異なるコンフォメーションや特性を示すことが報告されている¹⁾。当研究グループでは、単分子膜の積層により、基板界面近傍の高分子鎖のコンフォメーションや凝集構造がバルクとは大きく異なることを示している²⁾。代表される導電性高分子 *Head-to-Tail*型 Poly(3-hexylthiophene)(*HT*-P3HT)は、薄膜中、アルキル鎖が基板に対し垂直方向にラメラ 構造を形成する配向(edge-on 配向)が熱力学的に安定である。しかし、薄膜調製時にスピンコート法 などの溶媒揮発速度が大きい手法にて製膜すると edge-on 配向ドメインのほか、基板に対し平行なラメ ラ構造を形成する配向(face-on 配向)ドメインが優勢となるなど³⁾、様々な方向のドメインが混在する。 本研究では、膜厚の異なる *HT*-P3HT 薄膜の分子配向を斜入射小角 X 線散乱(GI-SAXS)により解析し、 入射角依存性による深さ方向解析による表面・界面近傍の分子配向構造を考察した結果を報告する。 【実験】 chloroform を溶媒として膜厚がそれぞれ 10 nm, 40 nm, 55 nm の *HT*-P3HT (Fig.1)スピンコート 膜を調製し、それぞれ得られたスピンコート膜を 150℃で熱処理した。これらの膜厚は、原子間力顕微 鏡 (AFM)及び白色干渉顕微鏡を用いて測定した。これらの膜にそれぞれ GI-SAXS 測定を行った。 GI-SAXS 測定は、Rigaku FR-E およびあいち SR BL8S1(X 線反射率測定ライン)にて行った。

【結果・考察】Figure 1a-c に石英基板上に膜厚 10 nm、膜厚 40 nm、膜厚 55 nm の *HT*-P3HT 薄膜の 2D GI-SAXS パターン像、Figure 1d-e にこれらから面外方向および面内方向の強度プロファイルをそれぞ れ比較した 1D GI-SAXS プロファイルを示す。*HT*-P3HT のラメラ層に帰属される *q* = 3.83 nm⁻¹ (約 1.6 nm)の散乱の異方性から薄膜中のラメラ構造の配向が評価できる。厚膜(膜厚 55 nm)では、アーク状の

散乱が見られ、面外方向に強い散乱ピークが 観測された。膜厚を 40 nm および 10 nm と減 少させると、アーク状の散乱が消失し(Figure 1a-c)、面外方向のピーク強度が大きく減少す る(Figure 1d)、一方、面内方向の散乱には、ほ とんど変化が見られなかった(Figure 1e)。この 面外および面内方向の散乱は、それぞれ edge-on および face-on 配向の HT-P3HT ドメイ ンに由来のものに帰属される。これは、膜厚 の減少にともない edge-on 配向ドメインが減 少し、face-on 配向ドメインの量は、ほぼ変わ らないことを示唆する結果である。また、こ れらの edge-on および face-on 配向のプロファ イルは、HDMS にて疎水化された基板、HOPG 基板上における HT-P3HT 超薄膜(膜厚 10 nm) においても本質的には変わらず、face-on 配向 ドメインの形成は、基板の表面張力に依存し ないことが確認された。当日は、GI-SAXS プ ロファイルの入射角依存性から、膜厚方向の 配向構造分布を議論する。



Figure 1. 2D GI-SAXS images of GI-SAXS measurement for annealed thin films of P3HT in (a) 55 nm, (b) 40 nm, and (c) 10 nm thick films, and out-of-plane (d) and in-plane (e) profiles of GI-SAXS measurement for these films.

【参考文献】

1) C. W. Frank, Ed. "Organic Thin Films Structure and Applications; ACS Symp. Ser. No. 695" American Chemical Society (1998)

2) S. Nagano, T. Seki, J. Am. Chem. Soc., 124, 2074 (2002).

3) H. Yang, S. W. LeFevre, C. Y. Ryu, Z. Bao, Appl. Phs. Lett., 90, 172116 (2007).