

## 導電性高分子薄膜の分子配向構造の深さ方向解析 Depth analysis of molecular Orientation in semiconductive polymer thin films

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

Tasuku Mizuno<sup>1</sup>, Keita Ohno<sup>1</sup>, Mitsuo Hara<sup>1</sup>, ○Shusaku Nagano<sup>2</sup>, Katsuhiko Yamamoto<sup>3</sup>, Takahiro Seki<sup>1</sup>

(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](mailto: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おり、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<sup>1)</sup>。代表される導電性高分子 *Head-to-Tail* 型 Poly(3-hexylthiophene)(HT-P3HT)は、薄膜調製時にスピ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基板に垂直なラメラ構造を形成する配向(edge-on 配向)ドメインのほか、基板に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<sup>2)</sup>、異なる配向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。

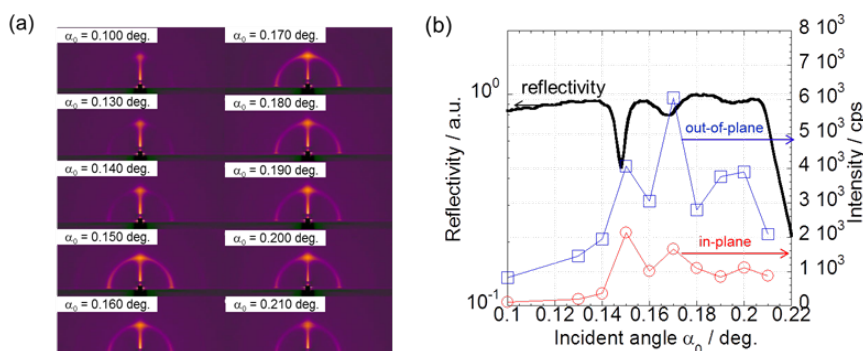
【実験】chloroform を溶媒として膜厚がそれぞれ 50 nm の HT-P3HT スピコート膜を調製し、得られたスピコート膜を 150°C で熱処理した。これらの膜を X 線反射率(XRR)測定と GI-SAXS 測定をあいち SR BL8S1(X 線反射率測定ライン)にて行った。

【結果・考察】石英ガラス基板上 50 nm の薄膜を入射角( $\alpha_0$ ) 0.100° から 0.210° まで 0.010° ステップにて変えて GI-SAXS 測定を行った。HT-P3HT ラメラ面由来の  $q = 3.8 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = \text{ca. } 1.6 \text{ nm}$ ) に帰属される散乱ピーク付近の GI-SAXS 二次元像を Figure 1a に示す。入射角  $\alpha_0 = 0.100 \text{ deg.} \sim 0.13$  では、面外(垂直)方向の散乱のみ観測され、 $\alpha_0$  の増加とともに面内(水平)方向の散乱の強度が増加した。HT-P3HT 薄膜の X 線の膜表面からの侵入深さを概算すると、 $\alpha_0 = 0.100 \text{ deg.}$  にて膜厚 5 nm 程度であり、P3HT は、表面近傍にて edge-on 配向構造を優先的に形成していることが分かった。

このラメラ構造由来の散乱ピークの面外および面内方向の散乱強度を X 線反射率測定の結果と合わせてプロットしたものを Figure 1b に示す。X 線反射率測定では、臨界角付近にて HT-P3HT ラメラ構造の電子密度差による微細構造が反映されたプロファイルが観察された。面外および面内の GI-SAXS ピーク強度の入射角依存性は、X 線反射率の増減とほぼ対応しており、GI-SAXS 強度の結果は、膜内部へ進入した X 線によるものと確認できた。

### 【参考文献】

- 1) S. Nagano, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2074 (2002).
- 2) H. Yang, S. W. LeFevre, C. Y. Ryu, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 172116 (2007).



**Figure 1.** 2D GI-SAXS images (a) of GI-SAXS measurement for annealed thin films of P3HT in ca. 50 nm thick film on hydrophilic quartz substrate from 0.100 to 0.210 degree incident angle of X-ray, and scattering intensity at  $q = 3.8 \text{ nm}^{-1}$  in out-of-plane (red) and in-plane (blue) profiles of these image (b). X-ray wavelength of these results was 0.135 nm.