

In-situ 微小角入射小角 X 線散乱法を用いた 塗布型 π 共役高分子の薄膜形成ダイナミクスの検討

Study on Film Formation Dynamics of Solution-Processed π -Conjugated Polymer Thin Film by In-Situ Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering Method

阪大院工¹, 九工大情報工², [○]藪内 湧太¹, 菱輪 裕¹,
永松 秀一², 藤井 彰彦¹, 尾崎 雅則¹

Osaka Univ.¹, Kyushu Institute of Technology², [○]Yuta Yabuuchi¹, Yu Minowa¹,
Shuichi Nagamatsu², Akihiko Fujii¹, Masanori Ozaki¹

E-mail: afujii@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【緒言】 π 共役系高分子の分子配向状態は電子デバイス特性を左右する重要な要素である。 π 共役系高分子 poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)] (PDPPDTT) は、強い分子間相互作用により製膜過程で凝集化し、低速製膜時に特異な高配向状態を示す^[1,2]。この分子配向性は溶液乾燥過程での高分子の凝集プロセスに起因していると考えられるが、そのメカニズムは未だに不明な点が多い。そこで我々は、溶液乾燥過程における PDPPDTT の凝集および薄膜化について X 線散乱測定による動的観察を試みた。

【実験】 クロロベンゼンを溶媒とする濃度 3 g/L の PDPPDTT 溶液を 2 枚組のガラス板に滴下し、溶液メニスカスを保持した (図 1)。溶液-基板界面に X 線を入射し、溶液が乾燥して薄膜化するまでの様子を微小角入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 法によって測定した。測定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、室温・大気雰囲気下で行った。

【結果と考察】 基板面外方向の X 線散乱パターンを図 2 に示す。溶媒の蒸発によってメニスカスが移動し、測定地点で薄膜が形成し始めると、高分子のラメラ構造に起因する X 線回折ピーク(100)が現れ、時間とともに回折強度が増加するとともにピーク位置は広角側にシフトした。回折強度は急峻に増加したのち僅かに減少し、ピーク位置は単調増加して一定値に収束した (図 3)。このような変化は、溶液乾燥時に溶媒分子を含み膨潤した凝集体が形成され、薄膜の乾燥とともに溶媒が凝集体構造外へ排出されてラメラスタック間隔が縮小したためと考えられる^[3]。小角域の散乱に基づく凝集形態解析については講演当日に発表する。

【謝辞】 本研究の一部は SPRING-8 における太田昇博士の協力 (2021A1580) 及び科学研究費補助金 (20H00391, 20H04672), JSPS 研究拠点形成事業 (A. 先端拠点形成型) の援助の下に行われた。

[1] Y. Yabuuchi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, submitted. [2] 藪内 他, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (2021). [3] A. F. Huq *et al.*, *Polymer*, **113**, 200 (2017).

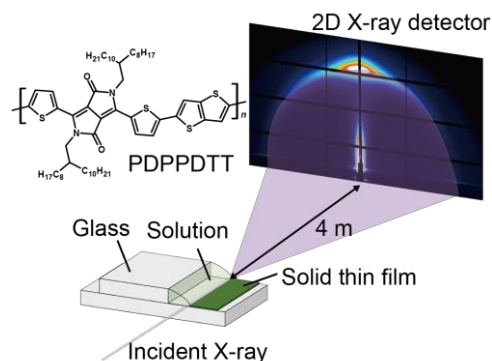


Fig. 1 Schematic illustration of edge-casting and GISAXS method.

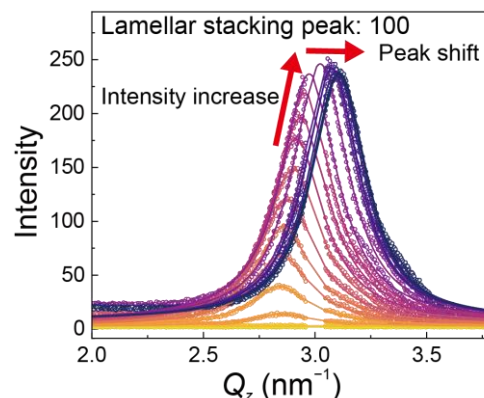


Fig. 2 X-ray scattering patterns in the out-of-plane direction.

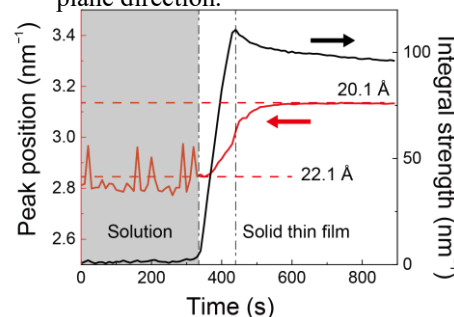


Fig. 3 Time dependences of peak position (red) and integral strength (black).