

$\pi$  共役セグメント含有ハード-ソフト-ハード型トリブロック共重合体薄膜に関する、引張時における相分離構造と結晶構造解析  
**Stretch-induced Morphological Change of Hard-soft-hard Type Triblock Copolymer Containing Conjugated Segment on Thin Film State.**

東原 知哉<sup>a</sup>, 宮根 聡<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 落合 優登<sup>a</sup>, 山下 豪<sup>a</sup>, 出口 慶拓<sup>a</sup>, 寺山 幸佑<sup>a</sup>,  
 前林 範行<sup>a</sup>, 吉田 慶太<sup>a</sup>

Tomoya Higashihara<sup>a</sup>, Satoshi Miyane<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Yuto Ochiai<sup>a</sup>, Go Yamashita<sup>a</sup>,  
 Yoshihiro Deguchi<sup>a</sup>, Kosuke Terayama<sup>a</sup>, Noriyuki Maebayashi<sup>a</sup>, Keita Yoshida<sup>a</sup>

<sup>a</sup>山形大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Yamagata Univ., <sup>b</sup>JASRI

シロキサン含有ポリ(3-アルキルチオフェン)とポリ(3-ヘキシルチオフェン)からなる全共役ブロック共重合体に関して、引張状態における薄膜構造を解析した。斜入射小角散乱測定により、引張によってマイクロ相分離構造が変化することが示された。また、高分子鎖が引張によって配向し、引張と垂直方向の結晶性が向上することが確認された。

**キーワード：** 半導体高分子、マイクロ相分離、ブロック共重合体、GIXS、シロキサン、引張状態

**背景と研究目的：**

半導体高分子は、簡便な溶液プロセスを用いた素子作製が可能であるという利点を有し、それを用いた有機エレクトロニクスの開拓が進められている。近年では半導体高分子の高い曲げ耐久性を活かして、人工皮膚や生体センサーへの応用も行われている[1,2]。これらの素子は皮膚や臓器などの曲面・動的表面へ設置されるため、曲げ応力だけでなく引張応力への耐久性(伸縮性)が求められる。しかし、半導体高分子の薄膜は一般に結晶化度が高く、引張応力に対して脆弱である。例えば、レジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)薄膜においては、およそ 10% 引張から膜の破断が始まり、同時に電荷移動度が不可逆的に低下する[3]。これは P3HT の主鎖骨格が  $\pi$  共役系で構成されており、分子鎖が剛直でかつ結晶化しやすく、応力緩和しにくいからである(図 1)。したがって、半導体高分子単膜における半導体特性と伸縮性の両立は困難とされてきた。

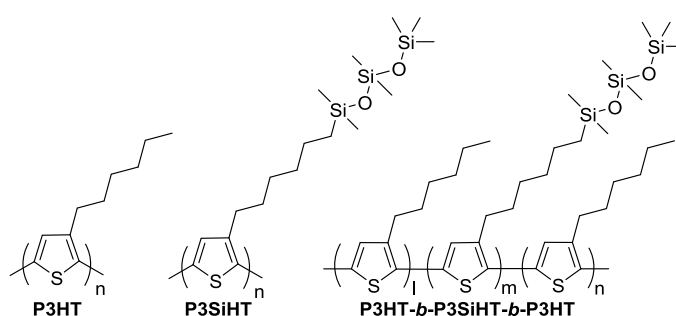


図 1. P3HT、P3SiHT、P3HT-b-P3SiHT-b-P3HT の化学構造式

これに対し我々は、P3HT の側鎖に運動性の高い官能基を導入する方法で、柔軟な半導体高分子の開発に取り組んできた。P3HT の側鎖末端にトリシロキサン基を導入した P3SiHT は室温で流動性のある粘稠液体(融点 23 °C)であり、主鎖が  $\pi$  共役系でありながら柔軟な高分子鎖として振る舞う。これと P3HT とのブロック共重合体 P3HT-b-P3SiHT-b-P3HT は、P3HT に対して同程度の正孔移動度を維持( $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )しつつ、1/100 程度の低い引張弾性率(8.4MPa)を示すことが分かっている。また、P3HT-b-P3SiHT-b-P3HT 薄膜に関して斜入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)および斜入射広角 X 線散乱測定(GIWAXS)を行い、マイクロ相分離構造と結晶構造の解析を行った[4]。そ

の結果、この薄膜は面内方向に周期性を持つマイクロ相分離構造を形成していることが明らかになった。また、P3HT とは異なる結晶構造が共存していることが確認され、P3HT 相と P3SiHT 相間での相分離が示唆された。いずれの結晶相においても、高分子鎖は  $\pi$ - $\pi$  スタッキング方向が面内方向と平行なエッジオン配向をしていることが示され、高い正孔移動度との相関が得られた。

今回の測定では、P3HT-*b*-P3SiHT-*b*-P3HT 薄膜に関して、引張状態におけるマイクロ相分離構造および結晶構造の解析を目的とした。100 % 引張した薄膜に関して GISAXS および、GIWAXS 測定を行い、無引張薄膜との比較を行った。

#### 実験：

GISAXS は BL46XU にて測定した。アンジュレータからの白色 X 線を、Si(111)を分光結晶とする 2 結晶分光器で単色化した(X 線エネルギー 10.314 keV)。2 結晶分光器からの X 線を 2 組の Rh コートされたミラーで全反射させることで高調波除去及び横集光を行った。実験ハッチに導入された X 線を 4 象限スリットで 0.1 mm × 0.1 mm 程度に整形し、その X 線強度をイオンチャンバーで計測した。試料直前にはコリメータ(内径 1 mm 程度)を設置し、寄生散乱を除去した。薄膜試料は HUBER 社多軸回折計上に設置し、X 線に対する試料配置や入射角を設定した。入射角は基板であるシリコンの全反射臨界角( $\theta_c = 0.173^\circ$ )よりわずかに低角側の  $0.15^\circ$  とした。試料周りは表面に吸着する水の影響やビーム照射による半導体の酸化を制限するため、ポリイミドドームを用いてヘリウムガス雰囲気下にした。小角領域  $0.1^\circ < 2\theta < 1^\circ$  の測定のため、試料から 2,992 mm の位置に小角散乱検出器として PILATUS 2M を設置した。カメラ長はビームライン保有のコラーゲン試料から算出した。試料と検出器の間には真空パスとダイレクトビームストッパーを設置した。露光時間は 10 s とした。

GIWAXS も BL46XU において測定を行った。入射 X 線エネルギーは 12.4 keV とし、入射角は  $0.12^\circ$  とした。試料からの散乱・回折 X 線は多軸回折装置の受光側に設置した(カメラ長 174.3 mm)PILATUS 300K で検出した。露光時間は 1 s とした。

試料にはセグメント比の異なる二種類の P3HT-*b*-P3SiHT-*b*-P3HT(P1、P2)を用いた。いずれも熊田触媒移動型重縮合法を用いて、モノマーを逐次的に添加することで合成した[5]。各ポリマーのクロロホルム溶液(4 mg/mL)をそれぞれ調整し、シリコンウエハー上にスピコートすることで薄膜試料(P1、P2)を作製した。さらに、この薄膜試料を、ポリジメチルシロキサン膜を用いて剥離した。これを 100 % 引張した状態で別のシリコンウエハーに再転写することで引張薄膜試料を作製した。GISAXS および GIWAXS 測定は、引張方向に対して X 線を平行に入射させる場合(P1//、P2//)と垂直に入射させる場合の(P1 $\perp$ 、P2 $\perp$ )両方に関して、それぞれ行った。

表 1. 各トリブロック共重合体の組成および分子量

試料	重量比(P3HT/P3SiHT/P3HT)	数平均分子量	分散度
P1	29/46/25	16,000	1.26
P2	15/70/15	29,000	1.73

#### 結果および考察：

図 2a に面内方向の一次元 GISAXS プロファイルを示した。無引張試料に関して、P1 には  $q_y = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近にブロードな散乱ピークがみられた。一方、P2 のプロファイルには明確な散乱ピークがみられなかった。これは P2 において P3HT セグメントと P3SiHT セグメントが相溶していることを示している。ここで、P3HT のようなロッド状分子を含むブロック共重合体の相分離構造形成は、Flory-Huggins 相互作用パラメータ  $\chi$  だけでなく、ロッド分子間に生じる Maier-Saupe 相互作用パラメータ  $\mu$  に依存する。すなわち、P3HT の結晶化によって相分離が促進される。P2 では柔軟な P3SiHT の重量比が高く、P3HT セグメントの結晶化を阻害した結果、相分離が発現しなかったと考えられた。

引張後の薄膜では、P1 の場合、P1//、P1 $\perp$ いずれにおいても明確な散乱ピークは確認できなかった。引張応力によって高分子鎖の配向に変化が生じ、よって相分離構造が乱れたと考えられた。一方 P2 では、P2 $\perp$ における  $q_y = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近に散乱ピークの肩がみられ、相分離構造が誘起された。したがって、P3HT-*b*-P3SiHT-*b*-P3HT はセグメント比あるいは分子量に依存して、引張応力によるマイクロ相分離構造が誘起されることが示唆された。

続いて、GIWAXS 測定を行った。P1、P2 のいずれも、高分子鎖が基板に対してエッジオン配向した直方晶に帰属される散乱パターンを示した。図 2b に面内方向の一次元 GIWAXS プロファイルを示す。無引張の P1 において、P3HT の(100)反射に由来する散乱ピーク( $q_y = 3.7 \text{ nm}^{-1}$ )が見られている。これは P3HT 孤立ドメインの存在を示しており、GISAXS の結果とも一致していた。また、100 % 引張試料に関しては、P1//と P1⊥、P2//と P2⊥それぞれの間で散乱強度差がみられ、異方性が確認された。すなわち、P1//、P2//において、P3HT あるいは P3SiHT の(100)反射および(010)反射に帰属される強い散乱ピークが確認された一方で、P1⊥、P2⊥においては無引張試料と同程度か、より弱い散乱ピークが確認された。これは、P3HT および P3SiHT の高分子鎖が引張によって配向し、引張方向と垂直な方向の結晶性が向上したことを示唆している。

以上より、引張応力の印可により高分子鎖が配向することが示された。また、この配向によりマイクロ相分離構造が誘起される可能性もあり、今後は分子量とセグメント比による影響を明らかにする予定である。

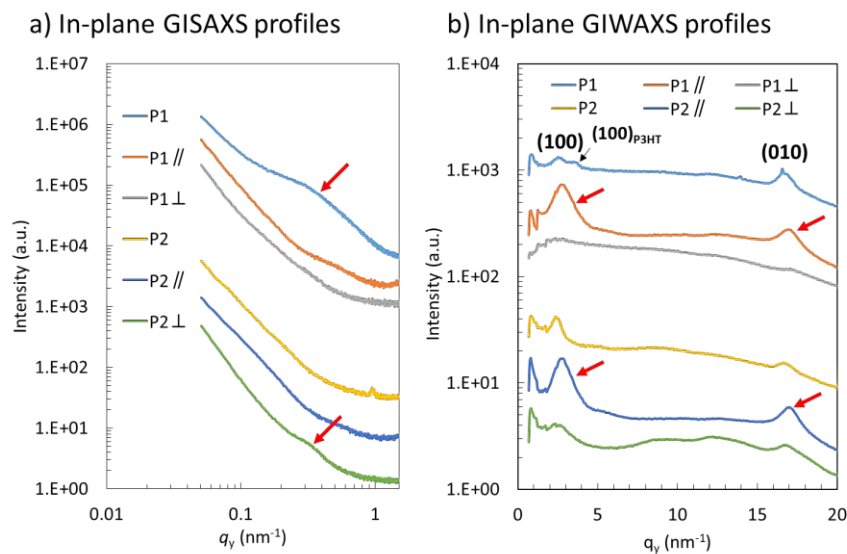


図 2. P1、P2 薄膜に関する(a)面内方向の GISAXS プロファイル、(b)面内方向の GIWAXS プロファイル。P1、P2: 無引張試料、P1//、P2//: 引張 (100%) 方向に対して X 線を平行に入射させた時のプロファイル、P1⊥、P2⊥: 引張 (100%) 方向に対して X 線を垂直に入射させた時のプロファイル。

#### 参考文献：

- [1] H. Chou, et al. *Nat. Commun.* **6**, 8011 (2015).
- [2] T. Sekitani, et al. *Adv. Mater.* **9**, 1015 (2010).
- [3] D.J. Lipomi, et al. *Adv. Mater.* **23**, 1771 (2011).
- [4] 東原知哉 他、平成 27 年度 産業利用課題実施報告書(2015B), 2015B1633.
- [5] S. Miyane, H. Mori and T. Higashihara *Macrosyst. Technol.* **22**, 3 (2015).