

ポリチオフェンフィルムにおける周期的ナノ構造の創成

○吾妻恒栄¹・田中雄貴¹・菊地良平²・早川晃鏡^{1,3}

¹東工大理工 ²大岡山分析支援センター ³JST さきがけ

[要旨]

π -共役系ポリチオフェンの周期的ナノ構造の形成を目的に、両親媒性ブロック共重合体の自己組織化構造を鋳型に用いるテンプレート法により薄膜を作製した。ポリチオフェンの側鎖に親水性トリエチレングリコール基を導入することにより、両親媒性ブロック共重合体の親水性のポリマーブロック成分と選択的に親和させると共に、疎水性ポリマーブロック成分とのマイクロ相分離によりナノ構造の形成に成功した。少量のレゾール前駆体を架橋剤として用い、周期的ナノ構造を有する有機溶媒に難溶なフィルムを得た。

[1. 緒言]

π 電子共役系高分子を代表するポリチオフェン及びその誘導体は有機エレクトロニクスデバイスのキーマテリアルとして注目を集めている¹⁾。有機デバイスの高性能化はキャリア移動の効率、p型/n型有機半導体界面における界面積、および界面形態と密接に関係していると考えられており、薄膜におけるポリチオフェン誘導体のナノ構造制御が重要な課題となっている。一方、ポリチオフェンは一酸化窒素を検出するガスセンサーとしての利用も期待されている。ガスセンサーは気体の吸着表面積が広いほど、より精密に気体の濃度を計測できることが知れており、多孔質なポリチオフェンの構造形成やその制御が求められている。しかしながら、一般的に重縮合によって得られるポリチオフェンは触媒移動型連鎖縮合重合法を除いて²⁾、精密な一次構造制御は難しく、マイクロ相分離構造の形成が期待されるブロック共重合体の合成も容易ではない。すなわち、ポリチオフェンの一次構造制御に基づいた高次構造制御は未だ達成されておらず、任意性の高いナノ構造の創出には至っていない。

最近 Liu らは、全芳香族縮合系高分子の高次構造制御を目的に、オレフィン系ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を鋳型に用いたポリイミドの高周期性ナノ構造体の形成に成功した^{3,4)}。この鋳型法は、これまで高次構造制御が困難であった物質と両親媒性ブロック共重合体を混ぜ合わせることにより、マイクロ相分離構造に由来する周期的なナノ構造を形成させることができる。複雑な合成や工程を一切必要としない簡便な方法であることが特徴である。

本研究では、この手法をポリチオフェンに適用し、多様な周期的ナノ構造の創出を図り、得られる構造の詳細な解析を小角X線散乱(SAXS)や透過型電子顕微鏡観察(TEM)により行うことを目的とした。

[2. 実験]

I 周期的ナノ構造を有するポリチオフェンフィルムの創成

鋳型材料となる両親媒性オレフィン系ブロック共重合体として、ポリイソプレン-*b*-ポリメタクリル酸 (PI-*b*-PMA) ($M_n=18000$ 、PI/PMA = 5/5 wt)、またはポリイソプレン-*b*-ポリ(2-ビニルピリジン) (PI-*b*-P2VP) ($M_n=90000$ 、PI/P2VP=5/5 wt) を用いた。ポリチオフェンは親水性の PMA または P2VP への高い親和性を期待し、チオフェン環の 3 位のトリエチレングリコール基を導入した P3TEGT を取り上げ、以下の方法に従い合成した ($M_n=6000$ 、PDI= 1.7) ⁵⁾ (Figure 1)。

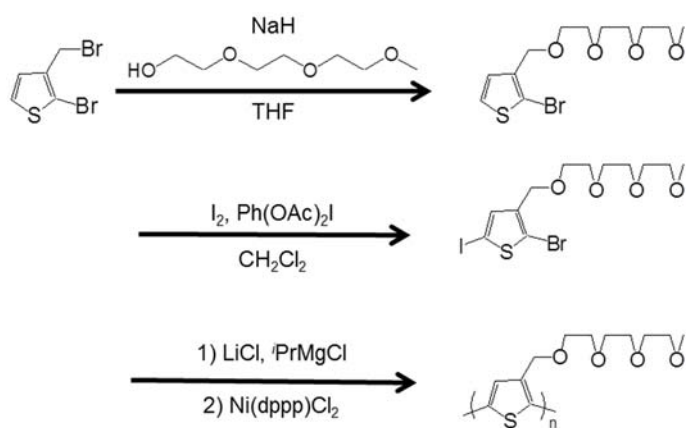


Figure 1. Synthetic route of P3TEGT.

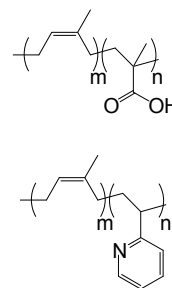


Figure 2. Chemical structures PI-*b*-PMA and PI-*b*-P2VP.

膜の作製は、PI-*b*-PMA と P3TEGT を 5/5 wt、3/7 wt、2/8 wt の割合でテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、キャスト後、溶媒をゆっくりと揮発させることにより行った。PI-*b*-P2VP を用いた膜は、P3TEGT との混合比を 3/7 wt とした THF 溶液を調製し、同様の方法で成膜することにより得た。膜中の周期構造の形成と形態構造解析は、SAXS、および TEM を用いて行った。TEM 観察を明確に行うために、四酸化オスミウムで染色した膜を調製した。一方、赤外吸収スペクトルより、P3TEGT とジブロック共重合体間の相互作用に関する知見を得た。

II レゾール樹脂を用いた硬化型ポリチオフェンフィルムの作製

周期的ナノ構造の固定化と有機溶媒に難溶、不溶なフィルムを得ることを目的に、架橋剤にレゾール前駆体を用いた硬化フィルムの作製を行った。P3TEGT、PI-*b*-PMA、レゾール前駆体を 5/4/1 wt の混合比で THF に溶解し、溶媒をゆっくり揮発させた後、100 °C にて加熱しレゾール前駆体の架橋を行うことでフィルム得た。定性的な溶解性試験は、得られた膜 5 mg を 5 ml の各種有機溶媒中に投入し、フィルムの形状を観察することにより行った。PI-*b*-PMA/P3TEGT (5/5 wt) のフィルムと PI-*b*-PMA/P3TEGT/Resol (5/4/1 wt) のフィルムを評価した。(○：フィルムの形が崩れ、溶け出す。△：フィルムが膨張する。×：膨張もせず溶解もしない。)

[3. 結果と考察]

I 本鋳型法で周期的ナノ構造を創成するには、ブロック共重合体とポリチオフェン間での親水の相互作用とマイクロ相分離構造の形成が鍵となる。P3TEGT と PI-*b*-PMA の分子間相互作用について調べるために、得られた膜の IR スペクトルの解析を行った。その結果、 1723 cm^{-1} にポリチオフェンのトリエチレングリコール基と PMA の水素結合形成に基づく特性吸収ピークが見られた。膜内部のナノ構造について知見を得るために、TEM 観察を行ったところ、高周期で六方充填されたシリンダー構造の形成が明らかとなった (Figure 4)。PI がシリンダー内部に存在しており、膜の母体は P3TEGT/PMA であることがわかった。P3TEGT に対し、PI-*b*-PMA の混合割合が高い場合により周期性の高い構造が形成される傾向であることがわかった。これは、SAXS

プロファイルにて多数の高次ピークが見られることから支持されており、混合比が 5/5 wt の膜にて明瞭なピークが見られた (Figure 3)。周期長は 10/0、5/5、3/7、2/8 wt に対し、それぞれ 26.8、29.0、24.6、21.4 nm であった。PI-*b*-PMA 単体では、ラメラ構造が形成されるのに対し、P3TEGT との混合系ではシリンダー構造が形成したことから、PI-*b*-PMA と P3TEGT が相溶し、マイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。

P3TEGT と PI-*b*-P2VP から調整して得られた膜の SAXS プロファイルでは、周期構造の形成が示唆される散乱ピークは見られなかった。TEM 観察では、秩序性の低いナノ構造の形成が見受けられた (Figure 4)。以上のことからブロック共重合体とポリチオフェンの分子間にて水素結合が形成されることが、マイクロ相分離構造の形成とそれに基づく、秩序性の高い周期的ナノ構造の形成に重要な役割を果たすことがわかった。

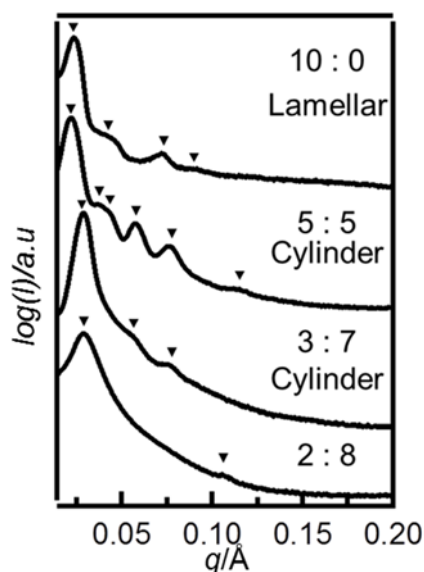


Figure 3. SAXS profiles for PI-*b*-PMA/P3TEGT (10/0 wt), (5/5 wt), (3/7 wt) and (2/8 wt) bulk samples.

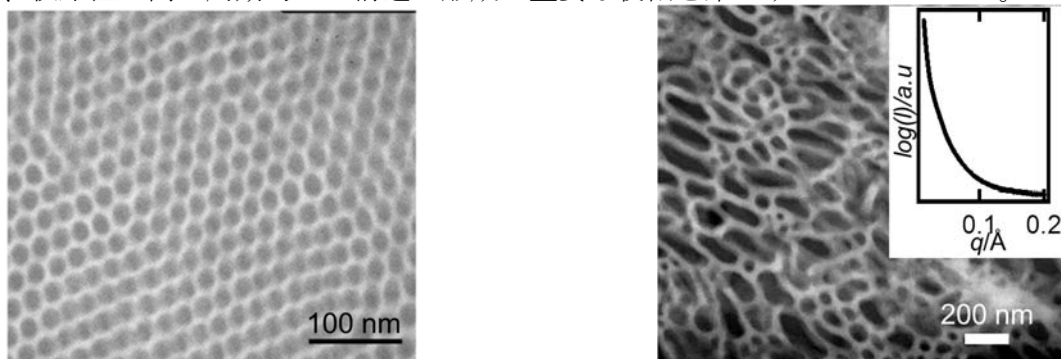


Figure 4. TEM image of PI-*b*-PMA/P3TEGT (5/5 wt) film satined with OsO₄ (left). TEM image and SAXS profile of PI-*b*-P2VP/P3TEGT (7/3 wt) film stained with OsO₄ (right).

II 得られたフィルムの構造固定化と難溶、不溶化を目的に、架橋剤にレゾール前駆体を用いたポリチオフェンフィルムの硬化を試みた。TEM 観察では、直線状のナノ構造体の形成が見受けられ、SAXS プロファイルの散乱ピークからは六方充填されたシリンダー構造の形成が示唆された(Figure 5)。レゾール前駆体の添加は、架橋だけでなく、その添加量を調節することにより構造形態も制御することが可能であった。また興味深いことに、得られた膜のナノ構造は広範囲で長距離に渡り同一方向で直線状に配向していることがわかった。レゾール前駆体で硬化を行った膜の溶解性試験を行ったところ、有機溶媒に難溶なフィルムが得られた (Table 1)。

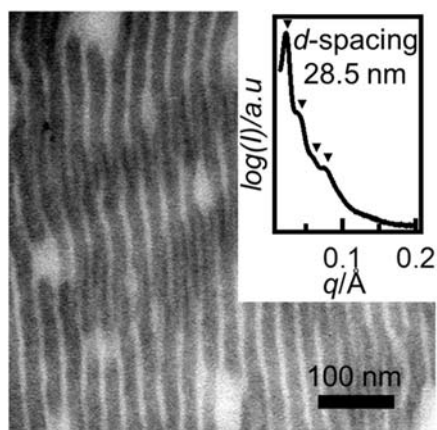


Figure 5. TEM image and SAXS profile of PI-*b*-PMA/P3TEGT/Resol (5/4/1 wt) film stained with OsO₄.

Table 1. Solubility of polythiophene films.

Solvent	PI- <i>b</i> -PMA/ P3TEGT	PI- <i>b</i> -PMA/ P3TEGT/Resol
Methanol	○	×
CHCl ₃	○	△
THF	○	△
H ₂ O	○	×
Hexane	×	×

[4. 結論]

本研究では、オレフィン系ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を鋳型に用いてπ共役系ポリチオフェンフィルム中に周期的なナノ構造の創成を行った。親水性基を有するポリチオフェンが両親媒性高分子であるPI-*b*-PMAと水素結合形成を介して混合することにより、マイクロ相分離構造が形成されることがわかった。得られた膜には、シリンダー構造が六方充填された周期的で明確なナノ構造が形成されていることがわかった。長距離秩序性の高いナノ構造を創成するためには、ブロック共重合体とポリチオフェンの間に働く分子間相互作用とそれに基づく明確なマイクロ相分離構造の形成がカギを握ることが明らかとなった。また、レゾール前駆体を少量添加することにより、周期的なナノ構造の固定化と有機溶媒に難溶、不溶なフィルムを得ることに成功した。

謝辞：本研究はJST さきがけ「分子技術と新機能創出」の支援を受けて実施した。

[5. 参考文献]

[1] M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 137 (2005). [2] T. Yokozawa, et al., *Chem. Rev.*, **109(11)**, 5595 (2009). [3] Y. Liu, et al., *Polym. Chem.*, **5**, 6452 (2014). [4] T. Hayakawa, *Polym. Preprint, Japan*, 63(2), 3861 (2014). [5] T. Higashihara, et al., *Polymer*, **52**, 3687 (2011).