

S25005

X 線吸収端近傍微細構造分光法によるポリマー材料の VUV 照射表面改質に関する研究

NEXAFS Study of VUV-Induced Surface Modification in Polymer Materials

有本 太郎^{a,b}, 塩谷サユ^a, 滝沢 優^c,
Taro Arimoto^a, Sayu Shioya^a, Masaru Takizawa^c,

^aウシオ電機株式会社, ^b大阪大学大学院工学研究科, ^c立命館大学 SR センター

^aUSHIO Inc., ^bGraduate School of Engineering, Osaka University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

E-mail: tr.arimoto@ushio.co.jp

P3HT 薄膜の配向制御を目的として、VUV 処理および偏光 VUV 処理が分子配向に与える影響を NEXAFS により評価した。未処理試料は強い edge-on 配向を示したが、500 mJ cm⁻²の偏光 VUV 処理により配向は大きく乱れ、ほぼ等方的となった。一方、非偏光 VUV では配向は部分的に保持された。これらの結果は、偏光 VUV が特定方向の π^* 軌道を選択的に破壊することで配向を効果的に乱すことを示す。今後は照射量を低減し、破壊を抑えつつ偏光による配向制御が可能か検討する。

The molecular orientation of P3HT thin films was investigated using NEXAFS to evaluate the effects of VUV and polarized-VUV irradiation. The untreated film exhibited a strong edge-on orientation, whereas polarized VUV irradiation at 500 mJ cm⁻² significantly disrupted the ordering, resulting in an almost isotropic structure. In contrast, non-polarized VUV irradiation partially preserved the original orientation. These results indicate that polarized VUV selectively damages π^* orbitals aligned with the electric field, effectively disturbing the molecular orientation. Future work will explore reduced irradiation doses to suppress structural damage and assess the feasibility of orientation control using polarized VUV.

Keywords: P3HT, Polarized VUV, Molecular orientation, NEXAFS

背景と研究目的

有機半導体材料である poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は、分子配向が電荷輸送特性や光学応答に大きく影響することから、薄膜中の配向制御が重要な研究課題となっている。特に、edge-on/face-on 配向の比率はデバイス性能を左右するため、成膜条件や後処理による配向制御手法が数多く検討されてきた[1]。一方、真空紫外光 (VUV) は高い光化学反応性を持ち、表面改質や構造変化を誘起できることから、分子配向制御への応用が期待されている[2]。しかし、VUV照射がP3HTの結晶性や配向に与える影響、さらに偏光VUVによる選択的な構造変化の可能性については十分に理解されていない。本研究では、P3HT薄膜に対してVUV処理および偏光VUV処理を施し、NEXAFS測定により分子配向への影響を評価した。得られた結果を基に、偏光VUVが特定方向の π^* 軌道を選択的に破壊し配向を乱すメカニズムを明らかにするとともに、今後は照射量を低減することで破壊を抑えつつ偏光を利用した配向制御が可能か検討することを目的とする。

実験

P3HT配向膜試料 (Fig.1参照) は先行文献[3]を参考に下記の手順で作製した。

- (1) クロロベンゼンにP3HTを9.0 mg/mLとなるように溶解し、0.81 wt%溶液を調整した。
- (2) 30×30 mmのガラス基板を準備した。
- (3) 基板をアルコール洗浄、加熱、UVオゾン処理により洗浄した。
- (4) 調製した溶液を基板上にスピスコートし (3000 rpm), 膜厚約30 nmを得た。
- (5) 373 Kで10分間乾燥した。
- (6) 2×10^{-2} Pa下で558 Kまで加熱した。
- (7) 1°C/minで冷却し、10°Cごとに3分間保持した。
- (8) 120°Cに達した後、10°C/minで室温まで冷却した。

C K吸収端XANES測定は立命館大学SRセンター BL-8 SORISにて実施した。測定は全電子収量 (TEY) および部分電子収量 (PEY) モードで行った。

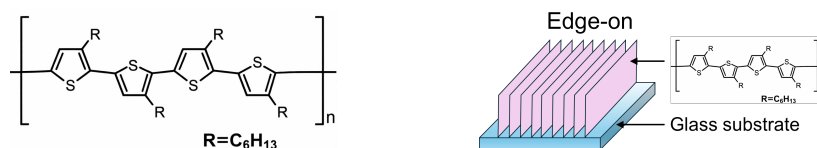


Fig.1. P3HTの分子構造 (左) とEdge-on配向 (右)

結果、および、考察

P3HT 薄膜に対して非偏光 VUV 処理および偏光 VUV 処理を施し、NEXAFS 測定により分子配向の変化を評価した。C K 吸収端 XANES 測定の PEY スペクトルを Fig.2-3 に示す。未処理試料では、C1s $\rightarrow \pi^*$ 遷移ピークの角度依存性が大きく、配向度 S は -0.63 を示した。この値は、チオフェン環の π 面が基板に対して強いedge-on 配向をとっていることを示している。なお、配向度 S は、NEXAFSの角度依存吸収強度 $I(\theta)$ を $\cos^2 \theta$ に基づくモデル式へフィッティングすることで求めた[4]。 500 mJ cm^{-2} の偏光 VUV 処理を施した試料では、 S 値は -0.08 まで大きく減少し、ほぼ等方的な配向状態へと変化した。これは、偏光 VUV の電場ベクトルと平行な向きの π^* 軌道が選択的に強く吸収し、光化学的な結合切断が特定方向に集中した結果、面内の秩序が優先的に破壊されたためと考えられる。また、偏光 VUV 処理後の試料を 90° 回転させて測定しても S 値に差が見られなかったことから、面内方位角のランダム化がほぼ完全に進行していることが示唆される。

一方、非偏光 VUV 処理では S 値は -0.16 となり、偏光 VUV に比べて配向の乱れは小さかった。非偏光では電場方向が全方位に平均化されるため、特定方向の π^* 軌道のみが選択的に破壊されることはなく、分子配向の崩壊が相対的に緩やかに進行したと考えられる。これらの結果は、偏光 VUV が分子配向に対してより強い選択的破壊効果を持つことを示しており、照射条件によっては配向制御の手段として利用できる可能性を示唆する。しかし、本研究で用いた 500 mJ cm^{-2} という照射量では、偏光 VUV の選択性よりも光化学的破壊が支配的となり、結果として配向がほぼ失われた。今後は照射量を低減し、結晶性やラメラ構造を保持したまま偏光によるわずかな再配向効果を引き出せる条件を探索する必要がある。特に、照射量、照射時間、偏光方向などのパラメータを最適化することで、破壊と配向制御のバランスをとることが期待される。

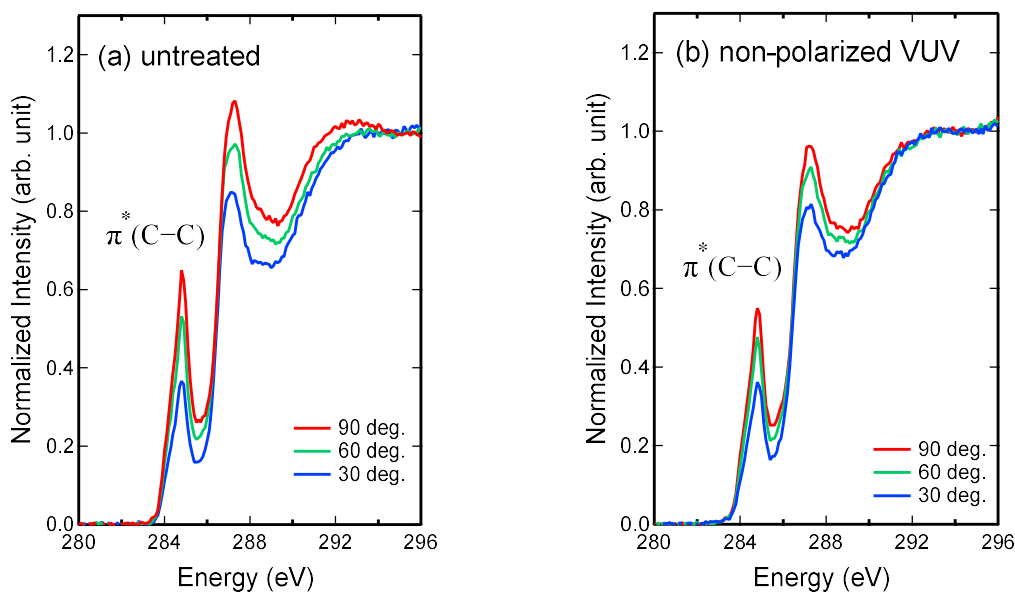


Fig.2. Angle-dependent C K-edge NEXAFS (PEY) spectra of P3HT thin films. Spectra for (a) the untreated sample, (b) non-polarized VUV-treated sample.

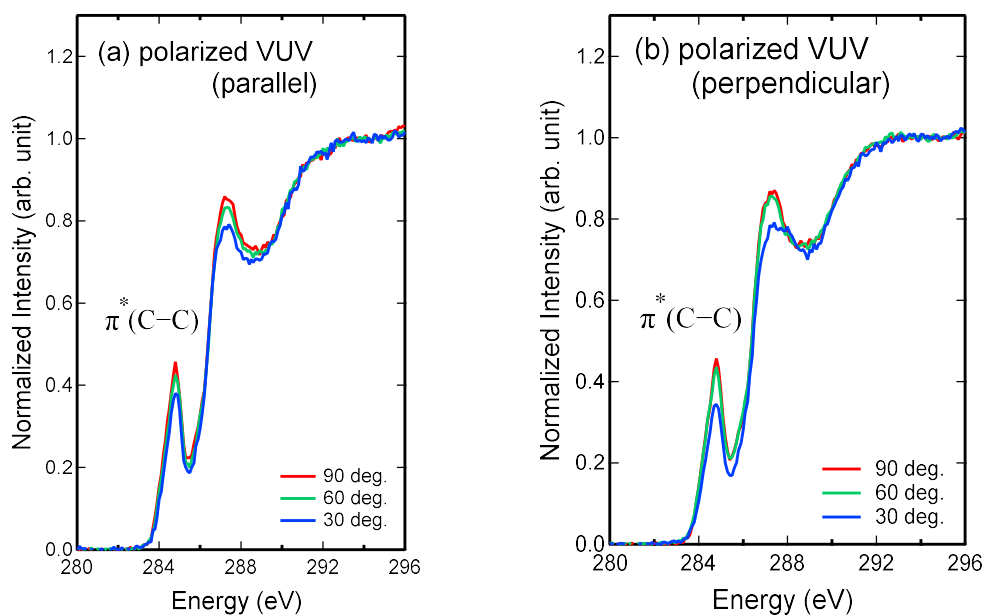


Fig. 3. Angle-dependent C K-edge NEXAFS (PEY) spectra of P3HT thin films. (a) Spectrum of the polarized VUV-treated sample measured with the sample oriented parallel to the electric field. (b) Spectrum of the same sample measured after rotating the sample by 90°, corresponding to the perpendicular orientation.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、P3HT 配向膜試料は株式会社奥本研究所に依頼してご支援をいただきました。また、C K 吸収端 NEXAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-8 SORIS のビームラインを利用して実施しました。装置運用および測定にご協力いただいた関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] X. Sun, *Langmuir* **30**, 25 (2014) 7585–7592.
<https://doi.org/10.1021/la501542h>
- [2] T. Arimoto, *Journal of the Adhesion Society of Japan: Adhesion*, **55**, 1 (2019) 331–337.
<https://doi.org/10.11618/adhesion.61.331>
- [3] O. Dolynchuk et al., *Macromolecules*, **57**, 21 (2024) 10399–10409.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c01819>
- [4] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1992) 276–291.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は学会や論文にて成果公開予定である。