

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410135

研究課題名(和文) スピンコート成膜プロセスにおける有機高分子薄膜の活性界面形成キネティクス

研究課題名(英文) Crystallization and Interface-formation Kinetics of Organic Polymers in Spin-coating Film-Forming Processes

研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, SONO)

京都工芸繊維大学・繊維学系・教授

研究者番号：40304745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、スピンコート法による薄膜成膜プロセスにおける高分子の結晶化挙動と界面形成キネティクスを検討可能な実験法を大型放射光施設SPring-8の高輝度X線を利用して構築することを目的として実施した。試料としては有機高分子系太陽電池材料と成分解性・生体適合性を有するポリエステルを用いた。その結果、次の事が明らかになった：基板回転速度が高くなると高分子の核生成速度が高くなった。高分子の結晶化速度は、基板回転速度と溶液の初期濃度に依存して変化した。高分子の分子量が高くなると、結晶化速度は低下した。結晶化が始まる以前に、基板表面に垂直な方向で一定波長の濃度ゆらぎが発生することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, an experimental method has been established by utilizing a grazing-incidence X-ray scattering system in the largest synchrotron radiation facility, SPring-8 in order to investigate crystallization and interface-formation kinetics for organic polymers on Si substrates in spin-coating film-forming processes. Samples used in this study were blends of a poly(3-alkylthiophene) and a fullerene derivative as well as biodegradable and biocompatible polyesters. It was experimentally found that (1) the nucleation rate of polymers increased with increasing the rotational rate of the substrate. (2) The crystallization rate of polymers changed depending on the rotational rate of the substrate and the initial concentration of polymer solutions. (3) Crystallization rate of polymers decreased with increasing the Mw. (4) Concentration fluctuation may generate in the perpendicular direction to the substrate surface before nucleation.

研究分野：複合化学・高分子化学

キーワード：スピンコート成膜法 有機高分子薄膜 放射光微小角入射X線散乱 結晶化キネティクス 結晶化速度
結晶の配向性

1. 研究開始当初の背景

有機高分子薄膜は電子デバイス材料、電池材料、医用材料等として様々な産業分野で活用されている。例えば、高分子系有機薄膜太陽電池用材料としては、正電荷（正孔）を運ぶフラレン誘導体（非結晶性 [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM)等)のブレンド薄膜が開発されている。この薄膜の成膜過程で導電性ポリマーは結晶化し、両成分が相分離したバルクヘテロ接合型相分離構造が形成される。熱力学的に安定な相分離構造を構築するために、成膜後の薄膜に対して熱処理が施されている。しかしながら、高光電変換効率化を実現するためには、ブレンド成分の化学構造の最適化のみならず成膜条件の最適化が有効である。医用薄膜材料では、生体適合性と生体内分解性を有する高分子（ポリ乳酸やポリカプロラクトン等）のナノシートが外科手術で用いる癒着防止シートや組織接着シートとして開発されている。生体と接触するシートの表面物性・機能性はその表面構造と密接な関係にあるため、成膜過程で形成する階層構造を制御する必要がある。このような有機高分子薄膜の研究開発では、成膜法としてスピコート法が用いられることが多い。スピコート法は、溶液を基板の上に滴下後基板表面を水平に保った状態で高速回転させる成膜法で、表面が平滑で膜厚が数 μm 以下の均一な薄膜が調製出来ることが特徴である。低沸点の溶媒で調製した結晶性高分子溶液を用いた場合、成膜に要する時間は数十秒で、この間に溶媒は蒸発、溶質の高分子は結晶化して固体膜となる。高分子薄膜の物性・機能性を左右する階層構造は成膜条件に依存することは報告されているが、成膜過程で階層構造がどのように形成されるのかはナノスケールで明らかにされていない。

一方、ダイレクト X 線を試料表面すれすれに入射する微小角入射 X 線散乱(GIXS)法は、薄膜・表面の構造・物性をナノスケールで評価可能な手法として旧くから知られていたが、近年、ブロック共重合体のミクロ相分離構造の評価や金属ナノ粒子の結晶成長挙動を追跡が可能なツールとして計測技術が世界の放射光施設で急速に発展した。著者らは、大型放射光施設 SPring-8(国研)理化学研究所、兵庫県佐用郡)の高輝度 X 線を利用して、高分子薄膜材料に特化した GIXS 計測システムを構築した。本計

測システムを利用することにより、これまで技術的に困難で未検討であったスピコート成膜過程における高分子の結晶化挙動を分子レベルで追跡することが可能である。

2. 研究の目的

本研究は、スピコート法による薄膜成膜プロセスにおける高分子の結晶化挙動、相分離挙動、表面・界面トポグラフィ変化を追跡可能な実験法を放射光の高輝度 X 線を利用して構築し、高分子薄膜の構造形成キネティクスに与える“膜厚”、“溶液濃度”および“遠心力”の影響を分子レベルで解明、可視化することを目的とする。本研究の成果は、高分子材料の薄膜成膜プロセス技術の研究開発に有用な知見となる。

3. 研究の方法

試料としては、導電性ポリマー(P3HT, Sigma-Aldrich):フラレン誘導体(PCBM)ブレンド、ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL) (Polymer Source社製, $M_w = 129 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.4$), $M_w = 39 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.3$), $M_w = 16.8 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.2$))を用いた。溶媒としては、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等を用いた。基板としては、厚み2.0 mmで直径10.0 mmのシリコンウエハー（最表面:(100))を純水、エタノール、アセトンで洗浄して用いた。

X 線散乱実験は、SPring-8の理化学研究所専用ビームライン BL45XU(構造生物学 I)のアンジュレータ光源と小角散乱光学系を利用して実施した。著者らがこれまでに構築した微小角入射 X 線散乱(Grazing-Incidence X-ray Scattering: GIXS)測定システムに送液ポンプ、小型スピコーターそして観察用カメラを組み、実験ハッチに設置した。実験ハッチの外から遠隔操作により、高分子溶液を基板（表面は自然酸化膜）上に滴下後、基板を高速回転させた。回転ステージの回転軸はダイレクト X 線の光軸に垂直でシリコンウエハー表面の中心を通る。スピコート成膜過程における高分子の結晶化挙動は、時間分解 GIXS 測定で追跡した。ダイレクト X 線波長は0.1 nmであった。試料の全反射臨界角より若干大きい入射角($\alpha_i = 0.11$ deg.)で、ダイレクト X 線を試料表面に照射した。この α_i では、ダイレクト X 線は溶液もしくは膜内部に侵入し、基板表面で全反射する。ダイレクト X 線の露光時間は500 ms/pattern およびインターバルは1 s/pattern の条件でシャッターを同期させて時間分解測定を行な

った。検出器としては、PILATUS 3×2M (Dectris, Ltd.) および Flat Panel 検出器 (Hamamatsu Photonics K. K.) を用いた。データ解析にはフリーライセンスの ImageJ と Fit2D (ESRF), 市販の Kaleida Graph, PeakFit および Matlab 等を用いた。測定した 2 次元散乱パターンについて、検出器のダークノイズを除去した後、方位角 (ϕ) 方向で強度の平均化処理を行い、散乱ベクトル q ($q = 2\pi/d$, d : 面間隔) に対してプロットした。得られた散乱強度プロファイルについて、バックグランド補正を行い、高分子結晶由来のブラッグ反射と溶液散乱もしくは非晶からの散乱 (ハロー) に分離した。に基づき結晶化誘導期、結晶化速度、結晶化度、溶液散乱強度の基板回転時間依存性を評価した。また、任意のブラッグ反射の強度を q 方向で平均化処理後 ϕ に対してプロットした。回折強度の方位角プロットのピークの半価半幅から結晶 (微結晶) の配向性を評価した。 美小角入射小角 X 線散乱 (GISAXS) パターンから長周期構造を評価した。 基板回転速度と溶液の初期濃度が、 および に与える影響について検討を行った。

4. 研究成果

本研究の成果として以下のことが実験的に明らかになった。 基板回転速度が 1000rpm から 4000rpm に高くなると、結晶化が始まるまでの時間 (結晶化誘導期) は短くなった。換言すると、基板の回転による遠心力が増大すると溶液中の高分子鎖の核生成速度が高くなった。 高分子の結晶化速度は、基板回転速度と溶液の初期濃度に依存して変化した。溶液中の高分子鎖のからみあいの程度が結晶核の成長速度に影響を与えることが示唆された。 高分子の分子量が高くなると、結晶化速度は低下した。このことから、溶液中の高分子鎖のからみあいの程度が高いと結晶化速度が低下すると考えられる。 基板回転速度が高くなると、長周期構造が形成されるまでの時間 (誘導期) が短くなった。また、結晶化が始まる以前に、基板表面に垂直な方向のみに一定波長の濃度ゆらぎが発生することが示唆された。 ラメラの配向性は高速回転ほど高く、分子鎖折りたたみ面が基板表面に平行もしくは垂直な Flat-on 型配向もしくは Edge-on 型配向を有する傾向があることが判った。

本研究の成果は、薄膜太陽電池材料や医用薄膜材料等として用いられる有機高分子

系薄膜材料の成膜技術の高度化と薄膜の階層構造制御に有用な知見である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

佐々木 園「基板上的高分子薄膜で生成するラメラの選択的配向性」日本接着学会誌、52(3)、77-82 (2016)。

[学会発表](計 21 件)

辻 裕貴・波多 良亮・干場 次朗・引間 孝明・増永 啓康・高田 昌樹・田代 孝二・○佐々木 園「スピコート過程におけるポリ 3 - アルキルチオフェン: フラーレン誘導体ブレンドの薄膜構造形成挙動の検討」第 63 回高分子年次大会 (2014 年 05 月 28 日 ~ 2014 年 05 月 30 日、名古屋国際会議場)。

辻 裕貴・波多 良亮・引間 孝明・増永 啓康・高田 昌樹・田代 孝二・○佐々木園「スピコート過程におけるポリ 3 - アルキルチオフェン: フラーレン誘導体ブレンドの結晶化挙動に対する側鎖の影響」平成 26 年度繊維学会年次大会 (2014 年 06 月 11 日 ~ 2014 年 06 月 12 日、タワーホール船橋)。

○Hiroki Tsuji, Jiro Hoshiya, Ryosuke Hata, Shinichi Sakurai, Takaaki Hikima, Hiroyasu, Masunaga, Masaki Takata, Kohji Tashiro and Sono Sasaki, "Influence of alkyl side chains upon crystallization rate of blends of poly(3-alkylthiophene) and fullerene derivatives in spin-coating processes", International Symposium on Fiber Science and Technology (ISF2014), (2014 年 09 月 28 日 ~ 2014 年 10 月 01 日, Tokyo Big Site).

Sono SASAKI, "Crystallization Behaviors of Linear Polymers in Spin-coating Processes Traced by GISAXS Measurements", the 23rd International Union of Crystallography (IUCr2014), (2014 年 08 月 04 日 ~ 2014 年 08 月 12 日, Montreal, Quebec, Canada).

○辻 裕貴・波多 良亮・干場 次朗・引間 孝明・増永 啓康・高田 昌樹・田代 孝二・佐々木園、「スピコート過程におけるポリ (3 - アルキルチオフェン) : フラーレン誘導体ブレンド の結晶化挙動に対する表面自由エネルギーと側鎖の影響」第 63 回高分子討論会 (2014 年 09 月 24 日 ~ 2014 年 09 月 26 日、長崎大学)。

辻 裕貴・波多 良亮・干場 次朗・引間 孝明・増永 啓康・高田 昌樹・田代 孝二・○佐々木 園、「スピコート成膜過程におけるポリ(3-アルキルチオフェン): フラーレン

誘導体ブレンドの結晶化挙動に対する表面張力と側鎖の影響」、第28回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2015年01月10日～2015年01月12日、立命館大学草津キャンパス)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 佐々木園*, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹、「スピコート成膜過程における直鎖状ポリエステル薄膜結晶化挙動の追跡」、2015年度日本ゴム協会年会(2015年05月21日～2015年05月22日、京都工芸繊維大学)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動」、第63回高分子年次大会(2015年05月27日～2015年05月29日、札幌コンベンションセンター)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「放射光の高輝度X線を利用したスピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動の追跡」、第61回高分子研究発表会、(2015年07月17日～2015年07月17日、兵庫県民会館)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリエステルの結晶化挙動の追跡～基板回転速度と溶液濃度の影響～」、第61回高分子討論会(2015年09月15日～2015年09月17日、東北大学)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動」、第1回材料WEEK(材料シンポジウムワークショップ)(2015年10月13日～2015年10月15日、京都テルサ)。

宮元駿, 辻裕貴, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「放射光の高輝度X線を利用したスピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動の追跡」、平成27年度繊維学会秋季研究発表会(2015年10月22日～2015年10月23日、京都工芸繊維大学)。

宮元駿, Md. Amran Hossain, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動の追跡」第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2016年01月09日～2016年01月11日、東京大学柏キャンパス)。

Sono SASAKI*, Shun MIYAMOTO, Jinkyu PARK, Ryosuke HATA, Mami GODA, Amran Md. HOSSAIN, Shinichi SAKURAI,

Hiroyasu MASUNAGA, Takaaki HIKIMA, Masaki TAKATA, ”Development of GISWAXS Experimental Methods Using Synchrotron Radiation for Kinetic Study on Crystallization of Polymers in Spin-coating Film-forming Processes“, The 14th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2016) (招待講演)

(2016年12月04日～2016年12月07日、Hanoi, Vietnam)。

Jinkyu Park, Shun MIYAMOTO, Mami GODA, Hossain, Md. Amran, Shinichi SAKURAI, Hiroyasu MASUNAGA, Takaaki HIKIMA, Masaki TAKATA, Sono SASAKI*, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone) in spin-coating film-forming Processes”, Polymer Science and Engineering (PSE) 50 in Japan (2016年12月12日、Kitakyushu)。

Sono SASAKI*, Shun MIYAMOTO, Jinkyu PARK, Md. Amran HOSSAIN, Mami GODA, Shinichi SAKURAI, Hiroyasu MASUNAGA, Takaaki HIKIMA, Masaki TAKATA, “Crystallization kinetics of linear polyesters in spin-coating film-forming processes”, 11th International Polymer Conference (IPC2016) (2016年12月13日～2016年12月16日、Fukuoka)。

Park Jinkyu, 宮元駿, 合田真美, Hossain, Md. Amran, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明、「スピコート成膜におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動に対する分子量の影響」、第65回高分子討論会(2016年09月14日～2016年09月16日、神奈川大学)。

宮元駿, 合田真美, Hossain Md. Amran, Park Jinkyu, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動の追跡～結晶化速度と微結晶の配向性～」第65回高分子年次大会(2016年05月25日～2016年05月27日、神戸国際会議場)。

宮元駿, 合田真美, Hossain Md. Amran, Park Jinkyu, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園*、「スピコート成膜過程におけるポリカプロラクトンの結晶化挙動の追跡～結晶化速度と微結晶の配向性～」、平成28年繊維学会年次大会(2016年06月08日～2016年06月10日、タワーホール船堀)。

Shun MIYAMOTO, Park Jinkyu, Mami GODA, Hossain Md. Amran, Shinichi SAKURAI, Hiroyasu MASUNAGA, Takaaki HIKIMA, Masaki TAKATA, Sono SASAKI*, “Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone) in spin-coating film coating Processes“, 3rd International

Symposium on Advances in Sustainable
Polymers (2016年08月04日～2016年08月06
日、京都工芸繊維大学)。

Park Jinkyu, 宮元駿, 合田真美, Hossain,
Md.Amran, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明,
高田昌樹, 佐々木園*, 「GISAXS・GIWAXS
時間分解測定で追跡したスピンコート成膜
過程におけるポリカプロラクトンの結晶化
挙動」、第30回日本放射光学会年会・放射
光科学合同シンポジウム(2017年01月07日
～2017年01月09日、神戸芸術センター)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, Sono)

京都工芸繊維大学・繊維学系科・教授

研究者番号：40304745