

令和7年度 修士学位論文

ゲル化した P3HT/*p*-xylene 溶液の  
誘電挙動に対する熱履歴の影響

2026年2月

名古屋大学大学院 工学研究科 物質科学専攻  
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282422015 油野瑞貴

# 要旨

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) は、高い溶解性および加工性を有し、有機エレクトロニクス分野におけるデバイス材料として広く研究されている。P3HT は有機溶媒中で自己組織化し、ウィスカーと呼ばれる針状結晶を形成することが知られており、これらがネットワーク構造を構築することで物理ゲル（有機ゲル）を形成する。このようなゲル化プロセスを経て作製された P3HT フィルムは、溶液キャスト法により作製されたフィルムと比較して、電気特性が大きく変化することが報告されている。本研究では、P3HT/p-xylene 溶液のゲル化およびその後の熱履歴に着目し、ゲル内部構造の変化が誘電挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。P3HT/p-xylene 溶液を加熱溶解後、冷却および保持条件を制御することで温度履歴の異なるゲルを作成した。これらの試料について誘電測定を行い、周波数依存性を評価した。

# 目次

|                        |    |
|------------------------|----|
| 要旨                     | 1  |
| 第 1 章 序論               | 3  |
| 1.1 導電性高分子             | 3  |
| 1.2 導電性高分子 P3HT とそのゲル化 | 3  |
| 1.3 誘電緩和測定             | 5  |
| 1.4 伝熱                 | 6  |
| 1.5 本研究の目的             | 6  |
| 第 2 章 実験方法             | 7  |
| 2.1 試料調製               | 7  |
| 2.1.1 溶液調製             | 7  |
| 2.1.2 ゲル調製             | 8  |
| 2.2 誘電率測定              | 8  |
| 2.3 DSC 測定             | 9  |
| 第 3 章 結果               | 10 |
| 3.1 温度履歴の評価            | 10 |
| 3.2 誘電率測定              | 12 |
| 3.3 DSC 測定             | 14 |
| 第 4 章 考察               | 16 |
| 第 5 章 結論               | 19 |
| 謝辞                     | 20 |
| 参考文献                   | 21 |

# 第1章

## 序論

### 1.1 導電性高分子

ポリアセチレンに代表される導電性高分子は、主鎖にそって炭素-炭素共役二重結合を有する共役系高分子である [1]。sp<sup>2</sup> 混成軌道による炭素原子の  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合が交互に並ぶ共役構造により、 $\pi$  軌道が高分子鎖方向に広がり分子内部でのキャリアの非局在化を可能としている。未ドーピング状態の共役系高分子はパイエルス転移による結合交換構造から、絶縁体～半導体として振る舞う。ドーピングを行うことでキャリア（電子または正孔）が導入され、 $\pi$  軌道にそって非局在化することで導電性が発現する。ポリチオフェンなどの芳香族系導電性高分子は、エネルギー的に安定なベンゾノイド構造と不安定なキノイド構造が存在する。アクセプターによって電子が引き抜かれて正電荷が現れると、構造のひずみの解消のためにキノイド構造が現れる。不安定なキノイド構造はラジカルを残してベンゾノイド構造に戻り、ラジカルと正電荷が挟まれた部分をポーラロンと呼び、これは電荷を持ち電導に寄与している。[2]

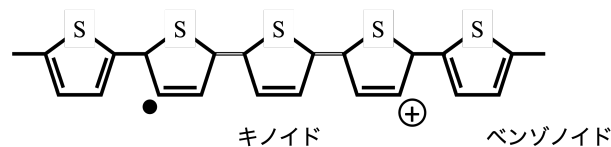


図 1.1: ポリチオフェンにおけるポーラロンの構造

導電性を持つ典型的な材料である金属と比べて、導電性高分子は融点（またはガラス転移点）が低い。[3] また固体状態での弾性率が金属より低く柔軟である。金属とは大きく異なる力学特性を活かして、帯電防止フィルム、タッチパネル、有機太陽電池など電子デバイスへの応用、有機エレクトロニクス分野での研究が広く行われている。

### 1.2 導電性高分子 P3HT とそのゲル化

導電性高分子の一種である Poly(3-hexylthiophene)（以下 P3HT）は、ポリチオフェン主鎖に柔軟なアルキル側鎖を持つことでポリチオフェンと比較して優れた溶解性もち、その高い加工性、安定性から、導電性高分子の代表として広く研究が行われている。P3HT の中でも側鎖の立体規則性が高いものはチオフェン環の  $\pi$  スタッキングにより一次的に積層した結晶ドメインを形成する [4, 5]。図 1.3a に示したこの結晶は（ナノ）ウィスカーとよばれ、それらは有機溶媒中で熱可逆性を持つ物理ゲル（有機ゲル）を形成することが知られている [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]。

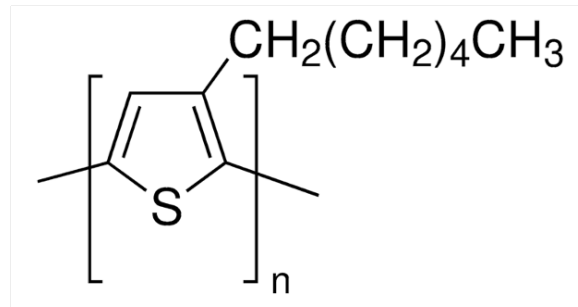


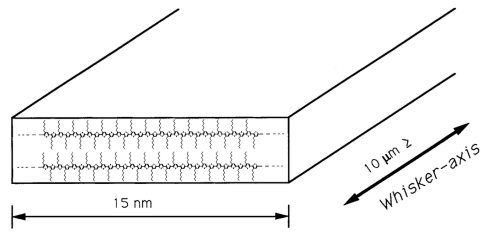
図 1.2: Poly(3-hexylthiophene) の化学構造

Malik ら [6] は、P3HT 有機ゲルを示差走査熱測定 (DSC)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM)、広角 X 線散乱 (WAXS)、紫外可視 (UV-vis) 分光などの測定を通じて調査し、P3HT/xylene ゲルが熱可逆性を持つことを確認し、ゲル中で P3HT が形成する微結晶が架橋として機能していること、ゲル化プロセスがコイルからロッドの形成、ロッドの凝集による微結晶の形成という過程を経ていると提案した。また、一度ゲル化したサンプルから溶媒を乾燥させて得られた薄膜は同様の溶液からキャストした薄膜より導電性が約 10 倍高いことを示した。

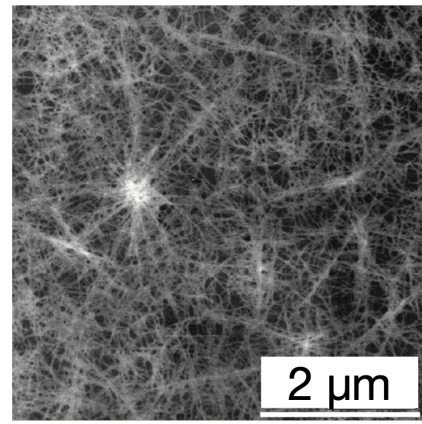
Newbloom ら [7] は、共役系高分子のゲル化を研究した。動的粘弾性測定を行い、一定の周波数で測定した貯蔵、損失弾性率の温度依存性から、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の速度で  $20^{\circ}\text{C}$  まで降温、2 時間置いて  $80^{\circ}\text{C}$  まで昇温という操作を行ったとき、P3HT/*p*-xylene 溶液が  $20\sim 30^{\circ}\text{C}$  程度で固化し、 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$  で融解すること、また、電気測定との同時測定により、導電性の変化と力学特性の変化が同時に起きていることを報告した。

しかし、Newbloom らは別の文献 [8] において、 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の速度で降温、昇温を行い弾性率と導電率の同時測定を実施し、そこでは再加熱中に導電率が上昇していることを報告しており、弾性率に寄与するウィスカーが導電率に寄与するものとは別であることを考察している。この挙動は先にあげた文献 [7] の導電率のそれと異なっており、熱履歴の違いによって P3HT ゲルの構造が異なり、電気的な特性も異なることが考えられる。

これらの先行研究にはいくつかの問題点がある。レオロジー的には単一周波数での測定ではゲル化点の同定や構造の詳細な理解が難しいことが知られている [13]。降温後に十分な時間を置かず再加熱を行っている場合、ゲル化後の構造形成が不完全である可能性がある。また、これまでの P3HT ゲルの電気的物性の測定は交流測定でも周波数が固定されており、誘電緩和などの周波数依存性を持つ物性の測定は十分に行われていない。



(a) P3HT ウィスカーの概形図 [4]



(b) P3HT ウィスカーネットワークの sTEM 像 [7]

図 1.3: P3HT のウィスカーネットワーク構造

### 1.3 誘電緩和測定

交流による電気測定では印加した電圧と流れる電流の間に位相差が生じ、物理量は複素量として表される [14]。角周波数  $\omega$  の交流電場を印加したとき、電圧と電流の関係は複素インピーダンス  $Z^*(\omega)$  を用いて次の式で表される。

$$V^*(\omega) = Z^*(\omega) I^*(\omega) \quad (1.1)$$

理想的なキャパシタからなる回路において、インピーダンスは

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (1.2)$$

で表される。ここで、 $C$  はキャパシタンスを表し、平行極板を考えたとき、極板間距離  $d$ 、極板面積  $S$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$ 、極板間物質の比誘電率  $\epsilon$  を用いて

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \quad (1.3)$$

で表される。

しかし、実際には印加された電場に対して電荷応答が追従できず、時間的な遅れが生じる。ここで複素キャパシタンス  $C^*(\omega)$  を次のように定義することで、理想的なキャパシタ以外も表現できるようになる。

$$C^*(\omega) = \frac{\epsilon_0 \epsilon^*(\omega) S}{d} \quad (1.4)$$

ここで得られる  $\epsilon^*(\omega)$  は複素誘電率と呼ばれる。複素誘電率は実部  $\epsilon'(\omega)$  と虚部  $\epsilon''(\omega)$  に分けられ、次のように表される。

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1.5)$$

実部  $\epsilon'(\omega)$  は分極の大きさ、虚部  $\epsilon''(\omega)$  は応答の遅れに伴うエネルギー散逸を表す。分極の応答が遅れる現象は誘電緩和と呼ばれ、誘電緩和は複素誘電率の周波数依存性として現れる。分極の時間変化が単一の緩和時間  $\tau$  で記述できる場合、誘電緩和は Debye 型の緩和として知られるモデルで表される。[15]

Debye 型モデルでは、複素誘電率は次の式で表される。

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (1.6)$$

ここで、 $\varepsilon_\infty$  は高周波数極限での誘電率、 $\Delta\varepsilon$  は静的誘電率  $\varepsilon_s$  と  $\varepsilon_\infty$  の差、すなわち  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  である。

実際の材料では、構造的不均一性や相互作用により、単一の緩和時間では誘電応答を記述できない場合が多い。そのため、緩和時間分布を考慮した経験的モデルとして、Cole–Cole 型 [16] や Cole–Davidson 型 [17] の誘電緩和関数が広く用いられている。

固体 P3HT については低周波領域 ( $10^2 \sim 10^3$  Hz) に誘電緩和が観測されており、緩和の温度依存性がアレニウス則に従うこと、この緩和がヘキシル側鎖の局所的な分子運動に起因すると考察されている。[18]

## 1.4 伝熱

熱は熱力学第2法則に従い、高温側から低温側へ移動する。物質中での熱の移動は伝導、対流、放射の3つの方法で起こる。固体中では主に伝導によって熱が移動する。伝導は物質中の分子や原子の振動エネルギーが隣接する分子や原子に伝わることで起こる現象であり、フーリエの法則に従う。[19]

$$\mathbf{q} = -k\nabla T \quad (1.7)$$

ここで、 $\mathbf{q}$  は単位時間あたりに単位面積を通過する熱流束、 $k$  は熱伝導率、 $\nabla T$  は温度勾配を表す。フーリエの法則とエネルギー保存の法則から熱拡散方程式が導かれる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (1.8)$$

物体表面と周囲の流体の間の熱の移動はニュートンの冷却法則に従う。

$$\mathbf{q} = h(T - T_{\text{env}}) \quad (1.9)$$

ここで、 $T_{\text{env}}$  は環境温度であり、式 1.7、1.8 と同様にエネルギー変化を考えると、 $T$  についての線形方程式が得られ、その緩和は単一の指数で表される。したがって十分長時間では時刻  $t$  における物質温度  $T(t)$  は、初期温度  $T_0$ 、時定数  $\tau$  を用いて以下の式で表される。

$$T(t) = T_{\text{env}} + (T_0 - T_{\text{env}})e^{-t/\tau} \quad (1.10)$$

熱可逆性をもつ P3HT ゲルは、温度低下によって溶液からゲルに変化する。熱可逆性ゲルの一種であるゼラチンについて、熱履歴 (温度、保持時間など) の違いで、ゲルネットワークの結合の分布、熱安定性が異なることが報告されている [20, 21]。このことから、P3HT 溶液においてもゲル調製時の冷却履歴がゲルの構造に影響を与えたと考えられ、伝熱現象による冷却履歴の違いを考慮する必要がある。

## 1.5 本研究の目的

P3HT が *p*-xylene 中で形成するネットワーク構造はその形成時の熱履歴に依存する。これは結晶性高分子固体や微結晶による物理ゲルにおいて広く見られる挙動である。マクロスケール物性は構造を反映するため、熱履歴が異なる、つまり構造の異なる P3HT ネットワークの電気的物性は熱履歴を反映して異なるものと期待される。しかし、P3HT ゲルの電気的物性の熱履歴依存性は十分には調べられておらず、その理解は限定的である。そこで、本研究では同一の試料に対して熱履歴を変化させた P3HT ゲルを調整し、その誘電緩和を調査する。誘電緩和データから、熱履歴が構造にどう影響しているのかを考察する。

## 第2章

# 実験方法

### 2.1 試料調製

#### 2.1.1 溶液調製

実験試料には regioregularP3HT(RR 90 %以上)(Sigma-Aldrich)( $M_w = 69$  kg/mol, $M_w/M_n = 2.88$  (PS 換算)) と *p*-xylene(純度 98 %)(ナカライテスク) を使用した。試料は再沈等を行わずそのまま使用した。P3HT/*p*-xylene を 30mg/mL になるように電子天秤 AUW220D(SHIMADZU) で秤量してスクリー管内で混合し、ホットスターラー RSH-6DN(AS-ONE) で 70 °Cまで加熱した。試料は 30 分ほどで溶解し、明るい赤褐色の溶液になった。図 2.1 に P3HT/*p*-xylene 混合物を加熱した状態の溶液と室温で数時間置き固化したゲルの外観を示す。ゲル化後の試料は暗褐色で不透明となり、傾けても流れなくなった。



(a) 70 °Cで加熱した状態の P3HT/*p*-xylene 溶液の外観



(b) 室温で数時間置いた P3HT/*p*-xylene ゲルの外観

図 2.1: P3HT/*p*-xylene 溶液およびゲルの外観

### 2.1.2 ゲル調製

測定に用いるゲルは、先の操作で調製した 70 °C の溶液 1 mL を 35 °C に保温した液体用誘電セル (図 2.2) にロードし、異なる温度条件で作製した。温度条件として、室温 (約 23 °C)、10 °C に設定したフリーザー内、加えて断熱材で放熱を抑制した状態でセルを静置し、ゲル化させた。断熱材は厚さ約 5mm のものをセルの上下、側面を覆うように設置し、外部環境との熱交換を抑制した。

ゲルの熱履歴について、サンプルはセルに接触しているため、セルの熱伝導率や外部環境との熱交換がサンプルの冷却速度に影響すると考えられる。本研究では、サンプル温度がセルの温度変化に律速されると仮定し、サンプル近傍のセル温度を測定することで冷却履歴を評価した。誘電測定用のゲルと同条件のセル内のサンプル温度の時間変化を追跡し、温度計測には TM-947SD (Mother Tool) (K 型熱電対) を使用した。

## 2.2 誘電率測定

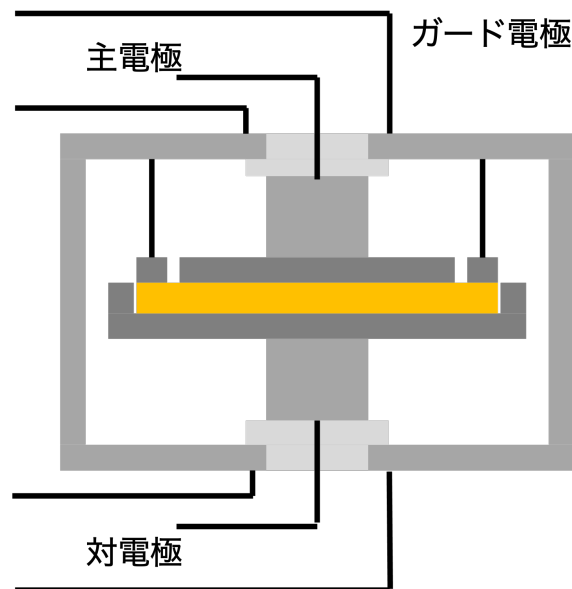


図 2.2: 液体用誘電セル概形図

誘電率測定はゲル作製に使用した自作の液体用誘電セル (図 2.2) (主電極直径 32 mm) に LCR メーター (IM3533, HIOKI) を接続して行った。印加電圧は 0.5 V、周波数は 0.1 Hz ~ 200 kHz に設定した。測定はすべてのサンプルで室温で行った。

今回の測定で得られるデータは複素電気容量の実部  $C'(\omega)$  と損失正接  $\tan \delta$  であり、1.3 章で述べた複素誘電率と次の関係で結ばれる。

$$C'(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) S}{d} \quad (2.1)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.2)$$

空のセルでは、比誘電率  $\varepsilon$  は 1 と見做せるため、空のセルでの測定で得られた  $C'(\omega)$  と真空の誘電率  $\varepsilon_0 = 8.854 \text{ pF/m}$  を用いてギャップサイズ  $d$  を算出した。

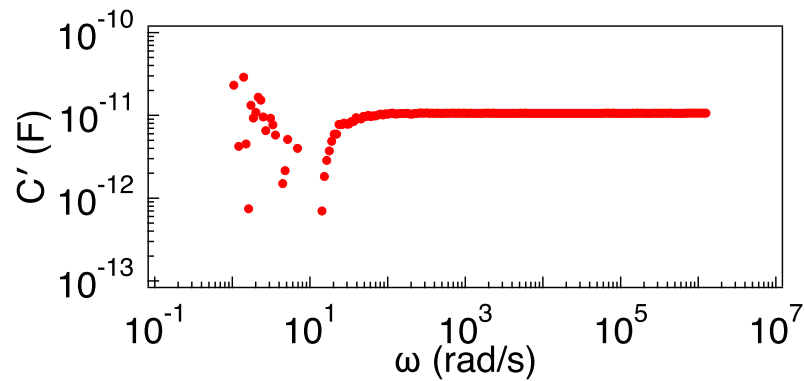


図 2.3: 空セルの電気容量

空セルでの測定結果を図 2.3 に示す。高周波で安定した値から、ギャップサイズは約 0.67mm と算出された。この値は、セルの仕様と概ね一致している。今後はこのギャップサイズを用いて誘電率を算出する。

## 2.3 DSC 測定

誘電測定後、サンプルの状態の違いを確認するため、示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行った。測定には DSC25(TA-instrument) を用いた。

測定後のサンプルを誘電測定セルから掻き取り、型に乗せ室温で約 24 時間真空乾燥を行うことで溶媒を揮発させた。得られた薄片を細かく刻んだものをサンプルパン (T-zero aluminum Pan) に 2~3 mg 詰め、DSC 炉内にサンプルパン、空気を封入したリファレンスパンをセットし測定を行った。(図 2.4)

パンをセットした後、炉内を 10 °C に安定させ、280 °C まで 10 °C/min で昇温、280 °C で 5 分保持した後、10 °C/min で 10 °C まで降温した。

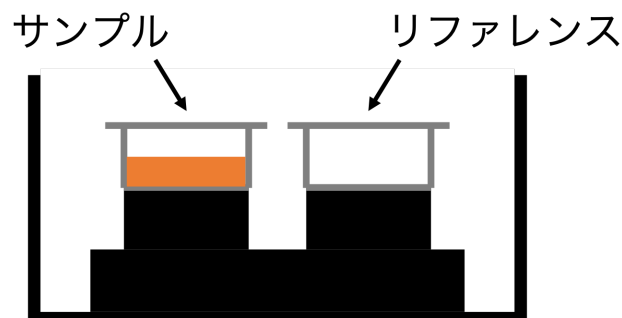


図 2.4: DSC 炉内概略図

## 第3章

# 結果

### 3.1 温度履歴の評価

図 3.1 に室温静置下でのセル内温度の時間変化を示す。セルに溶液をロードした直後を 0 秒とした。

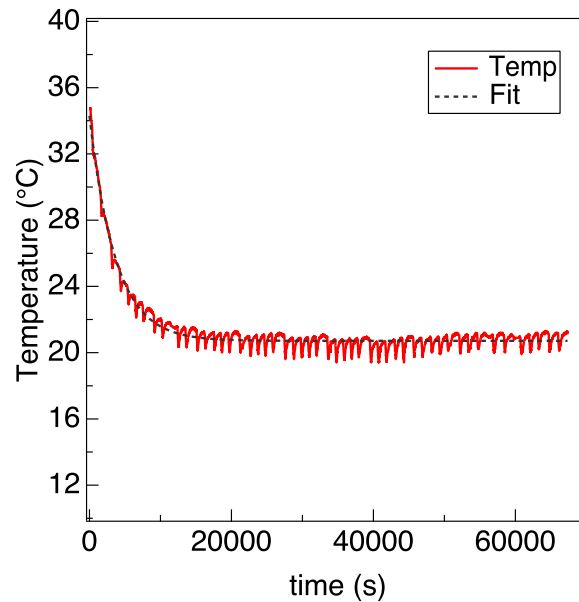


図 3.1: 室温で静置した場合のセル内温度の時間変化

赤い実線が計測した温度、黒い点線が以下に示す指数関数でフィッティングした結果である。

$$T(t) = T_{\infty} + \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.1)$$

温度は指数関数的に室温に近づく挙動を示した。フィッティングの結果、室温に静置した場合の時、フィッティングパラメータは  $\Delta T = (13.599 \pm 0.0128)$  K、 $\tau = (3649.2 \pm 5.18)$  s と求めた。

同様に異なる条件での温度変化を測定し、時定数を求めた結果を図 3.2、表 3.1 に示す。

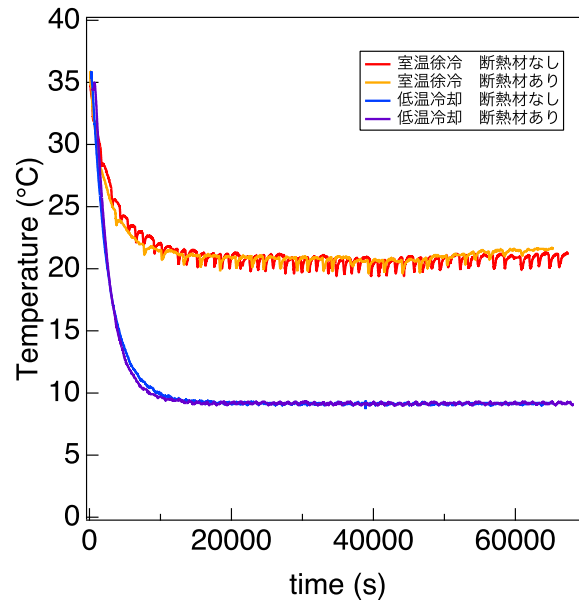


図 3.2: 異なる条件でのセル内温度の時間変化

表 3.1: セル内温度変化の時定数

| 条件         | $\Delta T(K)$       | $\tau(s)$         |
|------------|---------------------|-------------------|
| 室温徐冷：断熱材なし | $13.599 \pm 0.0128$ | $3649.2 \pm 5.18$ |
| 室温徐冷：断熱材あり | $13.968 \pm 0.016$  | $2670.2 \pm 4.33$ |
| 低温冷却：断熱材なし | $28.157 \pm 0.0078$ | $2151.5 \pm 0.76$ |
| 低温冷却：断熱材あり | $33.807 \pm 0.0141$ | $2331.6 \pm 1.26$ |

室温静置下での温度変化は環境温度を制御していなかったことから、温度低下後の室温付近ではデータにばらつきが見られた。フリーザーによる冷却は庫内の温度が制御されているため、安定した温度変化が確認できた。また、断熱材を使用した場合と使用しなかった場合で温度変化の時定数に大きな差は見られず、得られた結果から、断熱材を使用した場合では期待した放熱抑制がえられなかったことがわかる。

## 3.2 誘電率測定

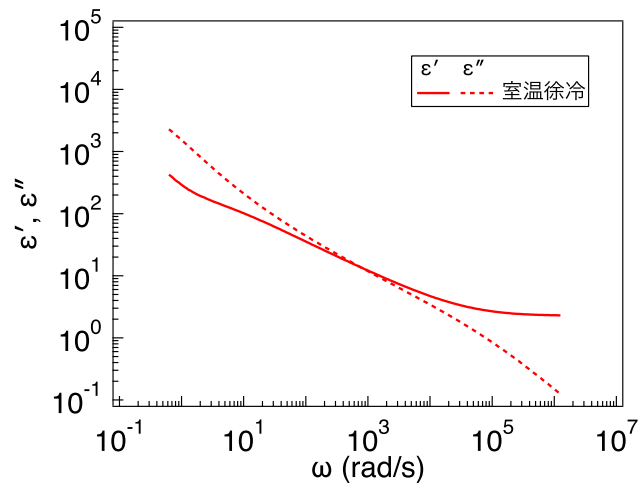


図 3.3: 室温でゲル化させたサンプルの誘電率

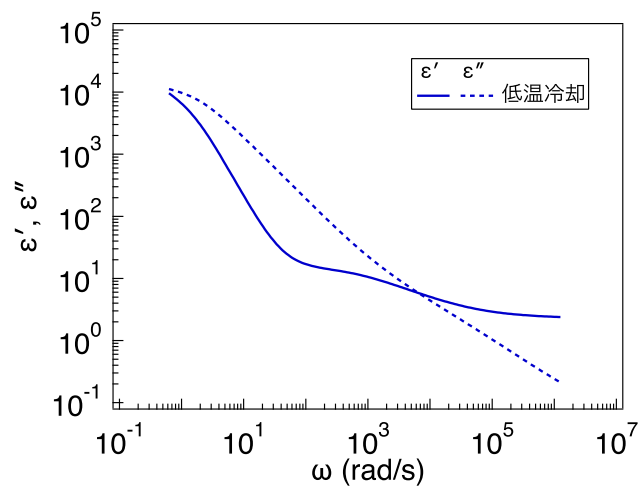


図 3.4: フリーザー内でゲル化させたサンプルの誘電率

図 3.3、図 3.4 にそれぞれ室温で徐冷、フリーザー内で急冷しゲル化させたサンプルの誘電率を示す。誘電率、誘電損失の周波数依存性をそれぞれ実線、破線で示した。低周波数域において、誘電率の増加が確認できた。低周波側には伝導モード、 $10^3$ (rad/s) に緩和が見えていると考えられる。

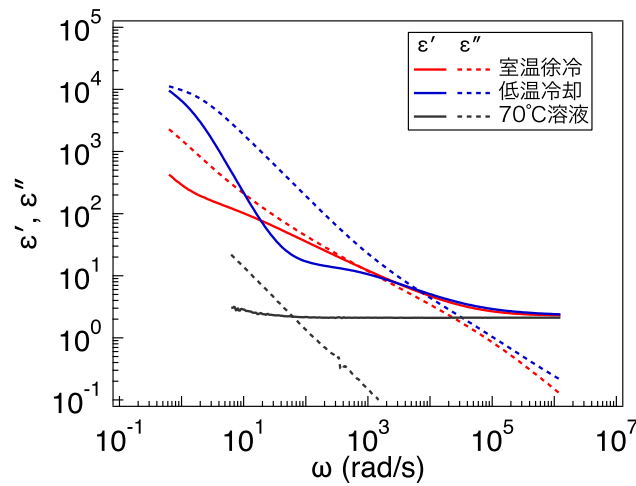


図 3.5: 図 3.3, 3.4 と 70 °C P3HT 溶液の誘電率の比較

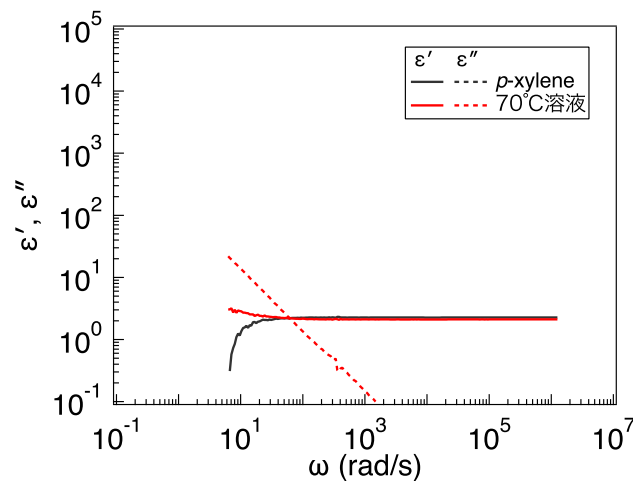


図 3.6: *p*-xylene と 70 °C P3HT 溶液の誘電率の比較

図 3.5 に得られた結果と、70 °C に加熱したゲル化前の状態の P3HT 溶液の誘電測定結果、図 3.6 には、溶媒である *p*-xylene と 70 °C 溶液の結果を示した。溶液の誘電率との比較からも、低温で作製したゲルほど誘電率が増加していることがわかる。また、高周波数域では溶液とほぼ変わらないということがわかった。また、溶液状態では溶媒の誘電率とほとんど変化がないことが確認できた。溶媒のみでは、ほぼ単純な誘電帯であることがわかる。溶液の  $10^2$  (rad/s) 付近に現れた誘電損失は熔融状態の P3HT や溶け込んだイオンなど不純物の伝導モードが見えていると考えられる。

これらの結果から、溶液状態では測定周波数域で緩和を示すような構造は形成されていないと考えられる。

## 3.3 DSC 測定

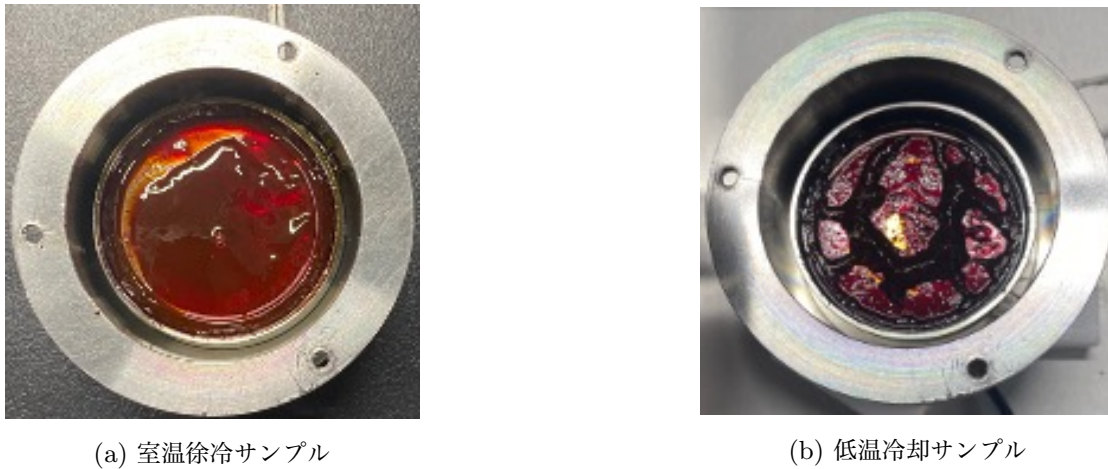


図 3.7: 誘電測定後のサンプルの外観

図 3.7 に測定後の温度履歴ごとの P3HT ゲルを示す。測定セルの蓋を持ち上げたことで形は崩れているが、温度履歴の違いによるサンプルの違いを目視で確認できた。室温徐冷サンプル 3.7a は溶液に近い赤褐色であることがわかる。低温冷却サンプル 3.7b は前者より暗褐色となっており、傾けたときの粘度が高いことを確認した。

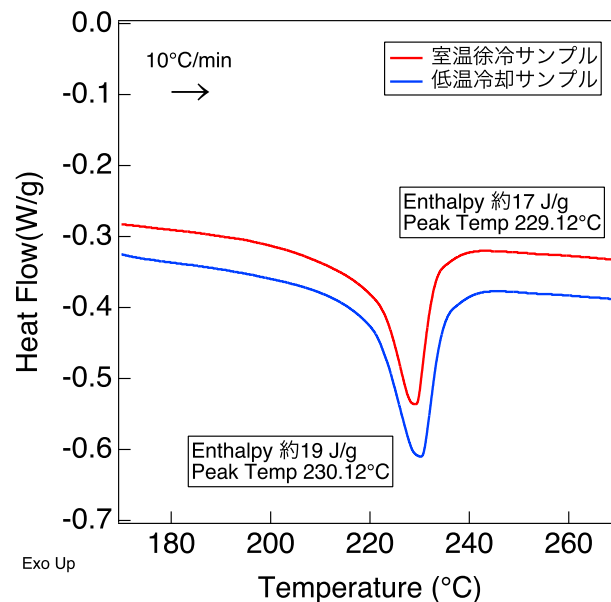


図 3.8: 温度履歴の異なるゲルを乾燥した試料の DSC 曲線

これらのサンプルを乾燥させて得た薄片の DSC 測定を行った。図 3.8 に昇温過程で得られた DSC 曲線を示す。赤い曲線は室温徐冷サンプル、青い曲線は低温冷却サンプルの結果を示し、発熱を正として、負の吸熱ピークが現れていることが確認できる。グラフ内の曲線の近くに各サンプルの融解エンタルピー、ピーク温度を表示している。Alizadehaghdam らの先行研究では P3HT 完全結晶の融解エンタル

ピーは  $75 \pm 5$  J/g であると述べられており [22]、このことから、今回のサンプルの結晶度は室温徐冷サンプルで 22.6 %、低温冷却サンプルで 25.3 % であり、各温度履歴で結晶度の違いは数%であることがわかった。

## 第4章

### 考察

実験で得られたデータを、以下に示す式 4.1 の複数のデバイ緩和によるフィッティングを行った。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + i\omega\tau_i} \quad (4.1)$$

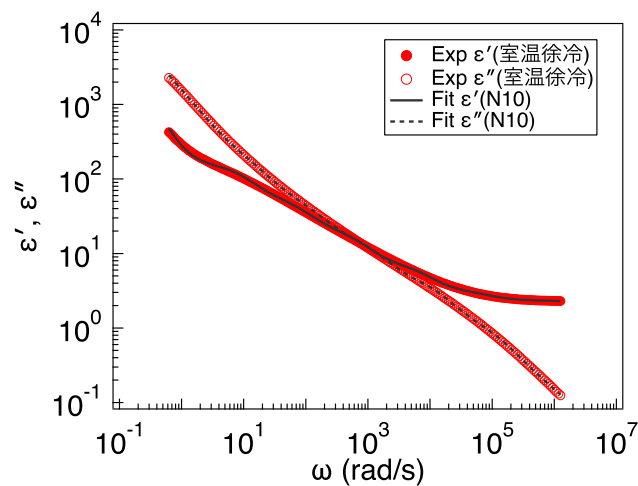


図 4.1: 室温徐冷サンプルの実験結果とデバイフィッティング (N=10)

図 4.1 に室温徐冷サンプルの誘電測定実験の結果とフィッティング曲線を示した。フィッティングには NNLS を用いた。赤のシンボルは実験結果、黒の実線、破線はフィッティング結果を示している。N 数を 50 から減少させていき、N 数が小さいもので残差が十分小さいものを検討した結果、N 数は 10 とした。N 数が少なくなるほど、複数のデバイ緩和の曲線の形が別れて現れるため、曲線に波打つような歪みが見られる。

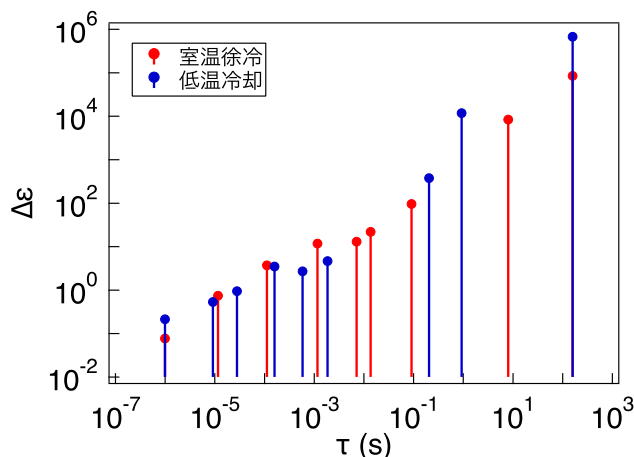


図 4.2: 温度条件の異なるサンプルの緩和時間と緩和強度

得られたフィッティングパラメータを、緩和時間を横軸、緩和強度を縦軸として図 4.2 に示す。赤のシンボルが室温徐冷サンプル、青のシンボルが低温冷却サンプルを示している。緩和時間は交流電場に追従する電気双極子もしくはキャリアの運動の時間スケール、緩和強度はその緩和時間で運動するものが生み出す分極の大きさに対応しており、その量、電荷の移動距離などを反映している。本研究の系では、P3HT 結晶に酸化や結晶欠陥などによって局在するポーラロンなどが主に電場に応答するキャリアとなり、ウィスカーおよび、そのネットワーク上を運動すると考えられる。

グラフから、最長、最短の緩和時間は室温徐冷、フリーザーでの低温冷却サンプルで共通していることがわかる。両者はグラフ中央の  $10^{-3} \sim 10$  s の緩和時間の分布に違いが見られる。この違いは、温度履歴の違いによるゲルを構成するウィスカーの結晶形態の違い、ネットワーク構造の変化が原因として考えられる。Liu ら [23] による P3HT ウィスカーの太さと結晶化時の温度の関係を調べた先行研究では低温で作製するほど、ウィスカーが太くなることが報告されている。また、Yu ら [24] の報告では P3HT と同じポリチオフェン系高分子 P3EHT の結晶化温度と結晶の核形成、成長が古典的な理論と同様であることがわかっている。温度が高いほど、ゆっくりと成長した大きな結晶が形成され、温度が低いと、核形成が顕著となり、相対的に小さい結晶が数多く生成される。



図 4.3: 低温 (左) と室温 (右) で成長したウィスカーの違いのイメージ

これらのことから、ゲル作製時の温度履歴の違いによって P3HT の結晶であるウィスカーの数と、太さ、長さに違いがあることが考えられる。これらの違いはネットワーク形成時のウィスカーどうしの接触点の増加や結晶、非晶部の不均一性に影響を与え、界面分極の違いとして誘電緩和挙動に現れる可能性がある。Park は [25]、P3HT 溶液に超音波処理を施すことで、スピニングによって得られる薄膜の誘電率が処理前後で増加したことを報告しており、これは分子凝集構造の秩序化による導電率の異なる領域間の界面分極 (Maxwell-Wagner-Sillars 型分極) の増強によるものと考察されている。また、ウィスカーのサイズは内部で運動するキャリアの移動距離に制限を与え、小さい結晶ほど緩和時間は短くなると考えら

れる。このことは図 4.2 のグラフの低温サンプルの緩和時間分布が、グラフ中央が抜けて、左右に別れるようになっていることから考察できる。

DSC 測定の結果からは、乾燥試料の結晶度にはほぼ差がないことが考えられる。これはゲル化することによって形成された結晶の総量はほとんど変わらないということを示唆している。このことから結晶サイズ等の違いが、誘電緩和挙動に影響していることが考えられる。ただし、乾燥過程を踏んでいるため、ゲル状態の結晶を直接反映していない可能性がある。

## 第5章

# 結論

本研究では P3HT の p-xylene 中での自己組織化によるゲル化に注目し、温度履歴の異なるゲルの誘電緩和測定を行い、誘電挙動の温度による変化を検証した。結果として、ゲル作製温度が低い方が低周波側の誘電率が上昇することが確認された。本研究では、電極分極と、結晶/非晶領域の導電率不均一性に起因する界面分極 (Maxwell-Wagner-Sillars 型分極) にか観測された。低周波領域の電極分極モードから見積もられる導電率は冷却温度が低い方が大きくなっていると思われる。界面分極も、低い冷却温度で強く現れている。結晶度がゲルの時も同程度と仮定すると、熱履歴は結晶サイズやネットワーク構造を変化させ、それが緩和時間分布に影響を与えた可能性が高い。

本研究内では実際の結晶形態を観察までは行えていない。ゲル化時の結晶形態の調査は、電気的特性との関係を議論する上で重要となるだろう。温度履歴についても、測定系の変更でその変温速度を制御できるはずである。同じ環境温度でも降温速度の違いで結晶の形態が異なり、室温でのゲル化でも、急冷によって低温冷却サンプルと同様の結果が確認されるということも考えられる。ゲル作製の手法も改善の余地があるだろう。

# 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方にお世話になりました。誠に感謝申し上げます。充実した環境を整えてくださり、ゼミ毎に多くの助言をくださった増渕雄一教授。自分では思い至らない鋭い視点でご指摘いただき、本論文の多くの部分にメスをいれていただいた畝山多加志准教授。学生居室において、悩みながらも相談できずにいた私を気にかけて、言葉をかけてくださった石田崇人先生、小井手祐介先生、土肥侑也先生。そして副査をご担当いただき、忙しいなかコメントをくださった飯浜賢志先生。本修士論文を書き上げることができたのは先生方のご助力あつてのことでした。重ねて感謝申し上げます。

研究室の学生の皆様のおかげで充実した研究生活を送ることができました。同期の晴枝君、永井君、福田君。博士課程の大石先輩、学生の皆さん、本当にありがとうございます。

最後に、これまでの人生を支えて下さった家族に感謝申し上げ、謝辞といたします。

## 参考文献

- [1] Alan J. Heeger. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, No. 36, pp. 8475–8491, 2001.
- [2] 高分子学会 編. 基礎高分子化学. 東京化学同人, 第 2 版, 2020.
- [3] Renxuan Xie, Youngmin Lee, Melissa P. Aplan, Nicholas J. Caggiano, Christian Müller, Ralph H. Colby, and Enrique D. Gomez. Glass Transition Temperature of Conjugated Polymers by Oscillatory Shear Rheometry. *Macromolecules*, Vol. 50, No. 13, pp. 5146–5154, 2017.
- [4] Kyo Jin Ihn, Jeff Moulton, and Paul Smith. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 31, No. 6, pp. 735–742, 1993.
- [5] Sudip Malik and Arun K. Nandi. Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s. *J Polym Sci B Polym Phys*, Vol. 40, No. 18, pp. 2073–2085, 2002.
- [6] Sudip Malik, Tushar Jana, and Arun K. Nandi. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules*, Vol. 34, No. 2, pp. 275–282, 2001.
- [7] Gregory M. Newbloom, Katie M. Weigandt, and Danilo C. Pozzo. Electrical, Mechanical, and Structural Characterization of Self-Assembly in Poly(3-hexylthiophene) Organogel Networks. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 8, pp. 3452–3462, 2012.
- [8] Gregory M. Newbloom, Katie M. Weigandt, and Danilo C. Pozzo. Structure and property development of poly(3-hexylthiophene) organogels probed with combined rheology, conductivity and small angle neutron scattering. *Soft Matter*, Vol. 8, No. 34, p. 8854, 2012.
- [9] Markus Koppe, Christoph J. Brabec, Sabrina Heiml, Alois Schausberger, Warren Duffy, Martin Heeney, and Iain McCulloch. Influence of Molecular Weight Distribution on the Gelation of P3HT and Its Impact on the Photovoltaic Performance. *Macromolecules*, Vol. 42, No. 13, pp. 4661–4666, 2009.
- [10] Chun-Yu Chen, Shu-Hua Chan, Jian-Yi Li, Kuan-Han Wu, Hsin-Lung Chen, Jean-Hong Chen, Wen-Yao Huang, and Show-An Chen. Formation and Thermally-Induced Disruption of Nanowhiskers in Poly(3-hexylthiophene)/Xylene Gel Studied by Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 17, pp. 7305–7311, 2010.
- [11] Kuei-Yu Kao, Shen-Chuan Lo, Hsin-Lung Chen, Jean-Hong Chen, and Show-An Chen. Gelation of a Solution of Poly(3-hexylthiophene) Greatly Retards Its Crystallization Rate in the Subsequently Cast Film. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 118, No. 49, pp. 14510–14518, 2014.
- [12] Yuyin Xi and Lilo D. Pozzo. Electric field directed formation of aligned conjugated polymer fibers. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 21, pp. 3894–3908, 2017.
- [13] H. Henning Winter and Francois Chambon. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking

- Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*, Vol. 30, No. 2, pp. 367–382, 1986.
- [14] 哲也花井. 不均質構造と誘電率. 吉岡書店, 第2版, 2000.
- [15] Peter J. W. (Peter Josef William) Debye. *Polar Molecules*. [New York] Dover Publications [c1929], 1929.
- [16] Kenneth S. Cole and Robert H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 9, No. 4, pp. 341–351, 1941.
- [17] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric Relaxation in Glycerine. *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, No. 10, p. 1417, 1950.
- [18] Jan Obrzut and Kirt A. Page. Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B*, Vol. 80, No. 19, p. 195211, 2009.
- [19] K. C. CHENG and T. FUJII. Heat in history Isaac Newton and Heat Transfer. *Heat Transfer Engineering*, Vol. 19, No. 4, pp. 9–21, 1998.
- [20] K. te Nijenhuis. Investigation into the ageing process in gels of gelatin/water systems by the measurement of their dynamic moduli. *Colloid & Polymer Sci*, Vol. 259, No. 10, pp. 1017–1026, 1981.
- [21] C Michon, G Cuvelier, P Relkin, and B Launay. Influence of thermal history on the stability of gelatin gels. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 20, No. 4, pp. 259–264, 1997.
- [22] Mina Alizadehaghdam, Barbara Heck, Silvia Siegenführ, Farhang Abbasi, and Günter Reiter. Thermodynamic Features of Perfectly Crystalline Poly(3-hexylthiophene) Revealed through Studies of Imperfect Crystals. *Macromolecules*, Vol. 52, No. 6, pp. 2487–2494, 2019.
- [23] Jianhua Liu, Mohammad Arif, Jianhua Zou, Saiful I. Khondaker, and Lei Zhai. Controlling Poly(3-hexylthiophene) Crystal Dimension: Nanowhiskers and Nanoribbons. *Macromolecules*, Vol. 42, No. 24, pp. 9390–9393, 2009.
- [24] Liyang Yu, Emily Davidson, Anirudh Sharma, Mats R. Andersson, Rachel Segalman, and Christian Müller. Isothermal Crystallization Kinetics and Time–Temperature–Transformation of the Conjugated Polymer: Poly(3-(2-ethyl)hexylthiophene). *Chem. Mater.*, Vol. 29, No. 13, pp. 5654–5662, 2017.
- [25] Byoung-Nam Park. Tuning Dielectric Constant of P3HT by Ultrasound-Induced Aggregation. *Korean Journal of Metals and Materials*, Vol. 62, No. 4, pp. 292–298, 2024.

P3HT/*p*-xylene 溶液のゲル化温度近傍のレオロジー

(<sup>1</sup>名大院工,<sup>2</sup>名大高等研究院,<sup>3</sup>山形大院有機)○油野瑞貴<sup>1</sup>,石田崇人<sup>2</sup>,土肥侑也<sup>3</sup>,畝山多加志<sup>1</sup>,増渕雄一<sup>1</sup>

Rheology of P3HT/*p*-xylene Solutions at Gelation Temperature.

M. Aburano<sup>1</sup>, T. Ishida<sup>2</sup>, Y. Doi<sup>3</sup>, T. Uneyama<sup>1</sup> and Y. Masubuchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering and <sup>2</sup>Institute for Advanced Research, Nagoya University

<sup>3</sup> Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

## ABSTRACT

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) forms thermos-reversible gel in organic solvents. In this work, we investigated the gelation behavior of a P3HT/*p*-xylene solution by utilizing the Winter-Chambon analysis. We measured the storage and loss moduli of the solution during the heating and cooling processes with some different frequencies, and attempted to determine the sol-gel transition temperatures. The transition temperature during the heating point was successfully estimated from the rheological data, and was consistent with the melting point by the DSC measurement.

## 1. 緒言

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)はその溶解性、加工性から、太陽電池や薄膜トランジスタなどへの応用を期待され、有機エレクトロニクス分野で広く研究されている[1]。P3HTは有機溶媒中で自己組織化してウイスキー状の結晶を作り、それらが溶媒を巻き込んで熱可逆性をもつ物理ゲルを形成する[2]。このゲルについては多くの先行研究があり、構造、力学物性、導電特性など様々な研究が行われている[3, 4]。しかし、レオロジーの視点からのゲル化挙動の詳しい調査は行われていない。

レオロジー的には Winter, Chambon[5]の方法でゲル化を判断するのが適切である。すなわち、ゲル化点において貯蔵弾性率  $G'$ 、損失弾性率  $G''$  が広い周波数範囲で同一の冪的挙動を示す:

$$G'(\omega) \propto G''(\omega) \propto \omega^n.$$

このとき、損失正接  $\tan \delta = G''/G'$  は周波数によらない定数となる。従って、温度や時間を変化させた際の  $\tan \delta$  の変化を複数の周波数で測定することで、その交点からゲル化点(ゾル-ゲル転移点)を決定できる。

本研究では P3HT/*p*-xylene 溶液の温度変化過程に対して Winter-Chambon の方法を用いてゾル-ゲル転移点の決定を試みる。

## 2. 実験方法

試料には P3HT(Sigma-Aldrich)( $M_w = 50k \sim 100k$ )と、溶媒として *p*-xylene(98%)(ナカライテスク)を使用した。試料を 30 gm/mL になるよう瓶内で混合し、ホットスターラー(AS-ONE)で 70°C に加熱、攪拌を行った。

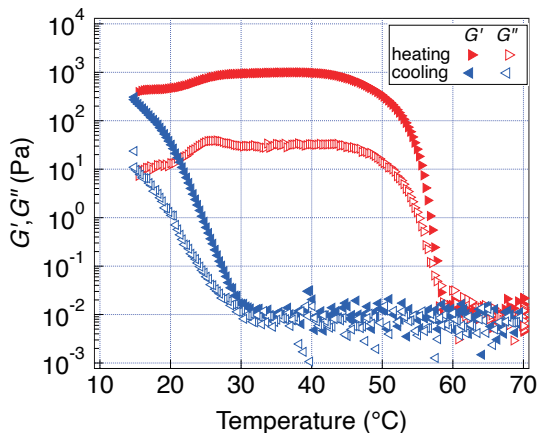
レオロジー測定は DHR-2(TA-instruments)を使用し、パラレルプレート治具(直径 40 mm)を用いた。ギャップサイズは 400  $\mu\text{m}$  とした。温度制御には Peltier プレートを用いた。実験中は溶媒の揮発を防ぐためにソルベントトラップを使用して *p*-xylene 蒸気で満たし、さらに治具にセットしたサンプル側面に市販のフッ素オイル CH141(Az 社)を用いて試料側面を保護した。

実験は、ホットスターラーで加熱された状態の P3HT/*p*-xylene 溶液サンプルを 15°C に保温された治具にセットして、サンプルのトリミング、オイルによる側面の保護、ソルベントトラップのセットを完了した後に行った。15°C で 5 分置いた後、70°C まで 2°C/min の速度で加熱し始めると同時に測定を開始した。昇温が完了した後、70°C で 10 分置き、再び 15°C まで 2°C/min の速度で冷却し、その間の弾性率の変化を測定した。測定には 1,3,10,30 rad/s の周波数を用いた。

## 3. 結果

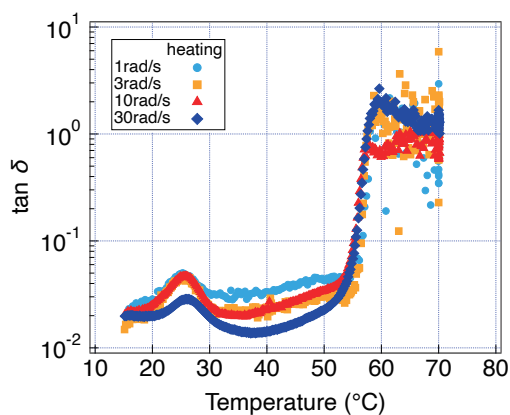
Fig.1 に 1 rad/s での P3HT/*p*-xylene 溶液の昇温・降温過程の  $G'$ ,  $G''$  の温度依存性の一例を示す。昇温過程と降温過程の  $G'$ ,  $G''$  は重なっておらず、ヒステリシスがあることがわかる。昇温過程では 50~60°C で、降温過程では 15~30°C で弾性率の急激な変化が見られる。なお、昇温過程にて

25℃付近で見られる  $G''$  のピークと  $G'$  の増加は測定開始時点で成長しきっていない結晶の成長が昇温中に生じているためと考えられる。



**Fig.1** Temperature dependence of storage and loss moduli of 30 mg/mL P3HT/*p*-xylene solution. The heating or cooling rate is 2 °C/min, and the frequency is  $\omega = 1 \text{ rad/s}$ .

Winter-Chambon 解析を行うため、昇温過程での  $\tan \delta$  をさまざまな周波数に対して求めた結果を Fig.2 に示す。



**Fig.2** Loss tangent  $\tan \delta$  of the P3HT/*p*-xylene solution during the heating process, with different angular frequencies.

低温領域においては  $\tan \delta$  の値は低めだが、昇温とともに少しずつ増加し、50~60 °C の温度領域で大きく増加していることがわかる。さらに、周波数の異なる 4 本の曲線はおおよそ同一の温度で交わっているように見える。Fig. 2 から 4 本の曲線の交点を見積もるとおよそ 57 °C となり、これが P3HT/*p*-xylene 溶液のゲル-ゾル転移温度にすると解釈できる。

同様の解析を降温過程に対しても試みたが、降温過程においては周波数の異なる  $\tan \delta$  の曲線はばらつきが大きく明確に 1 点で交わる様子は確認できなかった。

#### 4. 考察

昇温過程から求めた転移温度 57 °C は先行研究で報告されている DSC 測定で求められた融点の値に近い[3]。この系ではゲル化は微結晶の形成によって生じることを考えると、Winter-Chambon 解析を用いて妥当な形でゲルからゾルへの転移点を決定できたものと考えられる。

その一方で、降温過程においては異なる周波数の  $\tan \delta$  のデータにばらつきが大きく、Winter-Chambon 解析でゲル化点をうまく決定することができなかった。この系では例えば結晶化誘導時間等の効果で結晶化やパーコレーション挙動が安定せず、同じ温度履歴で測定を行ってもゲル化点の本質的に分布を持っている可能性が考えられる。

また、降温時に *p*-xylene 融点付近の 15 °C 付近まで冷却してもなお  $G', G''$  の変化が続いていること、昇温時に 25 °C 付近で  $G''$  にピークが見られたことから、低温での構造形成がゆっくりと長時間かけて進行している可能性が考えられる。低温領域における結晶化やレオロジー挙動については今後より詳細な調査が必要である。

#### 5. 結論

本研究では P3HT/*p*-xylene ゲルのレオロジー測定を行い、Winter-Chambon 解析によってゾル-ゲル転移点の決定を試みた。昇温時の転移温度を約 57 °C と見積もることができた。

#### 参考文献

- [1] Roncali, J., *Chem. Rev.*, 92, **1993**, 735-42
- [2] Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 31, **1993**, 735-42
- [3] Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K., *Macromolecules*, 34, **2001**, 275-82
- [4] Newbloom, G. M.; Weigandt, K. M.; Pozzo, D. C., *Macromolecules*, 45, **2012**, 3452-62
- [5] Winter, H. H.; Chambon, F., *J. Rheol.*, 30, **1986**, 367-82

# P3HT/p-xylene溶液のゲル化温度近傍のレオロジー

(<sup>1</sup>名大院工,<sup>2</sup>名大高等研究院,<sup>3</sup>山形大院有機)○油野瑞貴<sup>1</sup>, 石田崇人<sup>2</sup>, 土肥侑也<sup>3</sup>, 畝山多加志<sup>1</sup>, 増淵雄一<sup>1</sup>

## 背景

### P3HT有機ゲル<sup>1</sup>

導電性高分子Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)

- ・ 溶媒中でウィスカー(針状)構造を形成、  
溶媒を巻き込み物理ゲルを形成
- ・ 温度可逆性を持つ

### 先行研究<sup>2</sup>

P3HT/p-xylene溶液の冷却によるゲル化、加熱による融解の観察

- ・ 単一周波数のみでの粘弾性測定
- ・ 貯蔵弾性率が一定の値を下回った点(61°C)で融点を評価



ゲル化温度は厳密には決定されていない

### Winter-Chambonの基準<sup>3</sup>

ゲル化点において貯蔵、損失弾性率の  
周波数依存性が同じ冪乗挙動を示す

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \propto \omega^n$$



複数の周波数での測定で得られる  
 $\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ が一致する点をゲル化点とする

### 目的

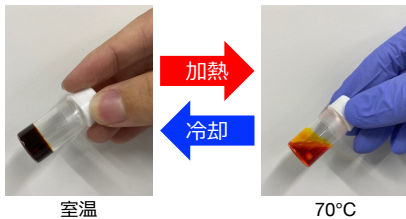
P3HT/p-xylene溶液のゲル化挙動を粘弾性  
測定から調査し、Winter-Chambonの基準  
に基づきゲル化温度を決定する。

## 実験方法

### 試料

- ・ P3HT(regioregular) (Sigma-Aldrich)
- ・ 分子量:  $M_w = 50,000 \sim 100,000$
- ・ p-xylene(98%) (ナカライテスク)

P3HT, 30 mg/mLで調製  
70°Cに加熱、攪拌



### 測定

装置: DHR-2 (TA Instruments) Pertier Parallel Plate (40 mm)

ギャップサイズ: 400 μm

ひずみ: 1%

周波数: 1, 3, 10, 30 rad/s

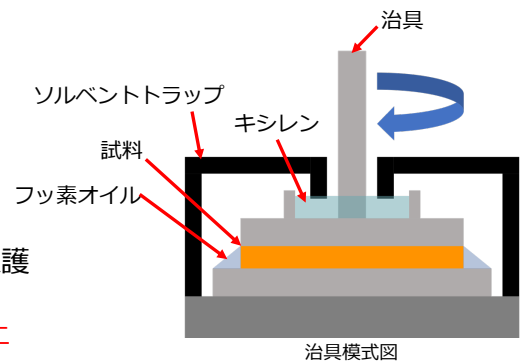
加熱、冷却速度: 2 °C/分

(15 → 70 → 15 °C)

フッ素系オイルCH141(AZ)、  
ソルベントトラップで試料を保護

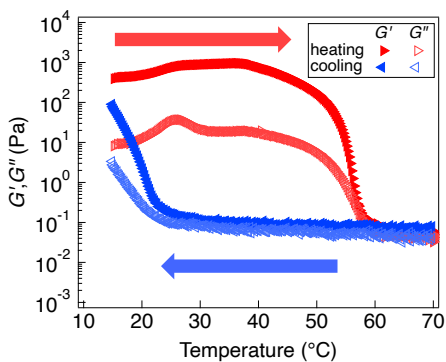


溶媒の揮発防止



## 結果・考察

### $G', G''$ の温度変化(2 °C/分, 10 rad/s)



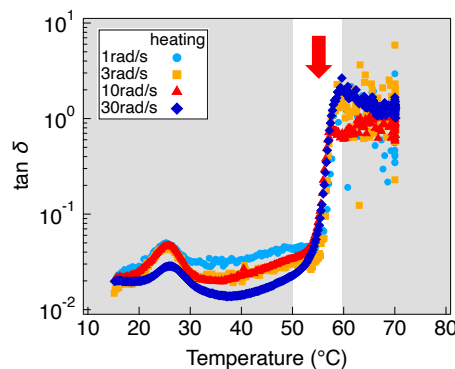
弾性率

加熱: 減少

冷却: 増加

先行研究<sup>2</sup>と同様の挙動

### $\tan \delta$ の温度変化(加熱過程)



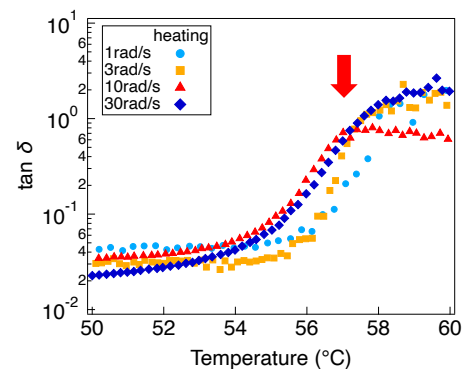
$\tan \delta$ の交点 → 57°C付近 → 先行研究<sup>2</sup>の値61°Cより低い

データの誤差が大きい

厳密に一点では交わっていない

→ より高精度な測定、  
実験系の再考が必要

### 拡大図(50~60°C)



## 結論

Winter-Chambonの基準に基づき、P3HT/p-xylene溶液のゾル-ゲル転移点の決定を試みた。  
実験から昇温時 (2°C/分) の転移温度は56~58°Cの範囲にあると分かった。

[1] S. Malik, T. Jana, A. K. Nandi., *Macromolecules*, 34, 2, 2001

[2] G. M. Newbloom, K. M. Weigandt, D. C. Pozzo., *Macromolecules*, 45, 2012

[3] H. H. Winter, F. Chambon, *J. Rheology*, 30, 367, 1986

## 講演題目：P3HT/*p*-xylene ゲル乾燥フィルムの導電特性に与える残留溶媒分率の影響

(名大院工<sup>1</sup>・名大高等研究院<sup>2</sup>) ○油野瑞貴<sup>1</sup>・小井手祐介<sup>1</sup>・石田崇人<sup>2</sup>・畝山多加志<sup>1</sup>・増淵雄一<sup>1</sup>

### 1. 緒言

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene)は有機溶媒中でウィスカー状に結晶化し、ネットワークを形成することで物理ゲルを形成することが知られており、P3HT ゲルを乾燥して得られたフィルムは溶液からキャストしたものと比較して 10 倍程度導電率が増加すると報告されている[1]。本研究では P3HT/*p*-xylene 溶液から得られたゲルを乾燥させてフィルムを作成し、乾燥時間を変えて試料に残る溶媒が導電特性へ与える影響を調査した。

### 2. 実験手法

試料には P3HT (Mw = 50,000~100,000) (Sigma-Aldrich), *p*-xylene(純度:98%) (ナカライテスク)を用いた。P3HT が 30 mg/mL になるように調製し、70 °Cで加熱、攪拌して溶液を作成した。溶液を室温で数時間静置してゲル化させた後、真空乾燥を行いフィルム化した。フィルムをさらに乾燥させ、乾燥時間による質量と導電率の変化を測定した。導電率の測定には HIOKI IM 3533-01 LCR meter を使い、dc 2.0V で測定を行った。

### 3. 結果・考察

Fig. 1 に乾燥時間に対する導電率と溶媒残量の変化を示した。フィルムの初期厚さは 3.3 μm であり、測定用に幅 5 mm、電極間距離 20 mm の試験片を切り出した。乾燥が進むと導電率が 10%以上上がったが、重量は試験片重量比で数%程度しか減少していない。溶媒蒸発がわずかでもそれに伴い導電経路が効率的に形成していると推測できる。

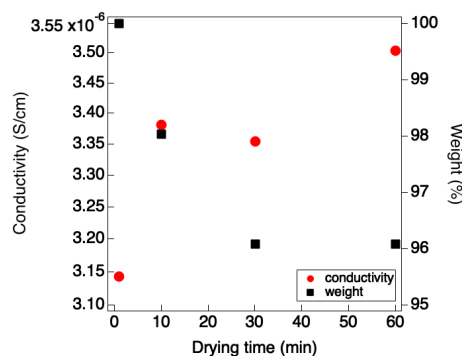


Fig.1 Conductivity and weight loss of P3HT film during the drying process.

[1]S. Malik, T. Jana and A. K. Nandi, *Macromolecules*, 34, 2, 275-282, 2001

○あぶらの みずき・こいで ゆうすけ・いしだ たかと・うねやま たかし・ますぶち ゆういち

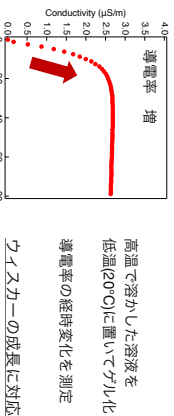
# P3HT/p-xylene ゲル乾燥フィルム の導電特性に 与える残留溶媒の影響

名大院工

○油野瑞貴・小井手佑介・石田崇人・飯山多加志・増淵雄一

背景：ゲル化と導電率の関係<sup>6</sup> 4/12

P3HT/p-xylene溶液：ゲル化に伴い導電率が上昇



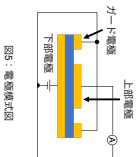
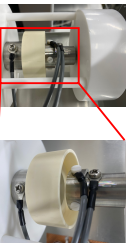
高温で溶かした溶液を低温(20°C)に置いてゲル化  
導電率の経時変化を測定  
ウエスカーの成長に対応

603. M. Noshay et al. Macromolecules, 45, 2012

実験 8/12

実験 装置：KEITHLEY Model 6487 ピコアンメータ/電圧源

測定電圧：dc 2.0V  
二重リング法による抵抗測定 上部電極直径：2cm



結論 12/12

## 目的

P3HT/p-xyleneゲル乾燥フィルムの  
作成方法の違いによる導電特性への影響を調査

## 手段

P3HT/p-xyleneゲル乾燥フィルムの

乾燥に伴う重量と体積抵抗率の変化を測定

## 結果

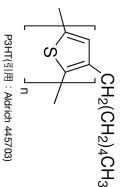
- 重量はほぼ変化しないが体積抵抗率が減少
- 一次乾燥に時間をかけすぎ、二次乾燥ができていない
- 乾燥以外の構造の経時変化などが考えられる

背景：P3HT 1/12

導電性高分子 Poly(3-hexylthiophene)

- 柔軟なフィルム調膜を持つ
- 高い溶解性、加工性<sup>1</sup>

P3HT(用)：Advent 4457(3)



- 有機エレクトロニクス分野などで研究されている
- 有機太陽電池への活用など<sup>2</sup>

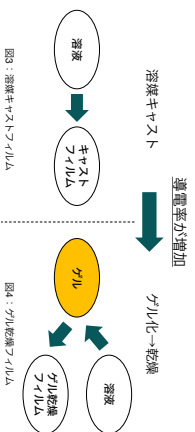
<sup>1</sup>Spang, J. Chem. Rev. 92, 711-759, 1992

<sup>2</sup>Chen, M. T.; Hsueh, L. S. Thin Solid Films 23, 2597-2602, 2011

背景：ゲル乾燥フィルム<sup>1</sup> 5/12

P3HT/xylene溶液

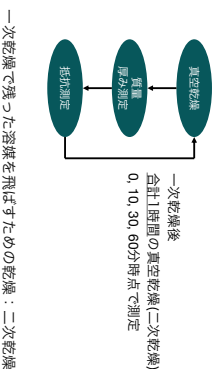
ゲルを乾燥させて得た薄膜はより高い導電率



<sup>1</sup>Saha Mukherjee et al. Macromolecules, 34, 2, 275-282, 2001

実験 9/12

測定の流れ



背景：P3HT有機ゲル<sup>3</sup> 2/12

P3HT有機ゲル

- 高分子鎖が低温の有機溶液中で自己組織化
- 針状結晶(ウエスカー)が成長<sup>4</sup>
- ウエスカーがネットワークを形成
- 溶液を巻き込み物理ゲルを形成



<sup>3</sup>Saha Mukherjee et al. Macromolecules, 34, 2, 275-282, 2001

<sup>4</sup>Yoo et al. J. Phys. Chem. B, 10, 6, 1999

目的 6/12

先行研究<sup>1</sup>

ゲルの乾燥具合などの導電特性への影響は調べられていない

目的  
P3HT/p-xyleneゲル乾燥フィルムの  
乾燥状態の違いによる導電特性への影響を調査

その重量と体積抵抗率の変化を測定

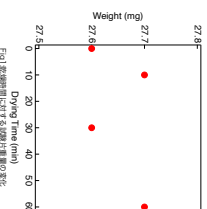
手段

ゲル乾燥フィルムの乾燥時間をえて  
その重量と体積抵抗率の変化を測定

<sup>1</sup>Saha Mukherjee et al. Macromolecules, 34, 2, 275-282, 2001

実験：重量変化 10/12

二次乾燥による重量の変化はほぼ無い



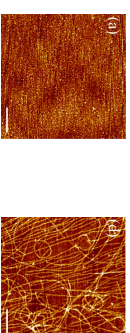
試料厚み、重量を測定  
試料厚み：約390µm  
一次乾燥で  
時間をかけすぎたか

背景：ウエスカーの成長 3/12

時間を置き、ゲル化させた薄膜には多くのウエスカー

P3HT薄膜のAFM画像<sup>6</sup>

そのままキヤスタした物 ↔ 一度ゲル化し、乾燥した物

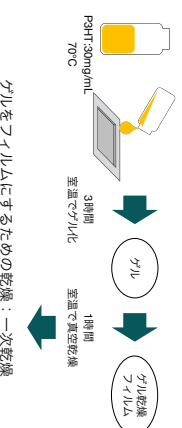


<sup>6</sup>Spang, J. Chem. Rev. 92, 711-759, 1992

実験 7/12

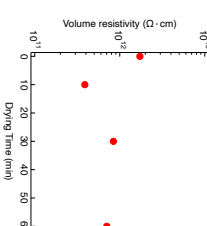
試料

P3HT(Poly(3-hexylthiophene)(Signs-Aldrich)：重量平均分子量 MW50,000-100,000  
p-xylene(カライオスチ)：純度99%



実験：抵抗値変化 11/12

二次乾燥によって、体積抵抗率はやや減少



測定した抵抗値、試料サイズ  
から体積抵抗率ρ<sub>v</sub>を計算

$$\rho_v = R \times \frac{\pi d^2}{4t}$$

R: 抵抗測定値  
d: 電極径  
t: 試料厚み

P3HT/*p*-xylene ゲル乾燥フィルムのゲル化時間が導電特性に及ぼす影響

(名大院工)○油野瑞貴, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増淵雄一

Effect of gelation aging time on the electrical properties of dried P3HT/*p*-xylene gel films.

M. Aburano, Y. Koide, T. Ishida, T. Uneyama and Y. Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University

## ABSTRACT

We investigate effects of preparation conditions of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) films on their electric properties. Two types of film preparation methods are employed. One is the gelation method, where a P3HT *p*-xylene solution is first gradually cooled to form a physical gel, and then dried to form a film. Another is the cast method, where the same P3HT solution is cast and dried, without a gradual cooling. We measure volume resistivities of these films. We show that the volume resistivity depends on the preparation method strongly. In addition, we show that volume resistivities gradually change at the long-time scale. This effect may be interpreted as the aging of structures inside films. We discuss the mechanism of the change of volume resistivity.

## 1. 緒言

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)は半導体でありドーピングにより太陽電池や薄膜トランジスタなどに用いることができることに加え溶解性にすぐれ加工しやすいため、有機エレクトロニクス分野において広く研究されている[1]。P3HTの電気特性はドーピングのみならずフィルムの調製条件にも依存することが報告されている[2,3]。

例えば、P3HTフィルムの導電率はフィルム形成方法によって変化することが報告されている[2]。P3HTフィルムを調製するには、溶液からキャストしてフィルムとする方法と溶液を一度冷却した後で徐々に溶媒を揮発させる方法とがある。後者ではP3HTがまず有機溶媒中で自己組織化し、ウィスカーと呼ばれる針状結晶を形成する。さらにウィスカーがネットワークを形成し物理ゲルとなり[4]、最後に溶媒が揮発することでフィルムとなる。このように調製したフィル

ムはキャストして調製したフィルムより導電率が向上することが報告されている[3]。さまざまなスケールの構造の違いが電気的特性の違いに反映されているものと解釈できる。ゲルを乾燥させたP3HTフィルムはゲルの形成プロセスを変化することでさらに構造が変わり、電気的特性が変わるものと期待できる。P3HTのゲルを長時間保持することで形成されるウィスカーの量が増加するという報告があるが[3]、そのような構造変化が電気的特性にどう影響するかはよくわかっていない。

本研究では、P3HTの*p*-キシレン溶液をゲル化させる際の保持時間を変化させた際の、乾燥後に得られるフィルムの体積抵抗率の変化を調査した。

## 2. 実験方法

P3HT(Sigma-Aldrich, Mw = 50k ~ 100k)を*p*-キシレン(純度 98%, ナカライテスク)に混合後 70°Cで加熱溶解することで 30 mg/mL の P3HT 溶液を調製した。溶液を型に展開し室温 *p*-キシレン飽和雰囲気下で静置してゲル化させた。得られたゲルを室温で真空乾燥しフィルム(ゲルフィルム)を作製した。また、同じ溶液を型にキャスト後、室温の空気雰囲気下で乾燥しフィルム(キャストフィルム)を作製した。フィルムの厚さは約 30  $\mu\text{m}$ であった。

キャストフィルムとゲルフィルムの体積抵抗率を測定した。フィルムを電気測定用セル(電極サイズ直径 20 mm, DPT-009, Keycom)に挟み、電圧源付きピコアンメータ(6487, Keithley)を用いて直流電圧 10 V を印加し体積抵抗率を求めた。ゲル形成時の長時間スケールに渡って生じる構造変化の影響を調べるため、溶液を型に展開した時間を 0 としてゲルを一定時間保持し、得られたフィルムの体積抵抗率のゲル化時間依存性を求めた。測定はすべて常温で実施した。

また、作製方法による構造の違いを調べるため、AFM 測定 (Perk Systems NX20, non-contact mode) を実施した。

### 3. 結果・考察

Fig.1 に保持時間の異なるゲルフィルムとキャストフィルムの体積抵抗率の電圧印加に伴う経時変化を示す。どのフィルムもセルにセットしたのち時間経過とともに抵抗値が下がっていることが確認できる。これはある種のエージング効果により内部構造が少しずつ変化していることを反映するものと考えられる。

Fig.2 に電圧印加時の体積抵抗率の定常値を保持時間ごとに示す。ゲルフィルムとキャストフィルムでは前者のほうが体積抵抗率が減少しており、導電性が上がっていることがわかる。これは先行研究[2]と定性的に同じ結果である。また、ゲルフィルム間でもゲル化時間の違いによる体積抵抗値の違いがある可能性が考えられる。

Fig.3 にゲル化時間 24h の試料の AFM 像を示す。ゲル化時の試料の濃度分布に対応すると考えられる凹凸のある表面構造が観察された。今後、導電性との関係を調べていく。

### 4. 結論

本研究では調製方法の異なる P3HT フィルムの体積抵抗率を調べた。フィルムは一度溶液を冷却して長時間保持しゲル化したのちに乾燥する方法とキャスト後直接乾燥する方法で調整した。

ゲル化することで、体積抵抗値が減少することが確認できた。当日は、キャストフィルム、ゲルフィルムの AFM 像と物性との関係も議論する。

### 参考文献

- [1] Roncali, J., *Chem. Rev.*, **92**, **1993**, 735-42
- [4] Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K., *Macromolecules*, **34**, **2001**, 275-82
- [3] Kao, K. Y.; Lo, S. C.; Chen, H. L.; Chen, J. H.; Chen, S. A., *J. Phys. Chem. B*, **118**, **49**, **2014**, 14510-18
- [4] Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, **1993**, 735-42

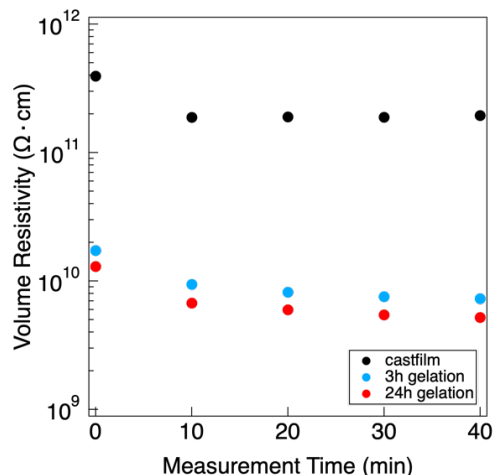


Fig.1: Volume resistivity of P3HT films at different aging times.

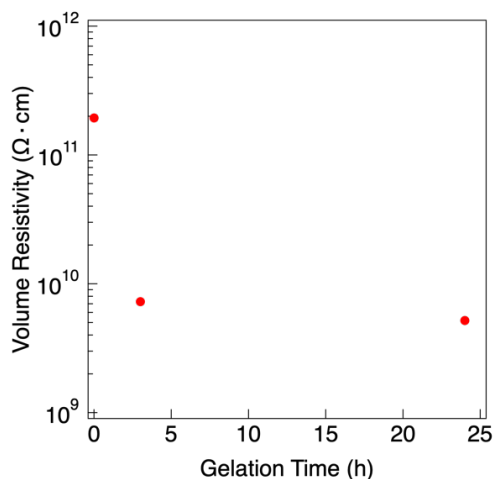


Fig.2: Volume resistivity of P3HT films at different gelation times.

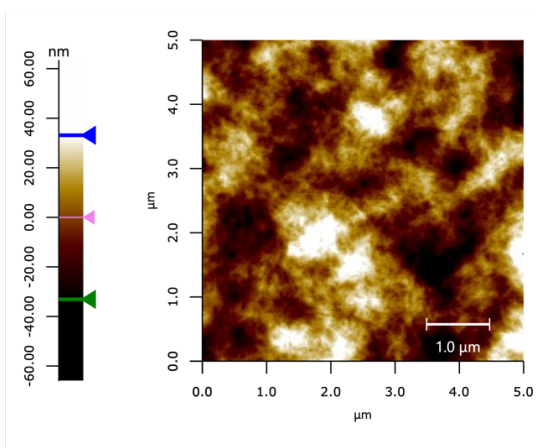
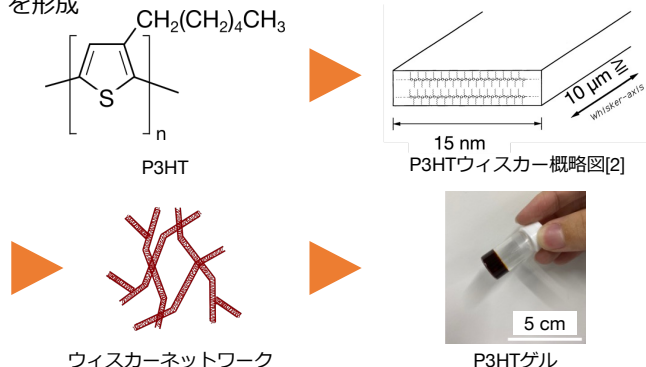


Fig.3: Height images of surfaces of P3HT gel-films. Gelation time is 24h.

## 背景

### P3HT有機ゲル[1]

- 導電性高分子Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)
- 溶媒中でウィスカー(針状)構造を形成
- ウィスカーがネットワークを作り、溶媒を含むことで**物理ゲル**を形成



### 先行研究

- ゲル化により、溶液からキャストしたものと比較して導電率が上昇[3]
- ゲルの保持時間を伸ばすことでウィスカーが増加[4] 保持時間：溶液を室温で保持した時間

保持時間の違いによる導電性への影響は未解明  
ウィスカーが導電経路となるなら  
ウィスカーの増加が導電性を向上させるのでは

### 目的

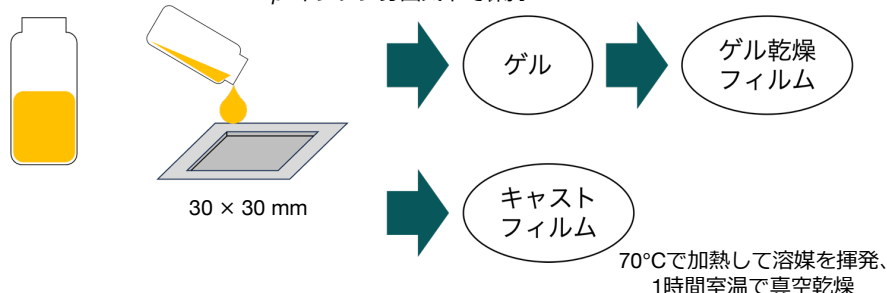
P3HT/*p*-キシレン溶液のゲル化時の保持時間が導電特性に与える影響の調査

## 実験方法

- 試料**
- P3HT(regioregular) (Sigma-Aldrich) 分子量： $M_w = 50,000 \sim 100,000$
  - p*-xylene(98%) (ナカライテスク)→ゲル乾燥フィルム
  - クロロホルム(ナカライテスク)→キャストフィルム (キャストフィルム作成中にゲル化が進まないよう良溶媒を使用)

P3HT, 30 mg/mLで調製  
70°Cに加熱

溶液を型に展開し室温、*p*-キシレン雰囲気下で保持  
1時間室温で真空乾燥



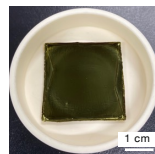
### 抵抗測定

装置：KEITHLEY Model 6487 ピコアンメータ/電圧源  
測定電圧：DC 10V  
二重リング法による測定  
電気測定用セル：DPT-009, Keycom, 主電極径 20 mm

### AFM測定

装置：Park Systems NX20 (non-contact mode)  
プローブ：NCHR, AC160TS Scan rate：0.5 Hz  
作成方法の違いによる表面構造の違いを調査するため  
原子間力顕微鏡による観察を行なった

ゲル乾燥フィルム

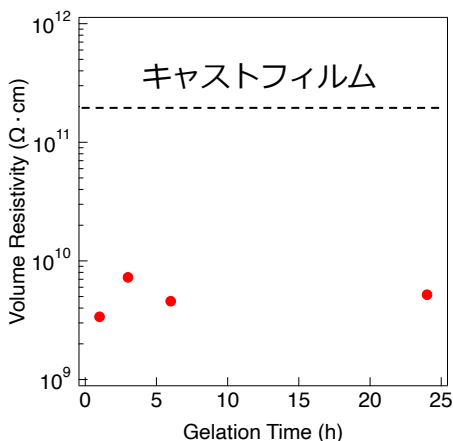


抵抗測定セル



## 結果・考察

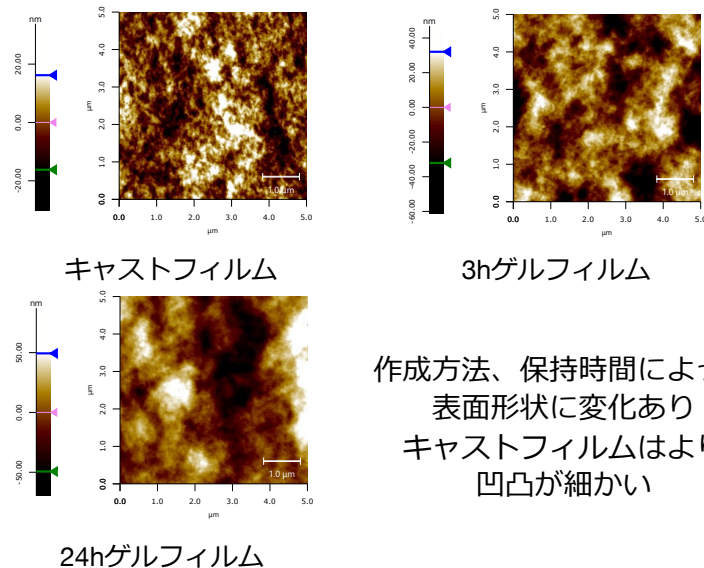
### 抵抗測定実験



ゲル化することで、抵抗値が大幅に減少  
ゲル化時の保持時間より作成方法の影響が大きい

### AFM測定

### 各サンプル表面の5×5 μmを観察



作成方法、保持時間によって  
表面形状に変化あり  
キャストフィルムはより  
凹凸が細かい

## 結論

保持時間による体積抵抗率への影響はフィルム作成方法による違いよりも小さいことが分かった  
作成方法の違いは表面構造にも表れており、導電性にも影響を与えている可能性がある

[1] Roncali, J., *Chem. Rev.*, 92, 1992 [2] Kyo Jin Ihn et al., *J. Poly. Sci. B. Poly. Phys.*, 31, 6, 1993

[3] S. Malik, T. Jana, A. K. Nandi., *Macromolecules*, 34, 2, 2001

[4] Kuei-Yu Kao et al., *J. Phys. Chem. B*, 118, 49, 2014

講演題目：P3HT/*p*-xylene ゲルの形成に伴う誘電挙動の変化

(名大院工) ○油野瑞貴・小井手祐介・石田崇人・畝山多加志・増渕雄一

## 1. 緒言

共役系高分子 Poly(3-hexylthiophene)は有機溶媒中でウィスカー状結晶を形成し、それがネットワーク状につながり物理ゲルを形成することが知られている[1]。本研究では、P3HT のゲル化時のネットワーク形成を電氣的物性を通して調べることを目的とし、ゲル形成過程での誘電応答を測定した。

## 2. 実験手法

P3HT ( $M_w = 50,000 \sim 100,000$ , Sigma-Aldrich)を *p*-xylene(純度：98%，ナカライテスク)に70°Cで溶解し30 mg/mLのP3HT溶液とした。溶液を室温の誘電測定用セル(主電極径32 mm・ギャップ幅0.27 mm)に入れ、LCRメータ(Hioki, IM3533)で周波数1~10<sup>6</sup>Hzの誘電緩和スペクトルの時系列変化を測定した。

## 3. 結果

Fig. 1に誘電緩和スペクトルを示す。低周波数側で $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ が大きな値を取っており、これはある程度大域的な分極に帰属できる。この分極モードは経時変化でわずかに高周波数側にシフトしており、キャリアの実効的易動度がわずかに増加したと解釈できる。この系ではキャリアはネットワークに沿って動くため、ネットワークがより密につながり導電経路が短くなったものと考えられる。

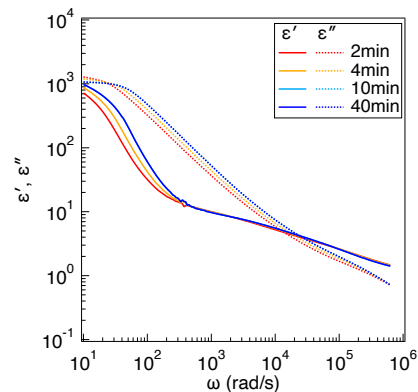


Fig.1 Time-evolution of dielectric relaxation spectrum of a quenched P3HT solution.

[1]S. Malik, T. Jana and A. K. Nandi, *Macromolecules*, 34, 2, 275-282, 2001

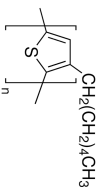
○あぶらの みずき・こいで ゆうすけ・いしだ たかと・うねやま たかし・ますぶち ゆういち

# P3HT/p-xyleneゲルの形成に伴う誘電挙動の変化

名古屋大学大学院 工学研究科 物質科学専攻  
 ○油野瑞貴、小井手佑介、石田崇人、畠山多加志、増淵雄一

## 背景：導電性高分子P3HT

導電性高分子 Poly(3-hexylthiophene)

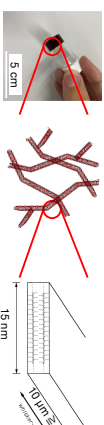


- 柔軟なアシル側鎖を持つ
- 高い溶解性、加工性<sup>1)</sup>
- 有機エレクトロニクス分野などで研究されている
- 有機太陽電池への活用など

<sup>1)</sup>Yoshida, J. Chem. Res., 02, 171-179, 1992

## 背景：P3HT有機ゲル<sup>2)</sup>

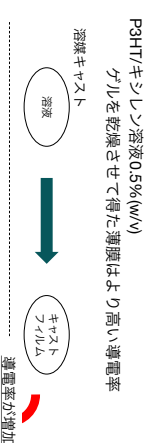
- P3HT有機ゲル
- 高分子鎖が低温の有機溶液中で自己組織化
- 針状結晶 (ウエイスカー) が成長<sup>3)</sup>
- ・ウエイスカーが溶液中でネットワークを形成
- 物理ゲルを形成



<sup>2)</sup>Shiomi, M. et al., Macromolecules, 34, 2, 275-282, 2001

<sup>3)</sup>Yano, S. et al., Chem. Lett., 1999, 28, 1, 61-62

## 背景：ゲル乾燥フィルム<sup>2)</sup>



<sup>2)</sup>Shiomi, M. et al., Macromolecules, 34, 2, 275-282, 2001

## 目的

P3HTゲルの構造変化と電気的特性の変化の関係は？

## P3HT/p-xyleneゲル形成時の誘電挙動の調査

P3HT/p-xylene溶液の誘電率の経時変化を追跡  
 弾性率の経時変化との比較

## 結果

弾性率の上昇、ゲル化を確認

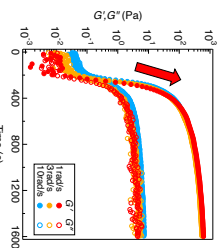


Fig. 1: P3HT/p-xylene溶液の弾性率の経時変化

4分ほどで弾性率が上昇  
 時間が経つにつれ弾性率は一定値に近づく

## 実験(誘電測定)

電気容量Cと損失正接tan δを主成分として取得し誘電率を計算

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{S}{d}$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

S : 電極面積  
 d : ケーパースペース  
 ε' : 貯蔵誘電率  
 ε'' : 損失誘電率

分極のしやすさを表す

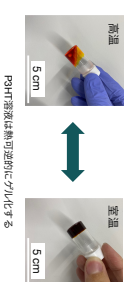
結果として得られた折減、損失誘電率を示す

## 試料調製

試料

P3HT(regioregular)(Sigma Aldrich)  
 平均分子量 MW50,000~100,000  
 p-キシレン(純度98%, テカライテクス)

試料を30 mg/mLになるように混合  
 70°Cで時間ほど加熱し、十分に溶かした



P3HT溶液は熱可逆的にゲル化する

## 結果

弾性率の上昇、ゲル化を確認

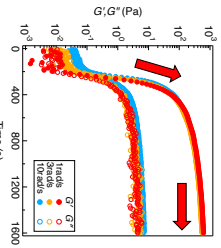


Fig. 1: P3HT/p-xylene溶液の弾性率の経時変化

4分ほどで弾性率が上昇  
 時間が経つにつれ弾性率は一定値に近づく

## 結果

時間が経つことに依り周波数で右にシフト

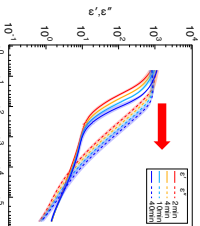


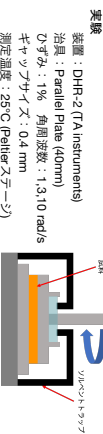
Fig. 1: 測定開始からの時間ごとの電気容量

右シフト  
 →緩和時間の減少  
 電子が動きやすくなっている

ゲル化したことで  
 導電経路が変化したか

## 実験(弾性率測定)

時間経過によるゲル化の弾性率変化の時間スケールをゲル化による誘電挙動の変化と比較するために測定



加熱した状態のサンプルを70°Cに予熱した治具に入れ  
 測定温度まで下げて弾性率の変化を測定

## 結果

弾性率の上昇、ゲル化を確認

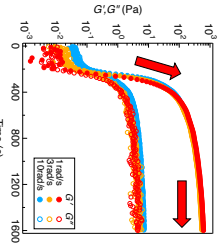


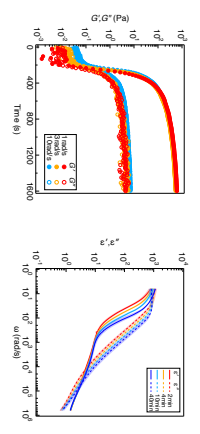
Fig. 1: P3HT/p-xylene溶液の弾性率の経時変化

4分ほどで弾性率が上昇  
 時間が経つにつれ弾性率は一定値に近づく

弾性率に寄与するウエイスカーの成長

## 考察

ゲル化したことで導電経路が変化した



弾性率に寄与する構造と誘電挙動の変化の時間スケールの比較

## 結果

弾性率の上昇、ゲル化を確認

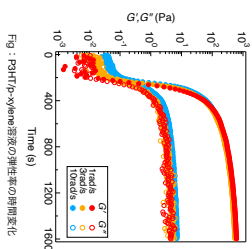


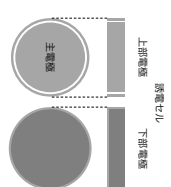
Fig. 1: P3HT/p-xylene溶液の弾性率の経時変化

4分ほどで弾性率が上昇  
 時間が経つにつれ弾性率は一定値に近づく

## 実験(誘電測定)

実験

装置: HOKI ICR meter IM3533  
 液体用誘電セル: 主電極直径 32 mm  
 ケーパースペース: 約0.27 mm  
 (空のセルで測定した電気容量と真空の誘電率の値から逆算)  
 測定温度: 室温(約25°C)  
 測定電圧: 2.0 V  
 周波数: 1 ~ 10<sup>6</sup> Hz



## 結論

目的

導電性高分子P3HTのゲル化による誘電挙動の変化、ゲル化による弾性率の変化との対応を調査

結果

誘電率の経時変化から、ゲル化による導電経路の増加が確認できた。