

ポリジメチルシロキサン側鎖を有する有機半導体ポリマーの薄膜中での構造解析

Structural Analysis in Thin Films of Organic Semiconductor Colymers with Polydimethylsiloxane as Side Chains

但馬 敬介^a, 大西 いのり^b, 伊澤 誠一郎^a, 小金澤 智之^c, 尾坂 格^a
Keisuke Tajima^a, Inori Onishi^b, Seiichiro Izawa^a, Tomoyuki Koganezawa^c, Itaru Osaka^a

^a(国)理化学研究所, ^b東京大学大学院, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aRIKEN, ^bThe University of Tokyo, ^cJASRI

側鎖にポリジメチルシロキサン(PDMS)側鎖、アルキル側鎖を用いた有機半導体コポリマーの薄膜サンプルについて、微小角入射 X 線回折を行ったところ、PDMS 側鎖の導入により π - π スタッキング距離が短くなることが分かった。さらに熱アニールでポリマー主鎖の配向が変化することがわかった。

キーワード： 有機半導体ポリマー、ポリジメチルシロキサン、配向、微小角入射 X 線回折測定

背景と研究目的：

有機半導体ポリマーは安価、軽量、柔軟、塗布による製膜が可能といった利点から、電界効果トランジスタや太陽電池への応用に向けて研究が行われている。ポリマーを塗布により成膜するためには有機溶媒への高い溶解性が必要である。有機半導体ポリマー中の π 共役主鎖は一般的に分子間相互作用が強く溶解性が低いため、しばしば分岐した長いアルキル基が側鎖として導入される。しかし、このようなかさ高い側鎖は薄膜中での主鎖の π - π スタッキングを阻害するため、電荷の移動度を下げ、デバイス性能低下の原因となる。そこで我々は新たな側鎖の候補としてポリジメチルシロキサン(PDMS)に注目した。シロキサン結合は結合軸周りの回転が容易であり、炭素単結合より柔軟な構造をとることができる。そのため、側鎖のかさ高さを減らしつつポリマーの溶解性を向上させることができると考えた。これまでの研究で、主鎖に高移動度を示すことが報告されているジケトピロロピロールとチエノチオフェンの交互共重合体[1]を用い、側鎖に PDMS 側鎖、アルキル側鎖を用いたコポリマー(図 1)において、PDMS 側鎖の比率を増やすごとにポリマーの溶解度が向上することがわかった。そこでこれらのコポリマーの製膜後の薄膜中での結晶構造の違いを調査するため、PDMS 側鎖を用いたモノマーの比率を 0%、30%、50%、70%、100%と変えたサンプルの微小角入射 X 線回折測定(GIXD)を行った。

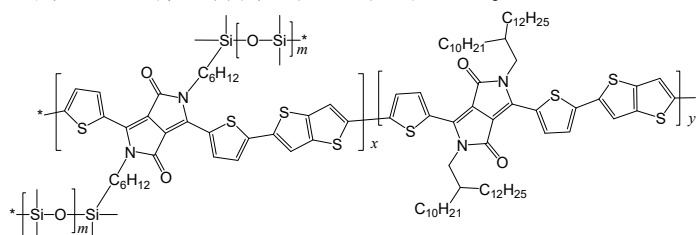


図 1. PDMS 側鎖、アルキル側鎖を用いた有機半導体ポリマーの構造

実験：

[試料] PDMS 側鎖を用いたモノマーの比率の異なるコポリマー(図 1)の薄膜(250°C で熱アニールあり・なし)、基板 Si/SiO₂、膜厚 50 nm

[実験条件] 二結晶分光器で 12.4 keV とした光をシリンドリカルミラーによって集光するとともに高調波を除去した X 線を実験ハッチ内の 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形して試料に入射した。入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。測定には反射率実験・微小角入射 X 線回折実験に実績のある HUBER 社多軸回折装置を用い、試料への X 線入射角は有機膜の全反射臨界角未満の 0.12°とし、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 約 174 mm)PILATUS 300K で検出した。露光時間は 1 s とした。

結果および考察：

図 2(a)–(e)に PDMS 側鎖を用いたモノマーの比率を 0%、30%、50%、70%、100%と変えたコポリマーの熱アニール処理をしていない薄膜サンプルの 2 次元回折パターンを示す。まず $q = 0.2\text{--}0.4 \text{ \AA}^{-1}$ のコポリマーのラメラ構造に由来するピークに着目すると、PDMS 側鎖の比率が大きくなると回折ピークの位置が次第に低角側にシフトしていくことが分かった。これは PDMS 側鎖の分子量が 800–900 とアルキル側鎖よりもはるかに大きいため、PDMS 側鎖の比率が大きくなると側鎖を介したポリマー間のラメラ構造の距離が大きくなることを示している。一方、 $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の $\pi\text{-}\pi$ スタッキングに由来するピークは、PDMS 側鎖の比率が大きくなると回折ピークの位置が次第に広角側にシフトしていくことが分かった。これは PDMS 側鎖の導入により $\pi\text{-}\pi$ スタッキング距離が短くなったことを示している。PDMS 鎖はアルキル鎖に比べて柔軟な構造をとることができるので、アルキル側鎖のみのポリマーより、 π 平面同士が近付くことができたと考えられる。

さらに図 2(f)–(j)に熱アニール処理を行った薄膜サンプルの 2 次元回折パターンを示す。熱アニール前後での $\pi\text{-}\pi$ スタッキング由来のピークに着目すると、熱アニール後において PDMS 側鎖の比率に関わらず z 軸方向の回折ピークが弱まり、逆に xy 軸方向のピーク強度が大きくなることがわかった。これは熱アニールによって基板に対してポリマー主鎖が face on 方向に配向する成分が少なくなり、逆に edge on 方向に配向する成分が多くなったことを示している。またラメラ構造に由来するピークは z 軸方向の回折ピークが大きくなりまた高次回折まで確認できるようになったことから、edge on 配向の成分が大きくなったことがわかる。図 2(a)–(j)について回折位置から求めたラメラ構造、 $\pi\text{-}\pi$ スタッキングの距離を表 1 にまとめた。

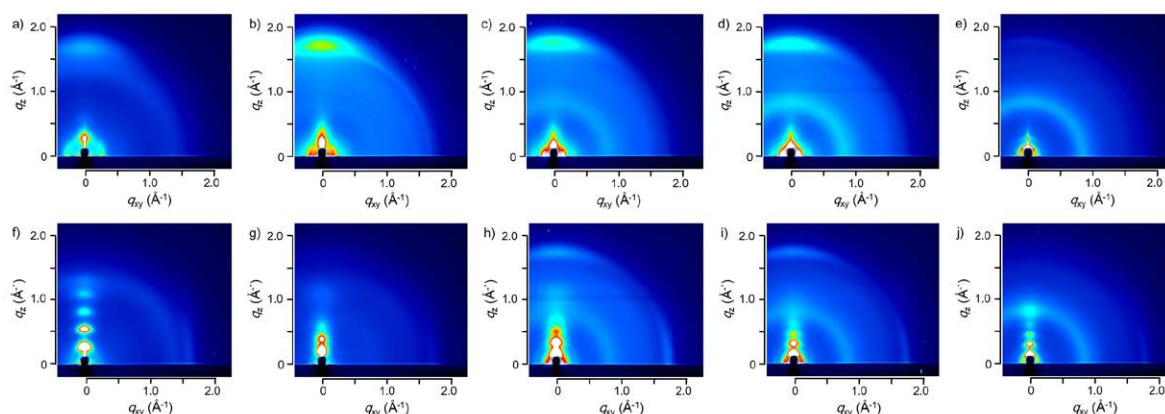


図 2. PDMS 側鎖、アルキル側鎖を用いた有機半導体ポリマー(図 1)の薄膜 GIXD パターン (a)–(e) As cast 膜, (f)–(j) 250°C 熱アニール、PDMS 側鎖を用いたモノマー比率 (a) (f) 0%、(b) (g) 30%、(c) (h) 50%、(d) (i) 70%、(e) (j) 100%

表 1. GIXD パターンから求めたラメラ、 $\pi\text{-}\pi$ スタッキング構造の面間隔

PDMS ratio		0 %	30 %	50%	70 %	100 %
As cast	Lamellar (Å)	23	25	41	43	46
	π (Å)	3.66	3.64	3.53	3.56	-
Anneal	Lamellar (Å)	22	29	33	36	39
	π (Å)	4.04	3.61	3.61	3.61	3.54

以上をまとめると、PDMS 側鎖を半導体高分子に導入することによって、溶解性を高めることができるだけでなく、 $\pi\text{-}\pi$ スタッキング距離が短いという電荷移動に有利な構造を薄膜中で構築できたことがわかった。さらに熱アニールによって、ポリマー主鎖の配向の変化を誘起することができた。今後の展開としては、これら薄膜中でのポリマーのナノ構造の変化が有機トランジスタ、有機太陽電池などのデバイス性能に与える影響を明らかにすることを目指す。

参考文献：

[1] W. Li et al., *Adv. Mater.* **25**, 3182, 2013.