

## 新規ジグザグ型有機半導体ポリマーの薄膜中における集合体構造の解析 The Assembly Structure Analysis of New Zigzag-type Polymer Organic Semiconductor Materials in Thin Film

池田 大次<sup>a</sup>, 遠藤 克<sup>a</sup>, 西尾 直高<sup>a</sup>, 大和 洋<sup>a</sup>, 清水 邦雄<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 岡本 敏宏<sup>c</sup>  
Daiji Ikeda<sup>a</sup>, Masaru Endo<sup>a</sup>, Naotaka Nishio<sup>a</sup>, Yo Yamato<sup>a</sup>, Kunio Shimizu<sup>a</sup>,  
Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Toshihiro Okamoto<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(株)ダイセル, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup>東京大学  
<sup>a</sup>DAICEL CORPORATION, <sup>b</sup>JASRI, <sup>c</sup>THE UNIVERSITY OF TOKYO.

新規ジグザグ型有機半導体ポリマーの薄膜中における分子配向や結晶性を知るために、X線散乱・回折測定をおこなった。ポリマー主鎖平面が基板に対して立った edge-on 配向を取ることがわかった。また、基板面内方向の  $\pi$  スタック距離は約 3.9 Å であり、有機半導体ポリマーとしては長いことから、分子間においてキャリアの効率的な輸送ができていない可能性があることがわかった。電界効果型トランジスタにおける高移動度化を実現するための課題点が明確になった。

**キーワード：** 有機半導体ポリマー、薄膜、分子配向、結晶性、電界効果型トランジスタ

### 背景と研究目的：

有機半導体は、シリコンに代表される無機半導体と比較して溶解性や柔軟性において優れており「安価な製造コスト(印刷法)」で「曲げられる」次世代型電子デバイスの製造が可能となり、2020年には数兆円規模になることが予測されている有機エレクトロニクス市場において、最も付加価値の高い材料となりうる。その中でも有機半導体ポリマーは、優れた印刷プロセス性能を有しており、形成される薄膜は機械的強度が大きく、化学的および熱的安定性においても優れており、産業化に適した材料として注目されている[1]。しかし、低分子型と比較すると低い移動度にとどまっており、次世代型電子デバイス実現のボトルネックとなっている。高移動度化を実現するためには、薄膜中におけるポリマーの集合体構造を制御する必要があると考えている。本課題では、新規ジグザグ型有機半導体ポリマーを開発し、その分子配向および結晶構造とそのデバイス特性について考察する[2]。

### 実験：

数平均分子量  $M_n = 9175$ 、分子量分布  $PDI = 1.6$ 、重合度  $DP_n = 9.9$  のポリマーを利用した。ポリマー薄膜試料は、シリコン基板上にポリマー/*o*-ジクロロベンゼン溶液を圧縮配向することにより作成した。X線測定は BL46XUの実験ハッチに設置されている HUBER 社多軸回折計において薄膜試料の X線散乱・回折測定を実施した。挿入光源・2結晶分光器は 12.39 keV (1 Å)の X線が最大になるようにセットし、2結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4象限スリットで試料に入射 (0.12°)する X線を 0.04 × 0.2 mm 程度に成形し、入射 X線強度はイオンチャンバーでカウントした。X線の照射時間は 5秒で測定した。試料からの散乱/回折 X線を回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器 PILATUS300K で検出した。

### 結果および考察：

本課題で用いた新規ジグザグ型有機半導体ポリマー P1 の構造式を図 1(a)、薄膜の二次元回折像を図 1(b)に示す。 $q_z$  は、基板垂直(Out-of-plane)方向の秩序性に関する情報を示している。低角領域にラメラ構造に由来する回折像(100)があり、さらに高次のピークに対応する回折像(200)、(300)まで明瞭に観察されており、非常に配向性が高いことがわかった。またピーク位置から計算される面間隔(ラメラスタック距離)は約 25.3 Å であり、アルキル鎖長に対応しているものと考えられる。一方、 $q_{xy}$  は、基板面内(In-plane)方向の秩序性に関する情報を与える。ポリマー主鎖間の  $\pi$  スタック

クに由来する回折像(010)が観察されており、基板面内方向の配向性も存在することを示している。ピークを帰属すると、その面間隔( $n$  スタック距離)は約  $3.9 \text{ \AA}$  であり、有機半導体ポリマーとしては長いことが明らかとなった。

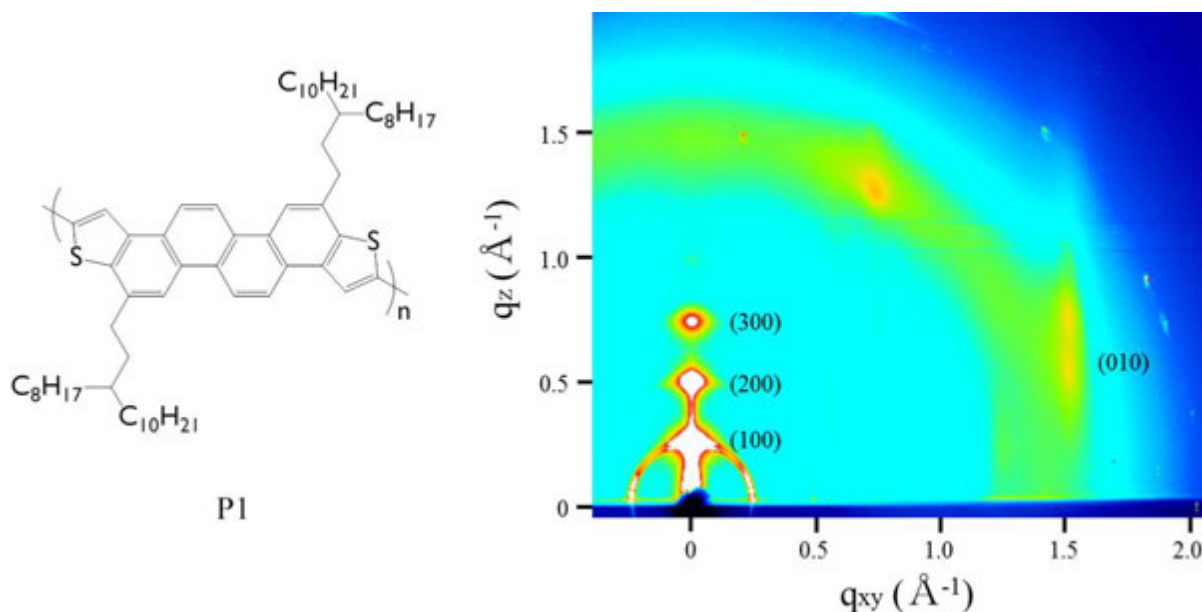


図 1. (a)分子構造、(b)二次元回折像

図 2 は、本測定結果から推測される基板上での P1 の配列構造を示している。ラメラスタック距離が約  $25.3 \text{ \AA}$  であったことから、図 2 のように、上下に位置する高分子の分岐アルキル鎖が互いにかみ合ったような状態を取っていると考えられる。この薄膜試料を用いて電界効果型トランジスタを作成しデバイス評価を行った結果、キャリア移動度は最大  $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sV}$  であった。電界効果型トランジスタは、基板面内方向にキャリア移動させる必要があるため、高移動度を示す有機半導体ポリマーは図 2 に示されるように、基板に対してポリマー主鎖面が立った edge-on 配向を取ることが知られており、今回開発した P1 は電界効果型トランジスタに適した材料であることがわかった。

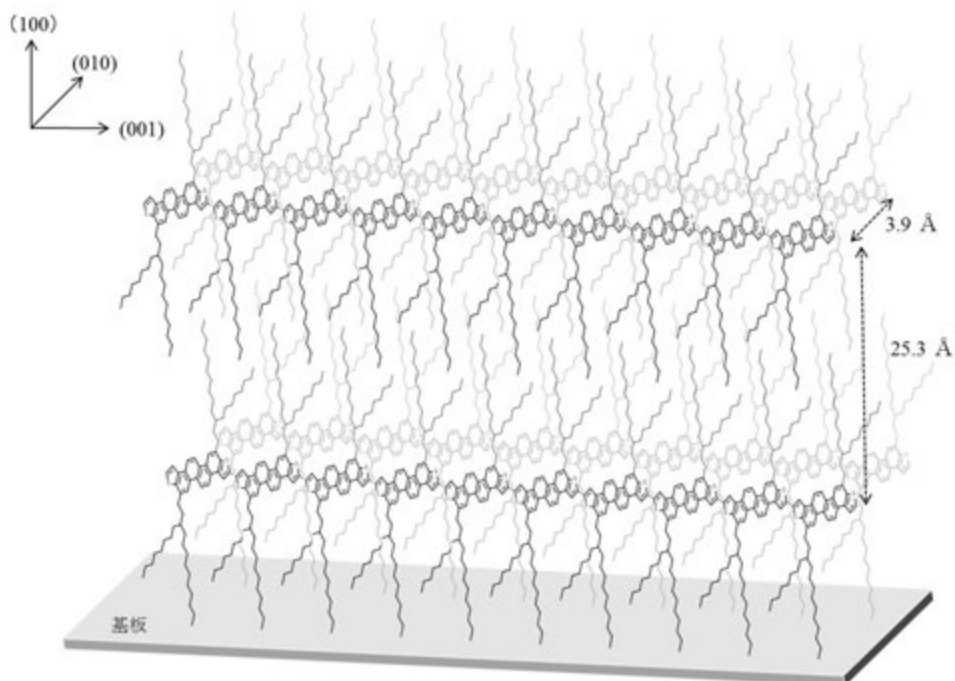


図 2. 基板上での P1 の配列構造

**今後の課題：**

有機半導体ポリマーの分子構造を最適化し、基板面内方向の面間隔距離を短くすることで高移動度化をねらう。

**参考文献：**

- [1] Kline, R. J.; McGehee, M. D. *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 27.
- [2] 岡本敏宏、竹谷純一、池田大次、岩谷真男、特願 2016-066858 (JP160034) 「新規高分子及びその製造方法」