

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^a, 山元 明人^a, 遠藤 克^a, 大和 洋^a,
小金澤 智之^b, 黒澤 忠法^c, 岡本 敏宏^c
Daiji Ikeda^a, Akito Yamamoto^a, Masaru Endo^a, Yo Yamato^a,
Tomoyuki Koganezawa^b, Tadanori Kurosawa^c, Toshihiro Okamoto^c

^a(株)ダイセル, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c東京大学
^aDAICEL CORPORATION, ^bJASRI, ^cTHE UNIVERSITY OF TOKYO.

新たに合成したドナー(D)アクセプター(A)型ポリマーの薄膜中における配向性や分子間距離を知るために、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 配向性を取ることがわかった。さらに、基板面内方向の π スタック距離は3.45 Åであり、有機半導体ポリマーの中でも非常に短く、電界効果型トランジスタに適した材料である可能性が示唆された。

キーワード： 有機半導体ポリマー、薄膜、配向性、分子間距離、電界効果型トランジスタ

背景と研究目的：

有機半導体は、無機物と比較して溶解性や柔軟性に優れているため「安価な製造コスト」で「曲げられる」電子デバイスの作成が可能であり、次世代プリンテッドエレクトロニクス材料の中でも最も付加価値の高い材料となりうる。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、実用化のボトルネックとなっている。高移動度化を実現させるためには、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、その配向性や結晶性について考察する[2]。

実験：

数平均分子量 $M_n = 13,477$ 、分子量分布 $PDI = 1.8$ 、重合度 $DP_n = 11.2$ のポリマーP1 を利用した。薄膜試料は、ノルマルデシルトリクロロシランで表面処理したシリコン基板上にポリマーP1/オルトジクロロベンゼン溶液 (1.0 wt%) をスピンコート (2000 rpm/30 s) で製膜後、アルゴン下で乾燥 (100 °C/12 h) させることにより作製した。X線回折測定は、BL19B2 の第二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。2 結晶分光器は 12.39 keV (1.00 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する X 線を $0.1 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 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。試料表面への X 線入射角を 0.12° とし、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 PILATUS 300K で検出した。

結果および考察：

本課題で用いた有機半導体ポリマーP1 の構造式を図 1 に示す。電子豊富なドナー(D)骨格と電子不足なアクセプター(A)骨格を共重合させた D-A 型ポリマーを用いた。D-A 型ポリマーは、静電引力により芳香環の π スタック性を強める効果を期待できる[3]。一方、分岐アルキル鎖は、溶解性の向上および剛直な芳香環と柔軟なアルキル鎖とのマイクロ相分離にともなうラメラ構造を形成させるために導入しているが、とても大きな形状ゆえに π スタック性や集合体構造に影響を与えることが報告されている[4]。

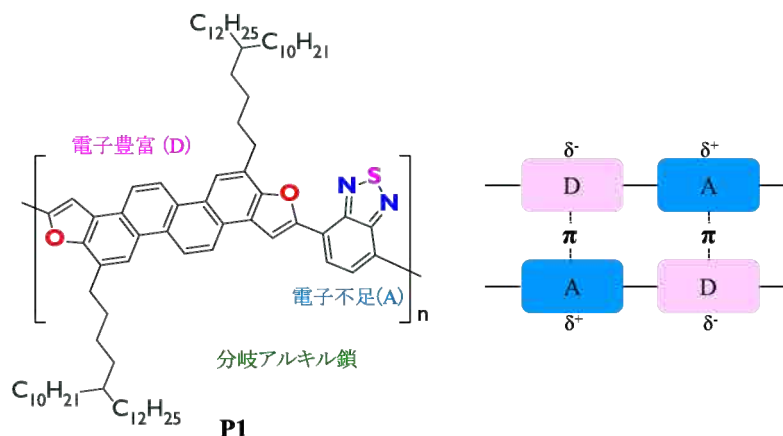


図 1. 構造式

スピコートで製膜した P1 薄膜の二次元回折像を図 2 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ピーク (100) があり、さらに高次のピークに対応する回折ピーク (200)、(300)、(400) まで観察されており、非常に結晶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 27.5 \AA であり、分岐アルキル鎖長に対応していると考えられる。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 π スタックに由来する回折ピーク (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、その面間距離は 3.45 \AA であり、一般的な有機半導体ポリマーと比較して、非常に短い π スタック距離である。以上の結果から、P1 は基板に対してポリマー主鎖面が立った edge-on 配向性を示し、かつ基板面内方向の結晶性も非常に高いことが明らかとなった。

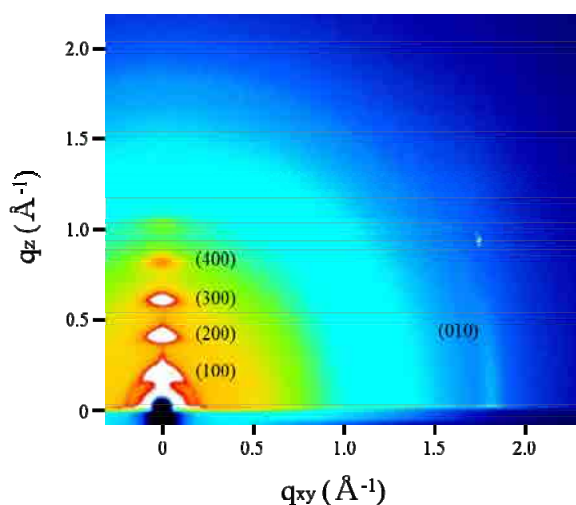


図 2. 二次元回折像

今後の課題：

P1 を用いて電界効果型トランジスタを作製し、キャリア移動度を評価する。これまで得られた薄膜中における結晶構造に関する知見とデバイス特性を考察し、より詳細な分子構造 (コア骨格の誘導化、アルキル側鎖のサイズ、分子量/分子量分布など) の最適化をねらう。

参考文献：

- [1] Kline, R. J.; McGehee, M. D. *Polym. Rev.* **2006**, *46*, 27.
- [2] 2-1) 池田大次 他、平成 28 年度 産業利用課題報告書 (2016B), 2016B1879、2-2) 池田大次 他、平成 29 年度 産業利用課題報告書 (2017A), 2017A1764.
- [3] K. Müllen, W. Pisula, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9503.
- [4] J. Mei, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604.