

Zigzag 型 π 骨格を有する半導体ポリマーの集合体構造解析と半導体特性との相関—アルキル側鎖の形状が与える影響について—

Analyzing the Assemble Structure of Conjugated Polymers Based on Zigzag-shaped π Backbone and its Relationship with Semiconductor Property —The Effect of Alkyl Side Chain Geometry—

黒澤 忠法^a, 岡本 敏宏^a, 池田 大次^b, 小金澤 智之^c
Tadanori Kurosawa^a, Toshihiro Okamoto^a, Daiji Ikeda^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a 東京大学, ^b (株)ダイセル, ^c (公財)高輝度光科学研究センター
^aThe University of Tokyo, ^bDaicel Co., ^cJASRI

異なる形状のアルキル側鎖を有するポリマー半導体材料の膜中における結晶性および配向性を微小角入射広角 X 線回折測定によって評価した。材料の配向秩序性と結晶性は、分子量および膜のアニール温度によって向上することが明らかとなった。本課題では、申請当初に予想されていたアルキル側鎖の対称性と結晶性に関する相関は見られなかったものの、先行研究と合わせてアルキル側鎖の密度と分子の配向性に有意な相関があることが明らかとなった。

キーワード： 半導体ポリマー、結晶性、配向性、キャリア移動度、微小角回折法、表面回折

背景と研究目的：

2020年代には数兆円規模になることが予想されるフレキシブルエレクトロニクス市場において、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池、有機熱電変換素子に代表される有機エレクトロニクスは最も期待が高まる分野である。その中で、有機半導体は最も付加価値の高い材料であり、社会実装を目指した研究開発は国内外の企業・アカデミック機関において精力的に行われている。有機半導体は主に低分子とポリマーに大別され、ポリマー半導体の方がデバイスの高い柔軟性および汎用的なプロセスによる迅速かつ安価な大面積デバイス作製という有機材料の強みを生かすことができるため産業化に対して優位性があると考えられる。一方で、製膜性や柔軟性の高さを生み出すポリマーの無秩序な絡み合いのため、ポリマー半導体はキャリア輸送に適した分子配列をとることができず、低分子半導体に比べてその性能（移動度）は大きく下回る。この課題を克服するためには、ポリマーにおいても分子間のキャリア輸送能を高める高い結晶性と最適な分子配向をとる材料の開発が必須である。

東京大学と(株)ダイセルは、Zigzag 型 π 骨格である chryseno[2,1-b:8,7-b']dithiophene (ChDT)をビルディングブロックとしたポリマー半導体の開発をすすめている[1,2]。ChDT は分子の長軸方向に同位相の電子軌道が広がる特異的な形態を有しており[3]、これを活かして既存のポリマー材料では困難であった「効率的な分子間のキャリア輸送能」を実現し、高移動度化を狙っている。また、ChDT は剛直かつ拡張された共役骨格をもつため、高い結晶性も期待される。先行研究では、ChDT ポリマーにおいて、分岐型アルキル側鎖の分岐位置が分子の配向性に大きな影響を与えることが分かっており、アルキル側鎖の形状が分子配列を最適化し半導体として高い性能を引き出す鍵を握ることが明らかとなった[2]。この知見を基に、本課題では図 1 に示す一連の ChDT ポリマーを対象に、分子の集合体構造を明らかにするために実験を行った。設計指針としては、これまで

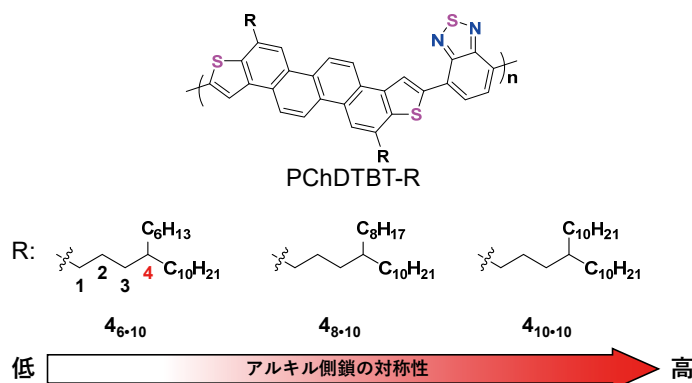


図 1. 本課題で対象としたポリマー (PChDTBT-R) の構造式

に開発を進めている主鎖 (PChDTBT) に対して、分岐後のアルキル側鎖 (-R) の形状 (対称性) の調整することで最高の結晶性と最良の配向性を実現することである。よって、今回の達成目標は、キャリア輸送に最適な集合体構造を与えるアルキル側鎖の形状を放射光測定により決定することである。

実験：

各ポリマーについて、重量平均分子量が 50 kDa (LMW) と 100 kDa (HMW) 程度の 2 種類を用意した。基板は β -phenyltrimethoxysilane (β -PTS) と n-decyltrimethoxysilane (DTS) の 2 種類の自己組織化単分子膜で処理したシリコン基板を用いた。低分子量体は 2.0 wt% の *o*-dichlorobenzene (*o*DCB) 溶液、高分子量体は 1.0 wt% の *o*DCB 溶液を用いてスピコート (2000 rpm / 60 s) で各基板上に製膜し、アルゴン雰囲気下でそれぞれ 100、200、300°C でアニール処理を行い、計 36 枚の薄膜試料を準備した。微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) は、ビームライン BL19B2 にて、HUBER 社多軸回折計、2 次元検出器 PILATUS300K を用いて行った。この際の入射角、露光時間、用いた X 線強度およびカメラ長はそれぞれ 0.1°、1 分、12.398 keV、および 173.2 mm であった。2 結晶分光器は X 線が最大となるようセットし、2 結晶分光器下流に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行っている。また、実験ハッチ最上流に設置されている 4 象限スリットで試料に入射する X 線を 0.1 mm×0.5 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。

結果および考察：

全体的な傾向として、膜中の配向秩序性および結晶性は分子量およびアニール温度の上昇に伴い高くなることが明らかとなった (図 2 および 3)。即ち、より高分子量の膜を高い温度でアニールすることによって、面外 (q_z) 方向に現れるラメラ由来の回折ピークの幅 (φ 方向) が狭くなると共により高次の回折ピークまで観測することができた。また、基板の処理方法に関してはいずれのポリマーにおいても顕著な差は見られなかった (図 4)。

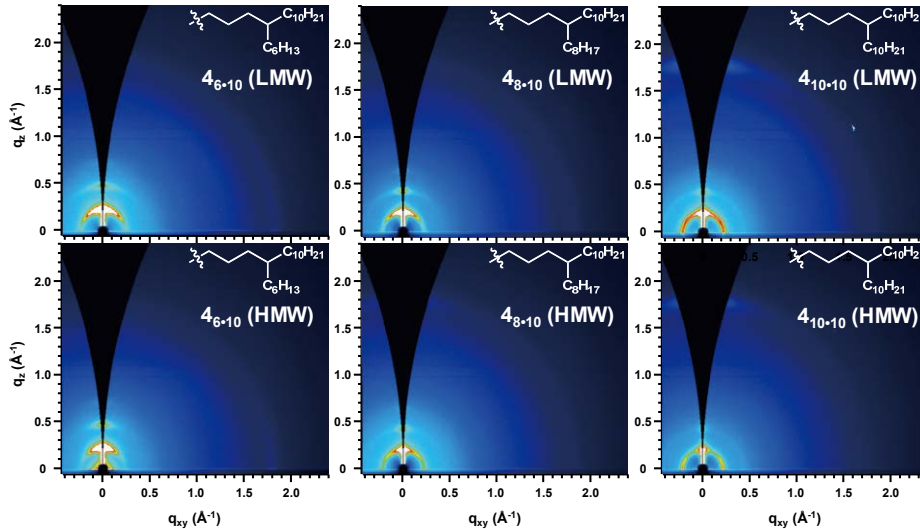


図 2. PChDTBT-R の結晶性の分子量依存性 (基板: β -PTS、アニール温度: 100°C)

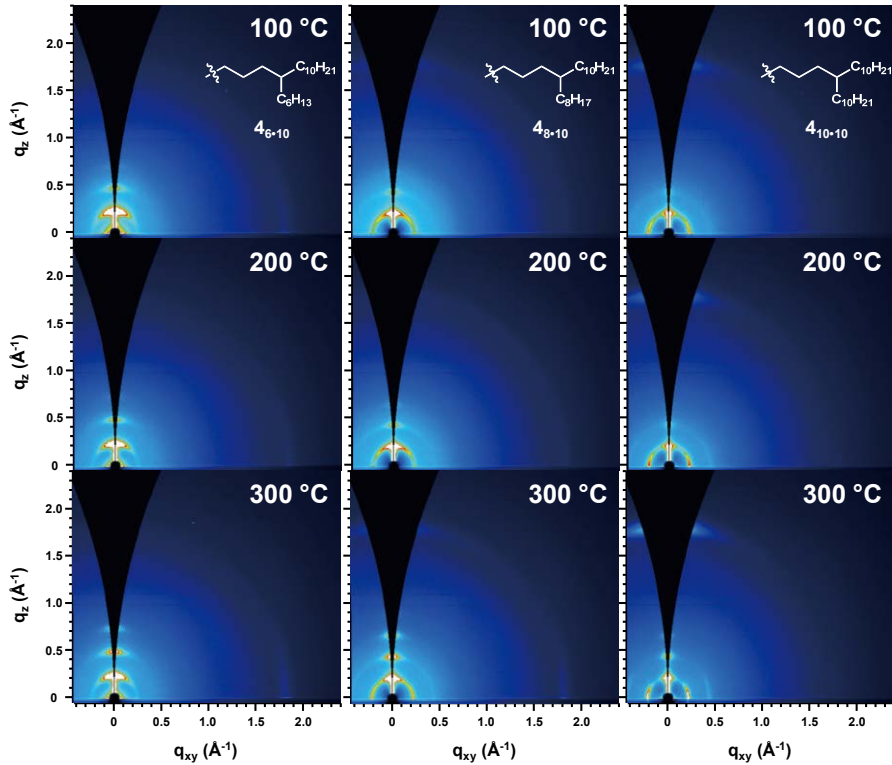


図 3. PChDTBT-R の結晶性のアニール温度依存性 (基板: β -PTS、分子量: HMW)

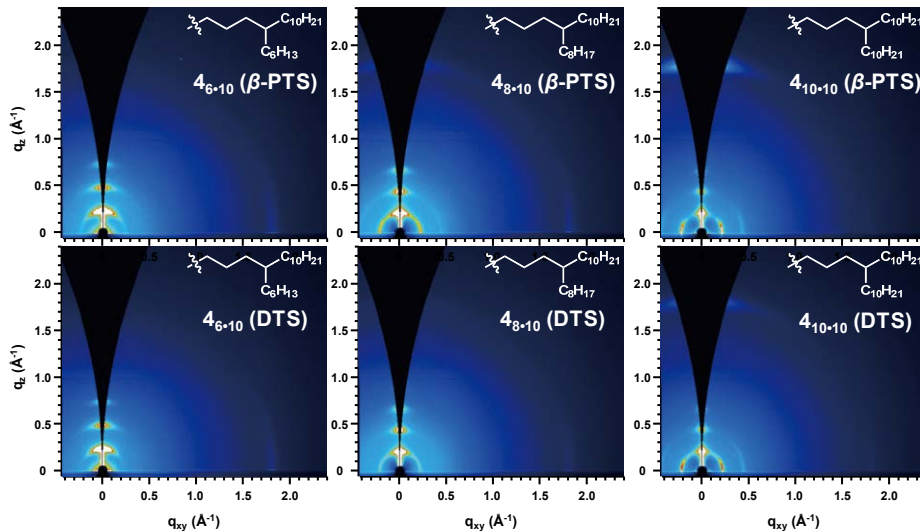


図 4. PChDTBT-R の結晶性の基板依存性 (アニール温度: 300°C、分子量: HMW)

先行課題ではアルキル側鎖の分岐位置が主鎖に近づくに従って主鎖の π 平面が基板に対して立っている (edge-on) 配向から寝ている (face-on) 配向に転移することを明らかとし、本課題申請時には 2 次元的なキャリア輸送に有利な edge-on 配向を誘起する側鎖分岐位置 (主鎖から炭素 4 つ目) に固定することで、分岐後のアルキル鎖の対称性で結晶性を制御できると予想していた。しかし、分岐後の側鎖の形状によっても分子の配向性が大きく異なることが本実験で明らかとなった。具体的には、分岐後のアルキルの炭素数が大きくなる (R: 4_{6-8} から 4_{10-10}) に従って、 1.8 \AA^{-1} 付近に見られる π スタックに由来する (010) 回折ピークが面内 (q_{xy}) 方向に観測される edge-on 配向から、面外 (q_z) 方向に観測される face-on 配向へと変化し、対称性と結晶性に関する相関は見られなかった (図 3 の 300°C における各ポリマーの回折像を参照)。先行課題と合わせて本課題によって、ChDT 骨格を有するポリマー系においては、アルキル側鎖の密度と分子の配向性に有意な相関があることが明らかとなった。

今後の課題：

今後はこれらの配向性とデバイスに実装した時の性能間での相関に関して詳細に評価する予定である。また、本課題実験で得られた知見は、今後の新規骨格開発において、最適な分子配向性を与える側鎖を選択するために非常に有用な情報であると言える。

参考文献：

- [1] 池田大次、山元明人、岡本敏宏、黒澤忠法、竹谷純一、特願 2018-141725
- [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、2-3) 池田大次 他、平成 30 年度 産業利用課題報告書(2017B), 2017B1906
- [3] H. Ishii and T. Okamoto et al., *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700317.