

## 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>, 山元 明人<sup>a</sup>, 遠藤 克<sup>a</sup>, 中村 敏和<sup>a</sup>, 大和 洋<sup>a</sup>,  
小金澤 智之<sup>b</sup>, 黒澤 忠法<sup>c</sup>, 岡本 敏宏<sup>c</sup>

Daiji Ikeda<sup>a</sup>, Akito Yamamoto<sup>a</sup>, Masaru Endo<sup>a</sup>, Toshikazu Nakamura<sup>a</sup>, Yo Yamato<sup>a</sup>,  
Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Tadanori Kurosawa<sup>c</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.

スピコート法で成膜した新規ジグザグ型有機半導体ポリマーP1の薄膜中における分子配向性や結晶性を知るために、X線散乱・回折測定をおこなった。基板垂直(Out-of-plane)方向はアルキル鎖長に対応する面間隔が観察され、配向性と結晶性が非常に高いことが分かった。一方、基板面内(In-plane)方向はポリマー主鎖間のπスタックに由来する回折像は観察されず、配向性と結晶性が低いことがわかった。製膜方法(スピコート法/圧縮配向法)によって基板面内方向のπスタックが変化し、電界効果型トランジスタの性能に影響を与えることがわかった。

**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プロセス/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P1を利用した。薄膜試料は、ヘキサメチルジシラザ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(0.2 wt%)をスピコート(2500 rpm/45 s)で製膜後、アルゴン下で乾燥(150 °C/1 h)させることにより作成した。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0.1×0.5 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。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)、スピコート成膜したP1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ピーク(100)があり、さらに高次のピーク

クに対応する回折ピーク(200)、(300)まで観察されており、非常に結晶性が高く、ピーク形状はスポット状であり、配向性も高いことが明らかになった。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 $\pi$ スタックに由来する回折ピーク(010)は観察されず、基板面内方向の結晶性は低いことがわかった。前回の実験(課題番号2016B1879)から、圧縮配向法で成膜したP1薄膜は、基板面外方向に関してはスピコート法と同様にラメラ構造に由来する回折ピークが(300)まで観察されラメラスタック距離も25.3 Åであり、一方、基板面内方向は、ポリマー主鎖間の $\pi$ スタックに由来する回折像(010)も観察されることがわかっている[3]。これら薄膜試料を用いて電界効果型トランジスタ(TFT)を作成しデバイス評価を行った結果、キャリア移動度はスピコート法で最大 $5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sV}$ 、圧縮配向法で最大 $1.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sV}$ であった。以上の結果は、TFTを流れる電流は高分子主鎖間の $\pi$ スタックに影響を受けるため、 $\pi$ スタックの秩序性が改善される圧縮配向法の有用性を示している。今後、薄膜の製膜方法によって基板面内方向の $\pi$ スタックが向上する効果を考慮して高分子TFTを作製する必要があることを示している。

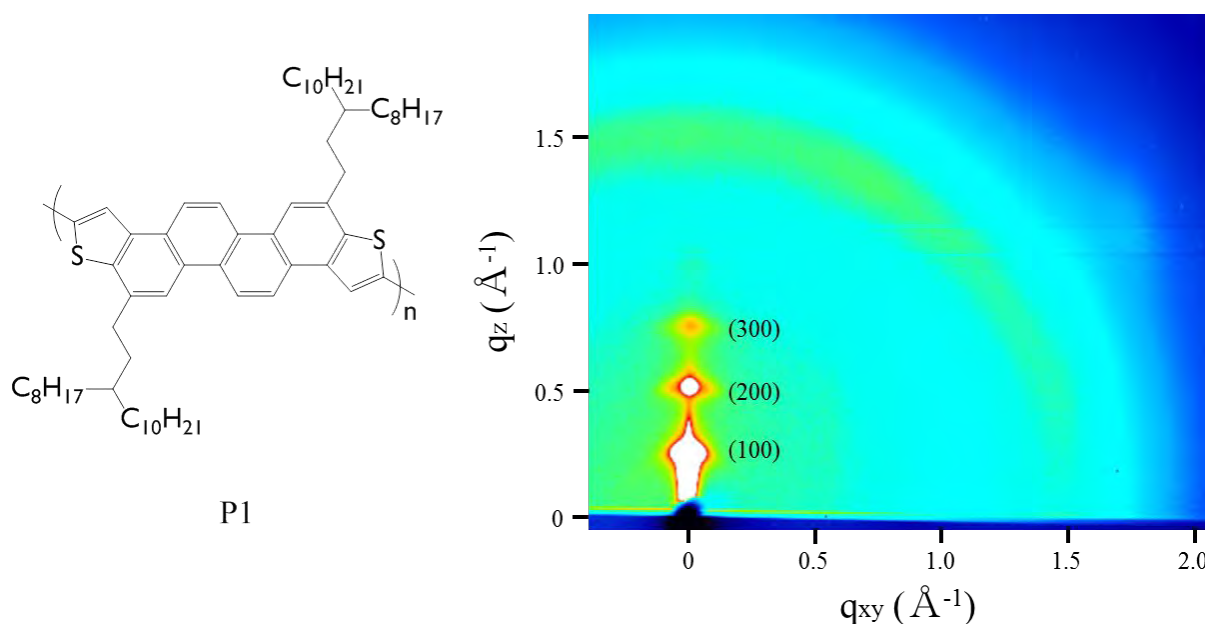


図1. (a)分子構造、(b)二次元回折像

#### 今後の課題：

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)を最適化し、基板面内方向の結晶性を高め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」
- [3] 池田大次 他、平成 28 年度 産業利用課題報告書(2016B), p. 200, 2016B1879.