

## フィトール誘導体を側鎖に持つ有機半導体ポリマーの薄膜中構造解析 Structure Analysis of Semiconducting Polymers with Phytol-derived Alkyl Side-chains in Thin Films

但馬 敬介<sup>a</sup>, 王 凡集<sup>a,b</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>, 尾坂 格<sup>d</sup>  
Keisuke Tajima<sup>a</sup>, Fangji Wang<sup>a,b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>, Itaru Osaka<sup>d</sup>

<sup>a</sup>理化学研究所 CEMS, <sup>b</sup>東京大学, <sup>c</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>d</sup>広島大学  
<sup>a</sup>RIKEN CEMS, <sup>b</sup>Univ. Tokyo, <sup>c</sup>JASRI, <sup>d</sup>Hiroshima Univ.

3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-2-エン-1-イル (TMHDe) および 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシル (TMHD) を側鎖として持つジケトピロロピロール (DPP) 系半導体ポリマーを合成し、薄膜中での結晶構造を解析した。その結果、DPP-TMHDe と DPP-TMHD はこれまでの分岐アルキル側鎖を持つポリマー (DPP-OD) よりも高い結晶性と配向秩序を示し、有機電界効果トランジスタ (OFET) では 3~5 倍高い正孔移動度が得られた。フィトール誘導体の側鎖への利用は、拡張  $\pi$  共役分子における分子溶解度と、薄膜中での結晶化度の間の良好なバランスをとるための有用な設計戦略となることを示した。

**キーワード：** 有機半導体ポリマー、配向、微小角入射 X 線回折測定、有機電界効果トランジスタ

### 背景と研究目的：

新規な  $\pi$  共役半導体ポリマーの開発は、低コスト、軽量、および大面積の印刷可能なフレキシブル電子デバイスへの応用に向けて盛んに研究されている。これらのポリマーは溶液から塗布できることが大きな特徴となる。しかしポリマーの平面的な構造および強い鎖間相互作用のために、有機溶媒中の  $\pi$  共役コアの溶解度は一般に低い。事実、 $\pi$  共役半導体ポリマーの溶解度は、アルキル側鎖に大きく依存しており、高性能の可溶性半導体ポリマーのほとんどは、大量の絶縁性アルキル鎖 (典型的には 40-60 重量%) を含んでいる。アルキル側鎖はまた、薄膜中の鎖間パッキング、分子配向、およびポリマーモルフォロジーに大きな影響を与える。 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ドデシル、 $n$ -オクタデシル基などの直鎖アルキル鎖は、それ自身が結晶性を持っており、 $\pi$  共役コアの分子間相互作用と薄膜の結晶性に影響を与える (いわゆるファスナー効果として知られる[1-2])。この効果はしばしば有機半導体材料中の電荷輸送を促進する。しかし直鎖状のアルキル鎖は、高い剛性および平面性を有する拡張した  $\pi$  共役主鎖の溶解度への寄与が小さい。一方で、2-エチルヘキシル、2-ヘキシルデシル、および 2-オクチルドデシル (OD) 基のような分岐アルキル鎖は、それら自身が結晶を形成する傾向が低いために、半導体ポリマーの溶解度をより高めることができる。しかしながら、これらの側鎖は大きなかさ高さのために  $\pi$  共役主鎖の鎖間パッキングを妨害し、ポリマーの電子特性に悪影響を及ぼす。このように、ポリマーの溶解性とその薄膜での結晶性、および電子デバイスの性能には一般に相反する相関が見られる。

本研究では、 $\pi$  共役ポリマーにおけるアルキル側鎖として、フィトール誘導体 (3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-2-エン-1-イル (TMHDe) および 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシル (TMHD)) の利用を提案する (図 1)。フィトールはクロロフィルの天然成分で、ビタミン E やビタミン K<sub>1</sub> の合成の前駆体として一般的に使用されており、比較的 low コストで市販されている。TMHDe および TMHD は、OD 鎖と同じ全部で 20 個の炭素中心をもち、規則的な間隔で隔てられた線状主鎖に結合した 4 個のメチル基を含む。これまでにフィトール誘導アルキル鎖を  $\pi$  共役半導体ポリマーの合成に用いた例は報告されていない。我々は、フィトール由来アルキル側鎖の構造が、直鎖状と分岐状のアルキル鎖の中間の性質を示し、 $\pi$  共役ポリマーの結晶秩序とそれらの溶解度の間のバランスを調整することができると期待した。 $\pi$  共役主鎖としては、その平面および線状構造から生じる本質的に低い溶解性からジケトピロロピロール (DPP) ベースのホモポリマーを選択した (図 1) [3-4]。DPP ベースのポリマー主鎖の潜在的な有用性を調べるために、TMHD と TMHDe

を側鎖として導入し、それらがポリマーの特性に与える影響を調べた。薄膜中の構造を斜入射 X 線散乱 (GIWAXS) で検討した。電界効果トランジスタ (OFET) における電気特性と構造との相関を調べ、DPP-OD と比較した。

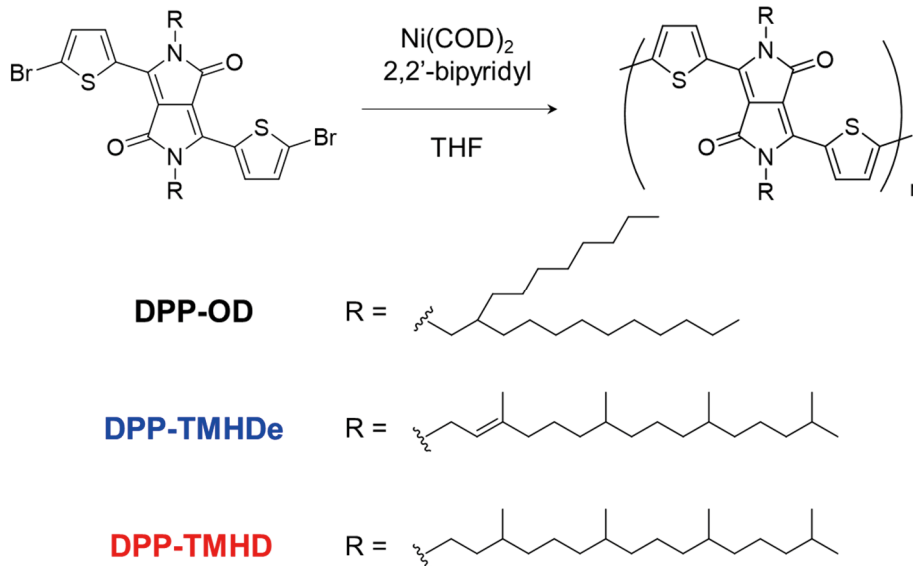


図 1. 本研究で用いた半導体ポリマーの構造式。

#### 実験：

【試料】 図 1 にポリマー構造を示す。ベースとなる低バンドギャップ半導体ポリマーとして DPP のホモポリマーを山本カップリングによって合成した。基板として Si/SiO<sub>2</sub> を用い、膜厚は約 90 nm であった。

【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 秒とした。

#### 結果および考察：

250°C で熱アニーリングを行った後に得られた DPP-OD、DPP-TMHDe、および DPP-TMHD 薄膜の 2D GIWAXS パターンを図 2 に示す。また面外方向および面内方向のパターンのラインカットプロファイルを、それぞれ図 2d および e に示す。DPP-OD 薄膜は、面外方向に沿って 100、200、および 010 回折を示し、面内方向に沿って 100 回折を示した。この結果は、DPP-OD 薄膜中の結晶性ドメインがエッジオンとフェイスオンの二峰性配向を有することを示している。DPP-OD 薄膜における 100 (すなわちラメラ距離) および 010 (すなわち π-π スタッキング距離) の d 値は、それぞれ 20.05 Å および 3.74 Å であった。

一方で DPP-TMHDe 薄膜は、100 から 400 までの高次回折のより強い回折ピーク、および面外方向の非常に弱い 010 回折によって特徴付けられた。面内方向には、非常に弱い 100 回折と強い 010 回折が見られた。この結果は、DPP-TMHDe が薄膜中で強いエッジオン配向を有することを示している。DPP-TMHDe 薄膜におけるラメラ距離 (25.55 Å) は、DPP-OD 薄膜におけるそれ (20.05 Å) よりも大きく、DPP-TMHDe におけるより長いアルキル鎖長を反映している。また DPP-TMHDe

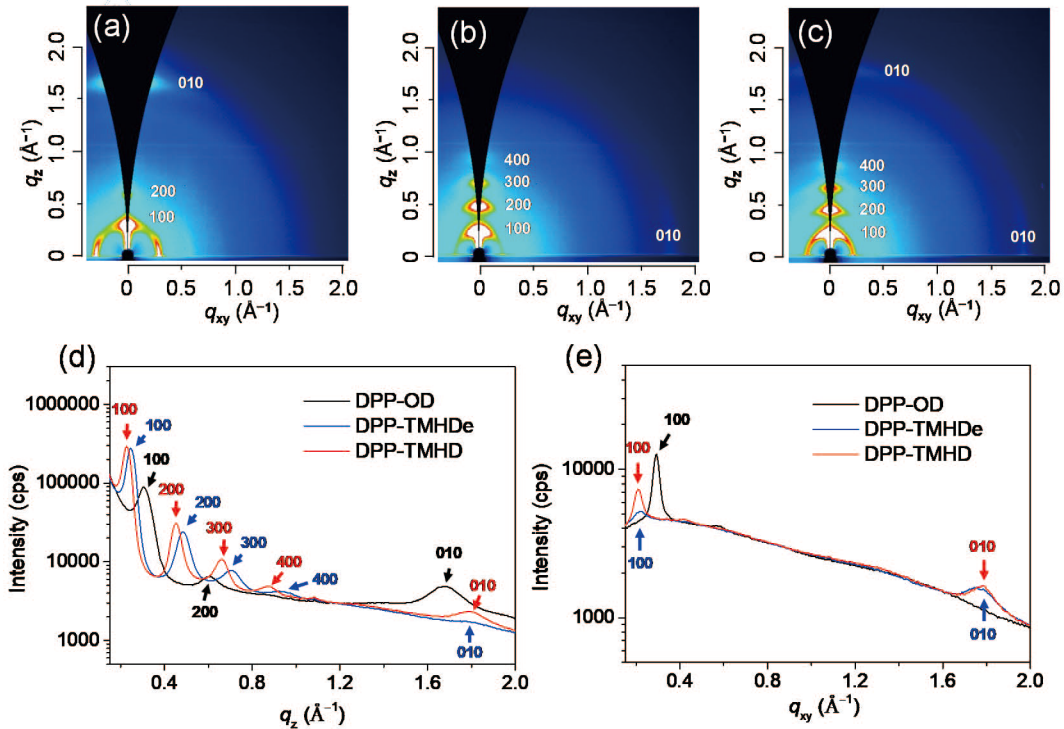


図 2. 250°C で熱アニールした (a) DPP-OD、(b) DPP-TMHD、(c) DPP-TMHD 薄膜の 2D GIWAXS パターン。DPP-OD (黒)、DPP-TMHD (青)、および DPP-TMHD (赤) 薄膜の (d) 面外方向および (e) 面内方向に沿った対応する GIWAXS ラインカットプロファイル。

薄膜における  $\pi$ - $\pi$  スタッキング距離 (3.54 Å) は、DPP-OD 薄膜におけるそれ (3.74 Å) よりも短かった。

DPP-TMHD 薄膜は、DPP-TMHD 薄膜と同様のエッジオン配向を特徴としたが、面外のより大きい 010 ピークおよびより大きな面内方向の 100 ピークから判断すると、わずかにより多くのフェイスオン配向成分が共存すると考えられる。ラメラ距離は、DPP-TMHD 薄膜 (25.55 Å) よりも DPP-TMHD 薄膜 (27.62 Å) の方が大きかった。この結果は、TMHD が二重結合を持ち、さらにシスおよびトランス異性体の混合物からなっているために、TMHD の方がより長い平均分子長を持つことに対応していると考えられる。DPP-TMHD 薄膜における  $\pi$ - $\pi$  スタッキング距離 (3.52 Å) は、DPP-TMHD 薄膜 (3.54 Å) とほぼ同程度であった。

これらの GIWAXS 測定の結果は、DPP ベースの半導体ポリマーへの TMHD および TMHD 側鎖の導入が、分岐した OD 鎖と比較して、高次のエッジオン配向ポリマー骨格を有するより高い結晶化度およびより短い  $\pi$ - $\pi$  スタッキング距離をもたらすことを示している。これらの違いは、DPP-TMHD および DPP-TMHD に基づく OFET デバイスが、DPP-OD のものよりも高い正孔移動度を示すという結果の大きな原因となり得る (図 3a、正孔移動度はそれぞれ 0.20, 0.32, 0.07 cm<sup>2</sup>/Vs であった)。ただし、GIWAXS 実験で観察された結晶性の違いは、薄膜全体で平均化されており、OFET 正孔移動度は半導体/誘電体界面の構造特性に非常に敏感なため、バルク中の結晶と直接相関しない可能性があるため解釈には注意を要する。

さらに、結晶化度および分子配向がアニール温度によってどのように影響されるかを観察するために、異なるアニール温度で生成されたポリマー薄膜について 2D GIWAXS 分析を行った。これらの分析から、DPP-OD と DPP-TMHD は熱アニール中にポリマー鎖が動くことを可能にするある程度の自由度があり、したがって薄膜の分子配向と層間距離の変化につながると結論した。このさらなる自由度は、おそらく、OD 鎖が大きなかさ高さを有し、そして TMHD 鎖がシスおよびトランス異性体の混合物を有する二重結合を含有するという事実に起因していると考えられる。対照的に、熱アニールングの結果として、DPP-TMHD 薄膜は結晶性の向上を示したが、分子配向の変化は見られず、ラメラ間隔の変動も比較したポリマーの中で最も小さかった。これら

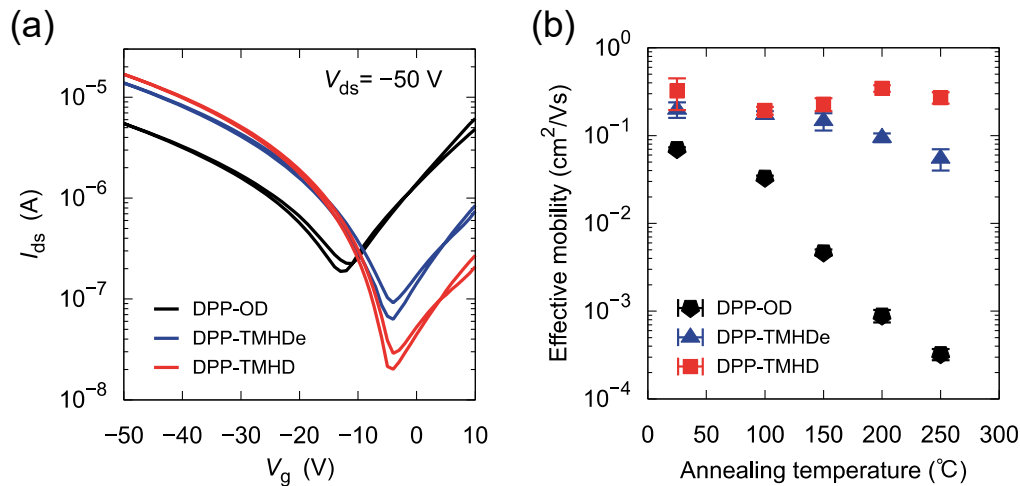


図 3. (a) DPP-OD (黒)、DPP-TMHD<sub>e</sub> (青)、および DPP-TMHD (赤) に対する、熱アニールなしの p 型動作での OFET の伝達特性、および (b) さまざまな熱アニール条件での正孔移動度の変化。

の結果は、TMHD 側鎖が他の 2 つの側鎖 (TMHD<sub>e</sub> および OD) よりもより直線的であり、成膜直後の薄膜中において強い鎖間スタッキングをもたらしたと考えられる。これらの効果は、OFET デバイスの性能において、DPP-OD および DPP-TMHD<sub>e</sub> よりも DPP-TMHD について観察されたより高い熱応力安定性に寄与していると考えられる (図 3)。

#### 参考文献：

- [1] I. Hiroo, S. Gunzi, W. Peiji, S. Kazuhiko, T. T. Bor, M. Takehiko, I. Kenichi, E. Toshiaki, H. Yoshiki, I. Koji, Y. Noritake, *Chem. Lett.* **15**, 1263-1266 (1986).
- [2] H. Minemawari, M. Tanaka, S. Tsuzuki, S. Inoue, T. Yamada, R. Kumai, Y. Shimoi, T. Hasegawa, *Chem. Mater.* **29**, 1245-1254 (2017).
- [3] A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **20**, 2240-2246 (2010).
- [4] Y. Li, B. Sun, P. Sonar, S. P. Singh, *Org. Electron.* **13**, 1606-1613 (2012).