

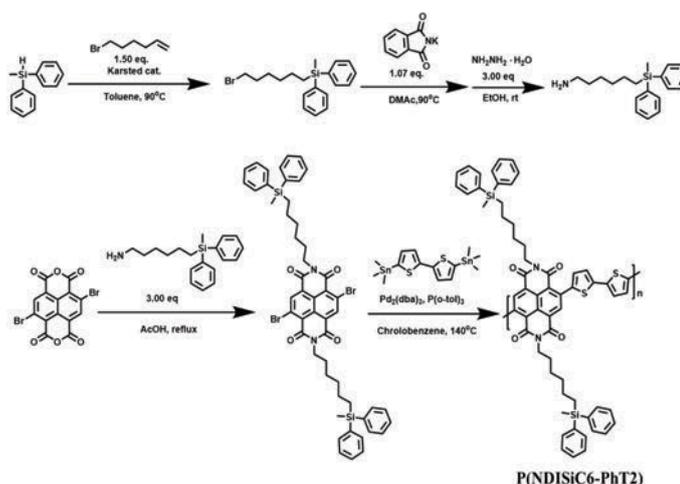
アリールシリルアルキル側鎖基を有する

電子欠損性半導体ポリマーの開発

(山形大院有機) ○佐藤宇覧・Zi-En Jiang・Wen-Ya Lee・東原知哉*

【要旨】 In this work, we developed a novel n-type semiconducting polymer with arylsilylalkyl side chains. Indeed, the objective n-type naphthalene-diimide(NDI)-based polymer, **P(NDISiC6-PhT2)**, could be synthesized by the Stille coupling polymerization of the NDI-based dibromo monomer with 2,5-distannylthiophene. In the UV-Vis spectroscopy, **P(NDISiC6-PhT2)** in the chloroform solution showed a blue-shift compared to other two polymers, **P(NDISiC8-T2)** and **P(NDI2DT-T2)**; on the other hand, **P(NDISiC6-PhT2)** in the thin film state showed a red-shift probably due to the existence of the phenyl groups at the side chain end. The GIWAXS measurement revealed that the **P(NDISiC6-PhT2)** thin film possessed more edge-on rich crystalline structures compared with the **P(NDI2DT-T2)** one. Consequently, the organic thin-film transistor (OTFT) device using the **P(NDISiC6-PhT2)** thin film exhibited a high mobility ($\mu_e = 0.1$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]) due to the excellent crystalline structure and its edge-on-rich orientation provided by the phenyl groups at the side chain terminal, despite of its relatively low number average molecular weight ($M_n = 7,700$).

【緒言】 有機薄膜トランジスタ(OTFT)は柔軟・軽量・安価といった利点がある。近年、電荷移動度向上のため、側鎖基の開発が注目されている。側鎖基は剛直な主鎖骨格に溶解性を付与するだけでなく、分子パッキング、薄膜モルフォロジー、およびデバイスに適用した際の電荷移動度等の半導体特性に大きな影響を与えることが分かっている^{1,2}。したがって、高い電荷移動度の獲得には適切な側鎖基の分子設計が求められる。中でも効果的なアプローチとして、側鎖の分岐点を主鎖から遠ざける分子設計が知られている³。この設計では良好な溶解性を維持しつつ、主鎖のパッキングを高められる工夫がなされている。我々はこの設計方針に従い、アルキルシリルアルキル側鎖基を有する π 共役系高分子材料の開発に成功している^{4,5}。しかしながら、この種の側鎖基において側鎖末端にフェニル基を導入した報告例は未だない。側鎖末端へフェニル基を導入することで、主鎖と側鎖による π - π スタッキングの相乗効果により、結晶性や結晶配向性の向上が期待できる。また、フェニル基への置換基導入により、ポリマーの表面



Scheme 1. Synthesis of **P(NDISiC6-PhT2)**.

自由エネルギーを自在に制御できる可能性がある。以上より、本研究ではアリールシリルアルキル側鎖基を有する新規 π 共役系高分子材料の開発を目的とし、合成、結晶構造解析および光・電子特性の評価を行った。

【実験】 Scheme 1 に示す通り、目的のポリマーP(NDISiC6-PhT2)の合成は Stille カップリング重縮合法を用いて行った。得られたポリマーの構造解析および特性評価には $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR スペクトル、UV-Vis スペクトルおよび GIWAXS 測定を用いた。

【結果と考察】 P(NDISiC6-PhT2)($M_n=7,700$, $D=1.17$) は Stille カップリング重縮合により得られた(Scheme 1)。また、P(NDISiC8-T2)および P(NDI2DT-T2)を比較ポリマーとして用い、諸物性評価を行った(Figure 1)。

UV-Vis スペクトル測定では、全てのポリマーは溶液状態(クロロホルム)および薄膜状態において、二つの特徴的なピークを示した。短波長側の吸収ピークは π - π^* 遷移、長波長側の吸収ピークはドナー部からアクセプター部への分子内・分子間電荷輸送(ICT)にそれぞれ帰属される。また、溶液状態に比べて薄膜状態における最大吸収波長が大きく長波長シフトしていることが分かった(Figure

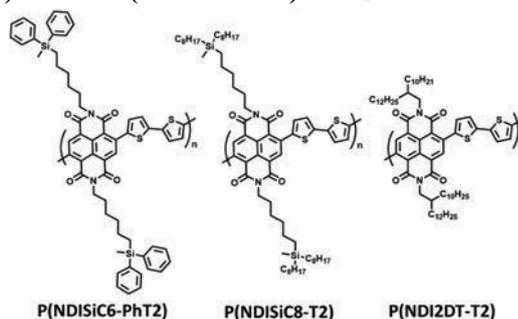


Figure 1. The chemical structures of P(NDISiC6-PhT2), P(NDISiC8-T2) and P(NDI2DT-T2).

2, Table 1)。これは薄膜状態の方が主鎖の平面性が高く、分子配向性が向上したためと考察している。P(NDISiC6-PhT2)に着目すると、溶液および薄膜状態において興味深い

挙動を示した。P(NDISiC6-PhT2)は溶液状態において他の二つのポリマーP(NDISiC8-T2), P(NDI2DT-T2)と比較して最も大きくブルーシフトしている一方で、薄膜状態においては最も大きくレッドシフトした(Figure 2, Table 1)。このことから、P(NDISiC6-PhT2)は、溶液中では分子内・分子間相互作用が弱く、主鎖の有効共役長が短いと推察される。この点は、クロロホルム溶液中での溶解性が高いことと合致する。一方、薄膜中では π 平面性が向上したため、分子内・分子間相互作用が強まったと考えられる。これはP(NDISiC6-PhT2)の側鎖末端に導入したフェニル基の影響

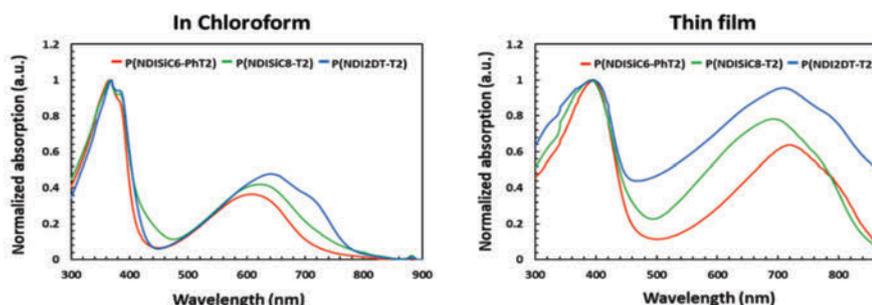


Figure 2. UV-vis spectra for P(NDISiC6-PhT2), P(NDISiC8-T2) and P(NDI2DT-T2) in chloroform solutions and thin films.

Table 1. Summary of optical properties for P(NDISiC6-PhT2), P(NDISiC8-T2) and P(NDI2DT-T2).

	λ_{\max} (sol.) [nm]	λ_{\max} (film) [nm] ^a
P(NDISiC6-PhT2)	365, 610	395, 718
P(NDISiC8-T2)	368, 624	391, 693
P(NDI2DT-T2)	370, 642	396, 709

^aThe thin films are annealed at 150°C.

響が大きいためと推定できる。特に、薄膜中では側鎖末端のフェニル基によりポリマー主鎖間の相互作用に加えて側鎖間も相互作用すると考えられ、有効共役長が最も延長したと考察できる。以上の結果から、側鎖末端へのフェニル基導入は、塗布系の電子デバイス用途に効果的であり、固体状態において良好なパッキングを誘引できることから、優れた半導体特性を示すと期待される。今回、側鎖末端の置換基がポリマーの光学特性に大きく影響を与えることが明らかになったことは大変意義深い。

次に、斜入射広角 X 線散乱(GIWAXS)法を用いて結晶構造解析を行った結果、

P(NDISiC6-PhT2)および **P(NDISiC8-T2)**薄膜はいずれも基板に対して垂直な edge-on 配向性を示した(Figures 3, 4)。対照的に、**P(NDI2DT-T2)**薄膜は edge-on と face-on の両方の配向性を示すことが分かった(Figures 3, 4)。これは、側鎖の分子鎖長、分岐様式、および側鎖末端の化学構造が異なることにより、薄膜状態におけるポリマー鎖のパッキングの仕方に違いが生じたためと考察している。次に、一次元画像から

面内方向(in-plane)における π - π stacking 間距離を求めた。**P(NDISiC6-PhT2)**および **P(NDI2DT-T2)**薄膜の π - π stacking 間距離はそれぞれ 0.386 [nm]および 0.403 [nm]と求めた。一方、**P(NDISiC8-T2)**薄膜に関しては、(010)の π - π stacking 由来のピークが確認されなかったため、 π - π stacking 間距離は算出できなかった(Table 2)。**P(NDISiC6-PhT2)**薄膜は **P(NDI2DT-T1)**薄膜と比較して短い π - π stacking 間距離を示した。**P(NDI2DT-T1)**は、分岐点の主鎖に近いこと、ポリマー間の π - π 相互作用が阻害されやすい。一方、**P(NDISiC6-PhT2)**は側鎖

の分岐点の主鎖から離れているため、ポリマー間の π - π 相互作用が阻害されにくい。その結果、分子間相互作用が増加し、 π - π stacking 間距離が短くなったと考えられる。次に一次元画像から面外(out-of-plane)方向の lamellar spacing 間距離を求めた。その結果、三つのポリマー薄膜 **P(NDISiC6-PhT2)**、**P(NDISiC8-T2)**および **P(NDI2DT-T2)**は、それぞれ 2.88 [nm]、2.74 [nm]、および 2.21 [nm]の lamellar spacing 間距離を示した(Table 2)。一般に、面外方向の lamellar spacing 間距離は側鎖構造に依存する。そのため、炭素数の

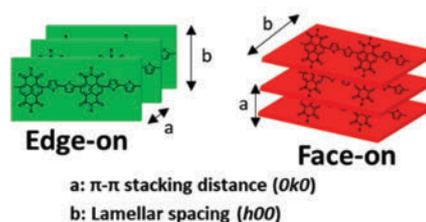


Figure 3. Edge-on and face-on orientation images of NDI-based polymers.

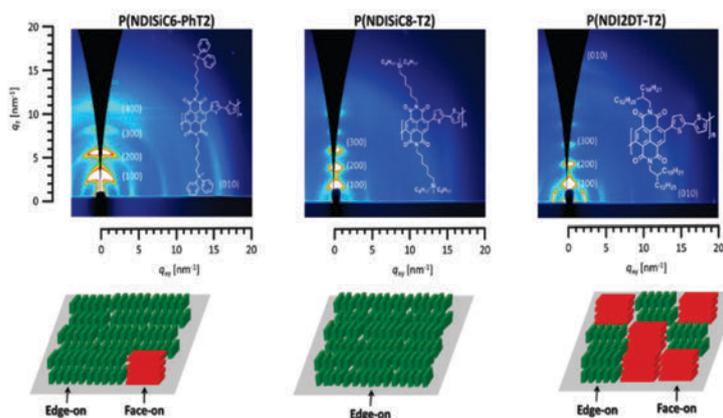


Figure 4. 2-D GIWAXS patterns and orientation images for annealed thin films of **P(NDISiC6-PhT2)**, **P(NDISiC8-T2)** and **P(NDI2DT-T2)** at 200 °C after casting from chloroform solutions.

Table 2. Crystallographic parameters of polymer thin films.

	P(NDISiC6-PhT2)	P(NDISiC8-T2)	P(NDI2DT-T2)
Lamellar spacing (nm)	2.88 (q_z)	2.74 (q_z)	2.21 (q_z)
π - π stacking distance (nm)	0.386 (q_{xy})		0.403 (q_{xy}), 0.388 (q_z)

少ない分岐側鎖を有する **P(NDI2DT-T2)**が最も小さい値を示したと考えられる。また、**P(NDISiC8-T2)**の方が **P(NDISiC6-PhT2)**より若干小さい lamellar spacing 間距離を示した。側鎖の炭素数は後者の方が小さいことを考慮すると、**P(NDISiC8-T2)**の方が **P(NDISiC6-PhT2)**に比べ、側鎖間でより密に嵌合構造を形成していると考えられる。**P(NDISiC8-T2)**薄膜では、上述の通り、(010)の π - π stacking 由来のピークが確認されなかったことから、密な嵌合構造がむしろ主鎖の π - π 相互作用を弱めているとも考えられる。

最後に、得られたポリマー薄膜の OTFT 特性評価を行ったところ、**P(NDISiC6-PhT2)**薄膜は $\mu_e = 0.1$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]の優れた電子移動度を示した。この値は代表的な NDI ポリマーである **N2200** (Figure 5, $\mu_e = 0.071$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]) と比較しても高く、**P(NDISiC6-PhT2)**薄膜の優れた結晶構造および高い edge-on 配向性が電子移動度に大きく寄与したと考えられる (Table 3)。

以上の OTFT デバイス特性評価により、アリールシリルアルキル側鎖基の有効性が示された。アリールシリルアルキル側鎖基はポリマーに良好な溶解性を付与するだけでなく、結晶性や結晶配向性を効率的に高めることができることが分かった。また、側鎖末端へのフェニル基の導入は電荷移動度向上に大きな役割を果たしたことが明らかとなった。

【結論】 本研究では、アリールシリルアルキル側鎖基を導入した新規電子欠損性半導体高分子の合成に成功した。側鎖基の形状がポリマー薄膜の光学特性および結晶形態に大きく影響を与えることが明らかになった。また、側鎖末端へのフェニル基導入はポリマーの結晶性を効率的に高め、**P(NDISiC6-PhT2)**薄膜を使用した OTFT デバイス評価では $\mu_e = 0.1$ [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]の優れた電子移動度を示した。

謝辞：半導体高分子薄膜の GIWAXS 測定は、小金澤智之博士のご協力の下、SPring-8 (BL46XU, proposal No. 2018A1794)にて行われた。

参考文献：

- [1] J. Fréchet and co-workers. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19229.
- [2] D. Y. Kim and co-workers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2758.
- [3] Z. Bao and co-workers. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604.
- [4] T. Higashihara, W. C. Chen and co-workers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 8540.
- [5] T. Higashihara, W. C. Chen and co-workers. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4396.

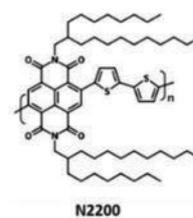


Figure 5. The chemical structure of N2200.

Table 3. Summary of OTFT performances for NDI-based polymers.

Solution	P(NDISiC6-PhT2)		N2200	
	CB	CF	CB	CF
On/Off	2x10 ²	1x10 ²	1x10 ³	6x10 ³
V _{th} (V)	25	23	26	25
μ_e^{max} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0.1	0.071	0.061	0.088

CB=chlorobenzene
CF=Chloroform