

ポリ(3-アルキルチオチオフェン)の精密合成と

有機薄膜トランジスタ特性評価

(山形大学院有機) 庄司倭・東原知哉*

(台湾中央大工) Cheng-Liang Liu*・Ming-Chou Chen*

【要旨】 In recent years, poly(3-alkylthiophene) (P3AT) derivatives with newly designed side chains have been widely studied. Poly(3-alkylthiothiophene)(P3ATT) as an example of a P3AT derivative is expected to have the improved planarity of the polymer main chain due to the S(alkyl)-S(thiophene) interaction compared to conventional alkyl-substituted polythiophenes; therefore, its organic thin-film transistor (OTFT) characteristics is expected to be improved. In this study, the analogs of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), such as poly(3-hexylthiothiophene) (**P3SC₆T**), poly(3-decylthiothiophene) (**P3SC₁₀T**) and poly(3-(2-ethyl)hexylthiothiophene) (**P3S(bC₈)T**), could be synthesized by the catalyst-transfer polycondensation method. In addition, the thermal and optical properties as well as OTFT characteristics were evaluated, comparing with those of P3HT.

【緒言】 近年、有機エレクトロニクスデバイスへの応用を志向し、ポリ(3-アルキルチオチオフェン)(P3AT)の側鎖の化学構造を新たに設計した P3AT 誘導体の研究がなされている。例えば、Fig.1(a)に示すように、側鎖に硫黄原子を挿入し、そこからアルキル側鎖を延長したポリ(3-アルキルチオチオフェン)(P3ATT)が挙げられる。Fig.1(b)に示す通り、アルキルチオ基の硫黄原子が隣のチオチオフェン環の硫黄と“分子内ロック”と呼ばれる相互作用をもたらすことにより、P3ATT 主鎖の平面性が向上し、電荷移動度が向上すると期待される。P3ATT の合成に関してはいくつか報告されているが¹、直鎖アルキルチオ基を有した高レジオレギュラーな P3ATT の数平均分子量(M_n)は 6,000 程度に留まり、高分子量体の P3ATT が得られていないことが問題である。さらに P3ATT の OTFT 特性評価を行った報告例はない。

本研究では、P3ATT を Grignard メタセシス(GRIM)重合法または熊田-玉尾触媒移動重縮合(KCTP)法により精密に合成し、熱特性や光特性を解析した。また、P3HT と比較することで側鎖基の特性に与える影響を評価した。

【実験】 Scheme 1 に示すように、GRIM 重合法(1)と Knochel 塩基を用いた KCTP 法(2)により P3ATT を合成した。また、ポリマーの溶解性の低下が懸念されるため、重合法(1)では重合温度を室温、40 °C、60 °C、および 100 °C に設定した。得られたポリマ

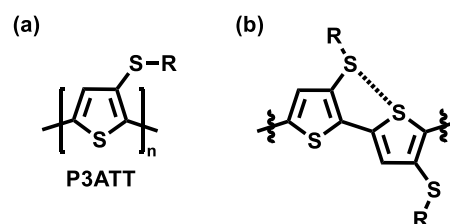
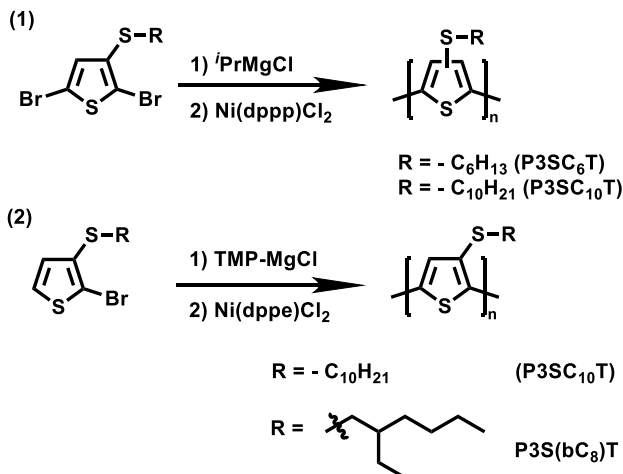


Fig.1. The chemical structures and S-S intramolecular locks of P3ATT.

一の構造解析および特性評価には $^1\text{H-NMR}$ 、SEC、TG/DTA、DSC、UV-vis 光吸収スペクトル測定を用いた。

【結果と考察】 Scheme 1 に示した GRIM 法または Knochel 塩基を用いた KCTP 法により、THF 中、様々な温度条件下でポリ(3-ヘキシルチオチオフェン)(**P3SC₆T**)、ポリ(3-デシルチオチオフェン)(**P3SC₁₀T**)およびポリ(3-(2-エチルヘキシル)チオチオフェン)(**P3S(bC₈)T**)を合成した。重合結果を Table 1 に示す。**P3SC₆T** の場合、室温下では溶解性の低下により重合中にポリマーが析出し、分子量が伸びなかった。反応温度を上昇させるとポリマーの溶解性が改善したものの、レジオレギュラリティーが低下した。Run 62 では溶媒に 1,4-dioxane を使い、100 °C で重合を行ったところ、 $M_n > 20,000$ の **P3SC₆T** を合成できたが、レジオレギュラリティーが 70% を下回った。これらの結果より、重合温度の上昇がレジオレギュラリティーの低下を引き起こすことによって溶解性の向上をもたらし、分子量が増大したと考えられる。



Scheme 1. Synthetic routes for P3ATTs using (1) GRIM method or (2) KCTP method using Knochel base.

Table 1. Polymerization results and optical properties for P3ATT.

Polymer (Run)	Method	Temp	M_n (calcd)	M_n (SEC)	D_M	R.R. (%)	λ_{\max} (CHCl ₃)
P3SC ₆ T (83)	1	r,t	30,000	8,300	1.33	84	514 nm
P3SC ₆ T (85)	1	40 °C	30,000	13,200	1.47	78	508 nm
P3SC ₆ T (87)	1	60 °C	15,000	14,000	1.47	77	520 nm
P3SC ₆ T (63)	1	60 °C	50,000	15,000	1.50	76	515 nm
P3SC ₆ T (84)	1	60 °C	30,000	19,600	1.52	69	508 nm
P3SC ₆ T (62)	1	100 °C	50,000	20,200	1.73	68	507 nm
P3SC ₁₀ T (76)	2	r,t	10,000	6,100	1.23	94	524 nm
P3SC ₁₀ T (49)	1	r,t	20,000	10,100	1.25	86	524 nm
P3SC ₁₀ T (51)	1	60 °C	15,000	12,400	1.25	77	515 nm
P3SC ₁₀ T (53)	1	60 °C	20,000	17,700	1.29	78	522 nm
P3S(bC ₈)T (99)	2	r,t	30,000	26,500	1.40	99	549 nm

一方、重合法(1)によって合成した **P3SC₁₀T** は、**P3SC₆T** よりも長いアルキル側鎖を導入しているため溶解性が向上し、室温条件でも $M_n > 10,000$ の **P3SC₁₀T** が得られた (Run 49)。ただし、**P3SC₁₀T** の合成においても **P3SC₆T** と同様に、重合温度が上昇すると数平均分子量が増大するものの、レジオレギュラリティーが低下する結果となった。逆に、重合法(2)により合成した **P3SC₁₀T** は、高いレジオレギュラリティー94%を持つが、溶解性が低く、 $M_n = 6,100$ に留まった。次に、溶解性の改善を狙い、分岐側鎖を導入した **P3S(bC₈)T** を重合法(2)により合成したところ、室温条件で高いレジオレギュラ

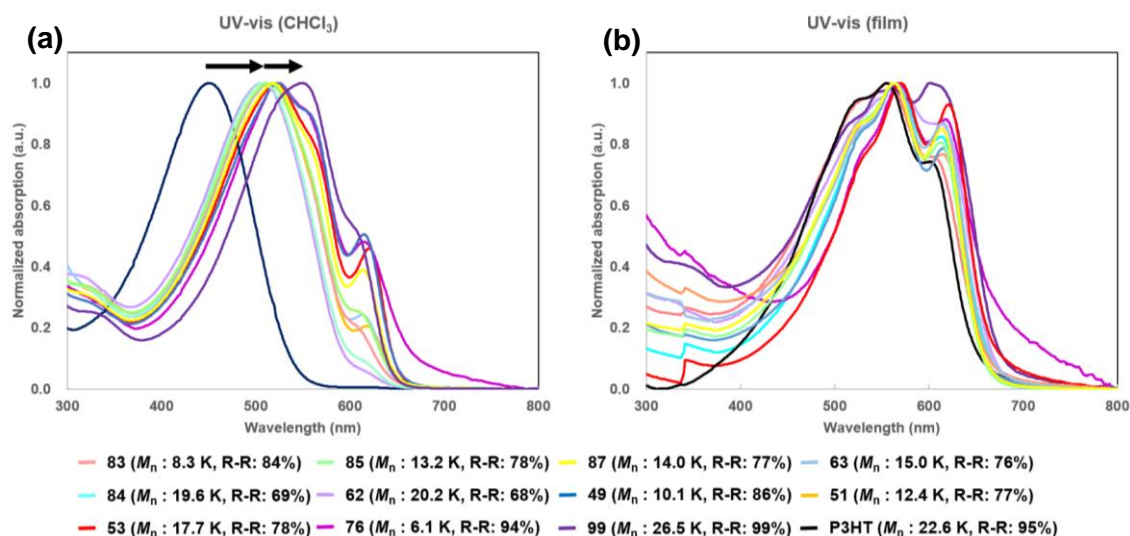


Fig.2. UV-vis absorption spectra of P3SC₆T, P3SC₁₀T, P3S(bC₈)T, and P3HT in solution (a) and film states (b).

リチー(99%)を有する高分子量体のポリマー(M_n = 26,500)を得ることに成功した。

Fig.2 に示すように、得られた全ての P3ATT および P3HT の光学特性評価を行った。分子内ロックによるポリマー主鎖の平面性の向上により、得られた全ての P3ATT の CHCl₃ 溶液中での最大吸収波長(λ_{max})が P3HT のそれよりも長波長シフトした。P3ATT で比較を行ったところ、P3SC₆T の λ_{max} = 512 nm であったのに対して、P3SC₁₀T のそれは 521 nm となり、長波長シフトが観察された。P3S(bC₈)T では、λ_{max} = 549 nm と求まり、更なる長波長シフトが観測された。これらは、分子量の増大およびレジオレギュラリティーの向上による有効共役長の伸長に起因すると考察される。

P3ATT の熱安定性を調べるため、熱重量分析(TGA)測定を行い、5%質量減少温度(T_{d5%})の評価を行った。その結果、P3HT は T_{d5%} = 444 °C に対して P3ATT は T_{d5%} = 300~345 °C の結果となり、熱安定性が若干低いことが分かった。その原因として、側鎖の-S-C-結合が熱によって分解されやすいことが示唆される。ただし、デバイス作製時の熱処理温度には十分耐えられる範囲内であった。

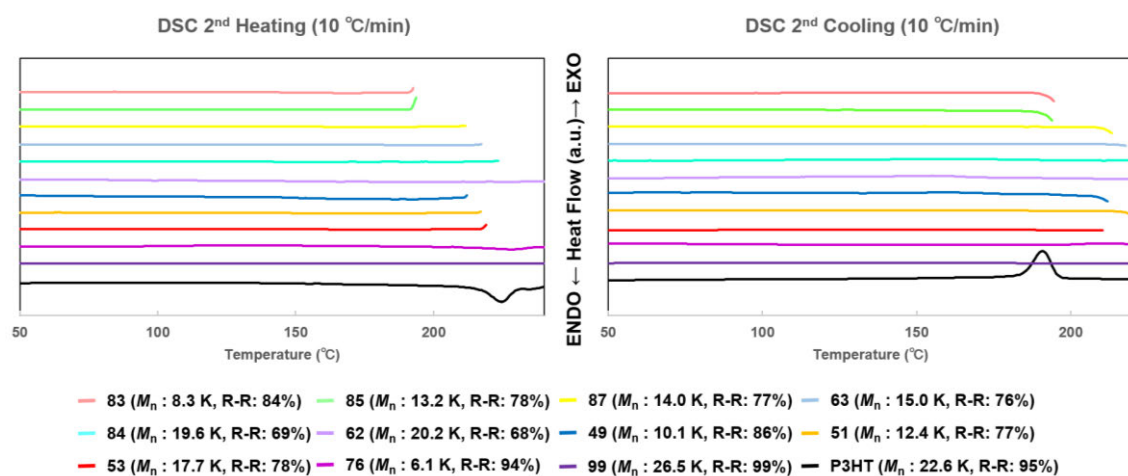


Fig.3. DSC curves of P3SC₆T, P3SC₁₀T, P3S(bC₈)T, and P3HT.

次に、**P3ATT** および **P3HT** の示差走査熱量計(DSC)測定を行った。その結果、**P3HT** では熱融解温度(T_m)および相転移温度(T_c)に由来するピークが観測されたが(Fig.3)、**P3ATT** に関しては全てのポリマーで 10 °C から 250 °C において T_m および T_c に由来するピークは観測されなかった。ポリマー主鎖の平面性の向上により、剛直性が増し、融点が高くなった結果、測定条件で相転移が観測されなかったものと思われる。また、Run 76 の **P3SC₁₀T** では 10~250 °C の条件で測定したところ、僅かではあるが T_m や T_c に由来するピークが観測された。分子量が 6,100 と低いため相転移温度が測定範囲に入ってきたと推定される。

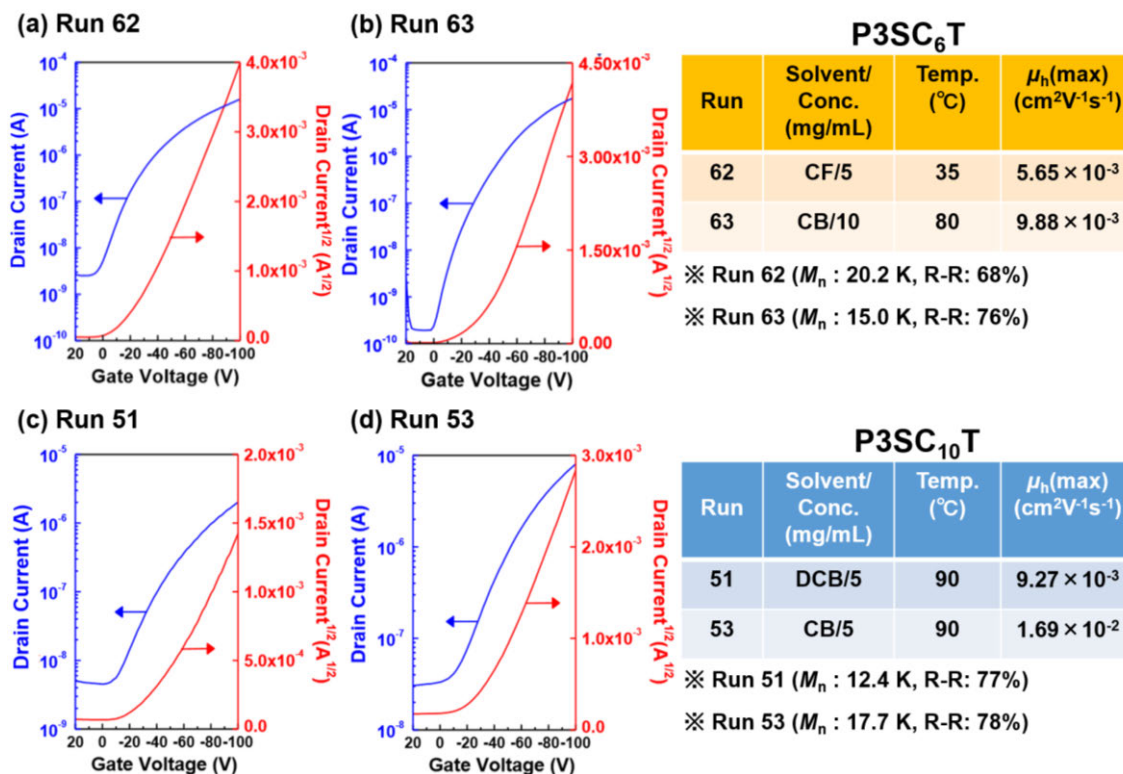


Fig 4. Transfer characteristics of OTFTs based on solution-sheared **P3SC₆T** and **P3SC₁₀T**.

Fig. 4 に示すように、得られた **P3ATT** の OTFT 特性評価を行ったところ、**P3SC₆T** では最大 $9.88 \times 10^{-3} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ (Run 63)、**P3SC₁₀T** では最大 $1.69 \times 10^{-2} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ (Run 53)の結果が得られ、分子量とレジオレギュラリティーのバランスが優れたポリマーほど高いホール移動度を示した。また、高分子量体として得られた Run 62 が低いホール移動度 $= 5.65 \times 10^{-3} (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ を示したのは、レジオレギュラリティーの低下により、ポリマー主鎖の平面性が低下したことに起因すると推察される。

【結論】本研究では、GRIM 法または Knochel 塩基を用いた KCTP 法により、**P3SC₆T**、**P3SC₁₀T** および **P3S(bC₈)T** の精密合成に成功した。その結果、側鎖構造および重合温度条件が、頭尾結合様式、分子量および光・電子特性に大きな影響を与えることが明らかになった。

参考文献:

[1] Wu, X.; Chen, T. -A.; Rieke, R. D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7671-7677.