

ポリイソブチレン鎖及びナフタレンジイミド系 *n* 型半導体高分子鎖 からなるマルチブロック共重合体の合成

山形大院有機¹ 松田直樹¹・松田萌実¹・逸見悠大¹・松井弘之¹・東原知哉¹
山形大工² 小林倫²

Abstract: In this study, we successfully synthesized novel multiblock copolymers comprised of *n*-type poly(naphthalenediimide-bithiophene) and elastic polyisobutene (PIB) segments by ternary copolymerization based on the Migita-Kosugi-Stille coupling reaction using α,ω -chain-end-functionalized PIB with bromophthalimide groups (BrPhI-PIB-PhIBr), 5,5'-di(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene, and a naphthalenediimide -based dibromo monomer. It was revealed that the polymers with 20 wt% PIB units showed good heat resistance (5 wt% weight loss temperature, $T_{d5} = 386$ °C) and good elastic properties showing tolerability to a 100% tensile strain in their thin films. The results indicate that PIB is a promising candidate as a stress relaxation unit for intrinsically stretchable semiconducting polymer materials.

1. 緒言

伸縮可能な電子デバイスを扱うストレッチャブルエレクトロニクス分野が注目されている。半導体高分子材料に本質的な伸縮性を付与する方法として、過度な結晶化を抑制するため、3種類のモノマーを使用した統計的三元共重合法が報告されている^[1]。さらに伸縮性を向上させるため、エラストマー機能をもつ脂肪族ユニットの半導体高分子主鎖への導入等が検討されている。例えば、我々の先行研究^[2]では、A: ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)鎖と B: ポリイソブテン (PIB)鎖とからなる ABA 型トリブロック共重合体を開発した。このポリマーは単体 P3HT と同等の半導体特性を維持しながら、300%の伸長歪みにも耐える優れた伸縮性を示した。また、A/B セグメントのナノ相分離による機能分担が半導体特性と伸縮性の両立において有効であることを提唱した (Figure 1)。一方、半導体高分子への伸縮性付与は、多くが *p* 型半導体高分子に関するものであり、*n* 型半導体高分子に関する研究は、現状極めて少ない。我々は、耐熱性に優れた応力緩和ユニットとして PIB に着目し、これとナフタレンジイミド (NDI)骨格をもつ *n* 型半導体高分子との組み合わせにより新規マルチブロック共重合体を開発した。本研究では、PIB 含有率の異なる共重合体を合成し、これらの耐熱性、伸縮負荷に対する耐久性、及び有機電界トランジスタ

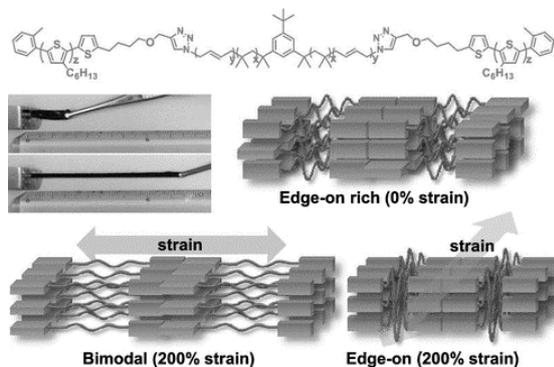


Figure 1. P3HT 鎖と PIB 鎖とからなる ABA 型トリブロック共重合体の開発

(OFET)特性を評価することで、PIB ユニットの分子量と含有量が材料特性に与える影響を調査した。

2. 実験

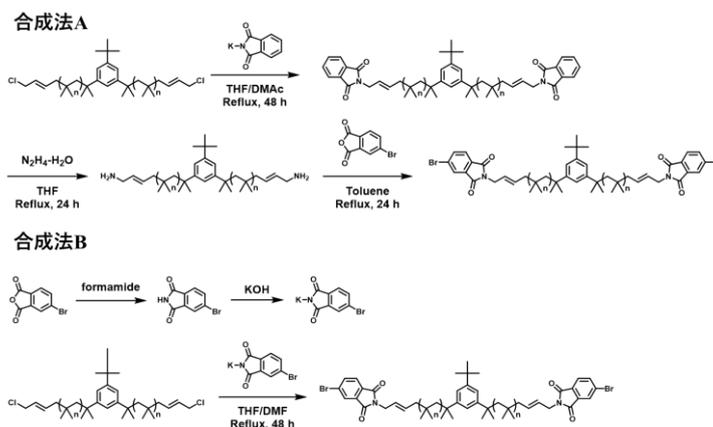
リビングカチオン重合法により両鎖末端にクロロアシル基を有する PIB (Cl-PIB-Cl) を合成した。次いで Cl-PIB-Cl の鎖末端官能基変換反応を行い、両鎖末端に 4-ブロモフタルイミド基を有する PIB (BrPhI-PIB-PhIBr) を得た (合成法 A)。

官能基変換反応の段数を短縮した合成法 B も併せて開発した (Scheme 1)。続いて、BrPhI-PIB-PhIBr、5,5'-ジスタニル-2,2'-ビチオフェン、及び NDI 含有ジプロモ化合物を用いた右田-小杉-Stille カップリング反応に基づく統計的三元共重合法により、目的のマルチブロック共重合体 **P1-P6** を合成した (Scheme 2)。

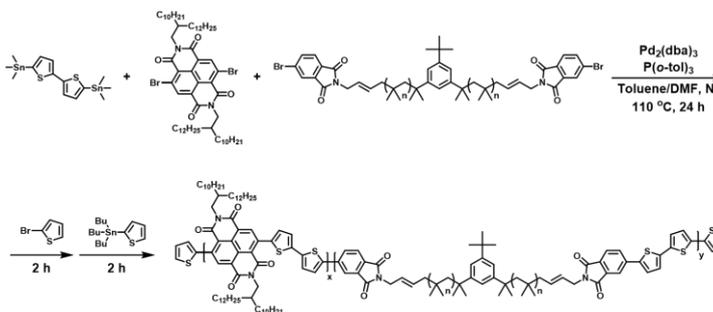
¹H NMR 及び SEC 測定により、得られたポリマーの化学構造、ブロック組成比、数平均分子量 (M_n)、及び分子量分布 (M_w/M_n) を算出した。OFET デバイスは印刷法を用いて作製し、得られた伝達曲線から電子移動度を算出した。

3. 結果と考察

BrPhI-PIB-PhIBr 及びマルチブロック共重合体の合成結果を Table 1, 2 にそれぞれまとめた。BrPhI-PIB-PhIBr の合成について、高分子量 PIB では合成法 A による鎖末端官能基の導入率が 75% で頭打ちとなったものの、鎖末端官能基変換反応の段数を削減した合成法 B に改良することにより、鎖末端官能基化率が 89% に向上した。共重合体 **P1-P6** は $M_n = 21,400$ 以上を示し、いずれも高分子量体であることを確認した。¹H NMR 測定より、得られたポリマーの PIB 含有量(重量比)は **P1/P4** = 4/7、**P2/P5** = 10/13、及び **P3/P6** = 18/23 と算出された。



Scheme 1. BrPhI-PIB-PhIBr の合成経路



Scheme 2. マルチブロック共重合体(P1-P6)の合成経路

Table 1. BrPhI-PIB-PhIBr の合成結果

Synthetic process	M_n (NMR) ^a	Fn (%) ^a	M_n (SEC) ^b	M_w/M_n ^b
A	2,600	75	2,700	1.17
B	5,600	89	6,100	1.09

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by SEC in THF as eluent based on a calibration using polystyrene standards.

Table 2. マルチブロック共重合体 P1-P6 の合成結果

Polymer	PIB unit		M_n^a	M_w/M_n^a	PNDI:PIB (mol%) ^b	PNDI:PIB (wt%) ^b	Yield (%)
	M_n	x (eq.)					
P1		0.05	31,400	3.69	98:2	96:4	45
P2	2,600	0.1	27,000	2.32	95:5	90:10	44
P3		0.2	21,400	1.78	91:9	82:18	23
P4		0.025	27,900	2.93	99:1	93:7	66
P5	5,600	0.05	25,300	2.52	97:3	87:13	79
P6		0.1	26,200	1.91	94:6	77:23	36

^aDetermined by SEC in CHCl₃ as eluent based on a calibration using polystyrene standards. ^bDetermined by ¹H NMR.

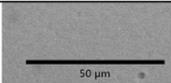
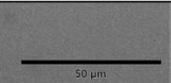
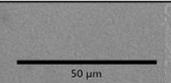
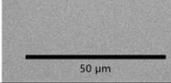
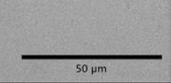
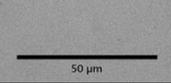
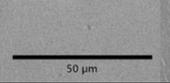
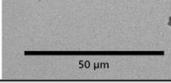
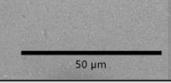
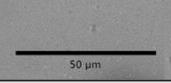
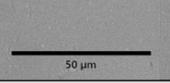
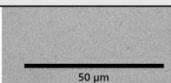
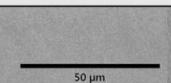
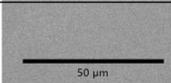
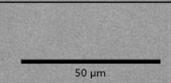
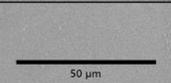
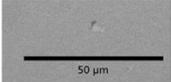
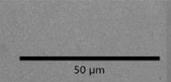
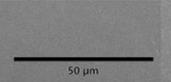
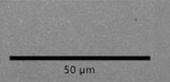
Sample	PIB content (wt%)	Strain				
		0%	25%	50%	75%	100%
P1	4				Crack	Crack
P2	10					Crack
P3	18					Crack free
P4	7			Crack	Crack	Crack
P5	13				Crack	Crack
P6	23					Crack free

Figure 2. 伸長下における P1-P6 薄膜の光学顕微鏡像

次に、P1-P6 薄膜の伸長試験を行った。PDMS 基板に転写したポリマー薄膜に 25、50、75、及び 100%の伸長歪みを加えながら光学顕微鏡を用いて観察した (Figure 2)。その結果、PIB 含有量の増加に伴って、伸長負荷に対する耐久性が向上し、特に P3/P6 では 100%の伸長下でもクラックの発生が見られず、優れた機械的特性を示した。一方、低分子量体 ($M_n = 2,600$)の PIB を含む共重合体 P1/P2 の方が高分子量体 ($M_n = 5,600$)の PIB を含む共重合体 P4/P5 に比べて高い crack-on-strain の伸長率を示し、より優れた機械的特性を示した。これは、前者の方が、ポリマーマトリクス内で PIB セグメントが均一に分布し、より効果的な応力分散に寄与したためと推定している。

得られたポリマーの熱重量測定 (TGA)の結果を **Table 3** にまとめた。**P1-P6** の 5%重量損失温度 (T_{d5})は 386 °C以上であり、PIB 含有量の増加に伴い僅かな耐熱性の低下が見られるものの、いずれも高い耐熱性を示した (**Figure 3**)。

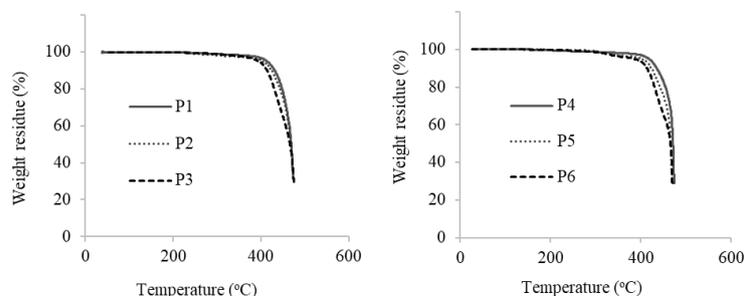


Figure 3. P1-P6 の TGA 曲線

Table 3. P1-P6 の熱特性評価

Polymer	$T_{d1\%}$ (°C) ^a	$T_{d5\%}$ (°C) ^a
P1	285	414
P2	252	404
P3	289	395
P4	268	419
P5	302	404
P6	282	386

^a 1% and 5% weight decomposition temperatures were measured by TGA.

P1-P3 薄膜を用いた OFET デバイスを印刷法により作製し、それらの伝達曲線から電荷輸送特性を評価した (**Table 4**)。その結果、PIB の添加量の増加に伴い電荷輸送特性の低下が見られるものの、PIB 高含有率の **P3** においても $\mu_e^{\text{FET}} > 10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーの比較的高い電子移動度を維持したことが分かった。

Table 4. P1-P3 薄膜を用いた OFET デバイスの特性評価

Polymer	under air		under vacuum	
	μ_e^{FET} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^a	V_{th} (V) ^a	μ_e^{FET} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ^a	V_{th} (V) ^a
P1	2.56×10^{-3}	18.0	2.79×10^{-3}	16.0
P2	1.78×10^{-3}	24.0	2.43×10^{-3}	18.5
P3	6.48×10^{-4}	27.5	1.18×10^{-3}	12.0

^a Average electron mobilities and threshold voltages of **P1-P3** thin films based on top-gate-bottom-contact OFET devices which were prepared *via* a printing process using *o*-DCB solution followed by annealing at 150 °C for 1 h.

4. 結論

本研究では、PIB 鎖と NDI 系 *n* 型半導体高分子鎖とからなる新規マルチブロック共重合体を開発し、その PIB 鎖の含有量と分子量が材料の機械的・電気的特性に与える影響について評価した。得られた共重合体は、高い耐熱性 ($T_{d5} > 386$ °C)と伸縮負荷に対する優れた耐久性 (最大 100%の伸長下でクラック発生なし)を示し、本質的な伸縮性をもつ半導体高分子材料における応力緩和ユニットとして PIB が優れたポテンシャルを有していることを示した。また、**P1-P3** 薄膜を用いた OFET デバイスでは、PIB 含有量の増加に伴う半導体特性の低下が見られたものの、いずれも $\mu_e^{\text{FET}} > 10^{-3} \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーの比較的良好な *n* 型半導体特性を示した。

【参考文献】

- [1] Mun, J.; Wang, G. J. N.; Oh, J. Y.; Katsumata, T.; Lee, F. L.; Kang, J.; Wu, H. C.; Lissel, F.; Rondeau-Gagné, S.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1-10.
- [2] Higashihara, T.; Fukuta, S.; Ochiai, Y.; Sekine, T.; Chino, K.; Koganezawa, T.; Osaka, I. *ACS Appl Polym Mater.* **2019**, *1*, 315-320.