

主鎖に捻じれた応力緩和ユニットを有する半導体高分子の開発と伸縮薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ特性

山形大院有機¹・理化学研究所² 矢萩智也¹・落合優登²・東原知哉¹

Abstract

In this study, diketopyrrolopyrrole (DPP)-based semiconducting polymers with stress-releasing units have been developed by introducing head-to-head bithiophene (2T) units with various bulky side chain groups at 3,3'-positions in main chains. Crack onset strain measurements showed that introducing 2T units improved the elastic properties of polymer thin films. The results of dichroic ratios determined by UV-Vis measurements of polymer thin films support that the polymer chains tend to be oriented along the strain direction under strains. Organic field-effect transistor characteristics based on the polymer thin films maintained and showed even higher charge mobility under strains compared to pristine films without applying strains.

1. 緒言

伸縮性ウェアラブルデバイスは、様々な形状に対する密着性が高く、医療やスポーツの分野への応用が期待されている。伸縮性ウェアラブルデバイスの作製において、半導体高分子などの材料自体に本質的な伸縮性を付与するアプローチが注目を集めている。実際に、剛直な半導体高分子の主鎖に Head to Head (HH)の結合様式を有するオリゴ(3-ヘキシルチオフェン)(O3HT)を少量導入することで、電気的特性を大きく損なうことなく機械的特性が向上することが知られている^[1]。また、それらの二面角の捻じれが大きい骨格の主鎖への導入が伸縮性に大きく寄与することが示唆されている。本研究では、主鎖の立体配座に着目し、種々のかさ高い側鎖基を持つ HH 結合様式のビチオフェン誘導体ユニット (2T unit)を、高い電荷輸送特性を持つことが知られている diketopyrrolopyrrole (DPP)骨格を有する π 共役高分子主鎖に導入することで、一般にトレードオフの関係にある半導体特性と機械的特性の両立を目指した。

2. 結果と考察

主鎖骨格として高いホール移動度を示す diketopyrrolopyrrole-thienylenevinylene thiophene 共重合体 (DPP-TVT)を選択し、標準試料とした。応力緩和ユニットとして、HH 結合の hexyl 側鎖、cyclohexyl 側鎖、及び phenyl 側鎖を有するビチオフェン誘導体を合成し、それらの両端をスタニル基で修飾することで HH 結合のビチオフェンモノマー (2T unit)を合成した。その後、DPP、TVT、及び 2T unit を任意の添加率で共重合させることで、主鎖に 2T unit を有する DPP-TVT ベースのポリマー P-Hex、P-Cyclo、及び P-Ph をそれぞれ得た (図 1)。

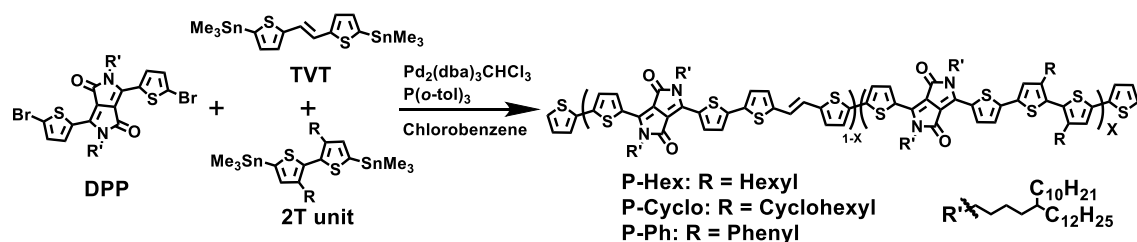


図 1. 2T unit を導入した半導体高分子の合成経路

得られたポリマーの分子量を求めるため、*o*-ジクロロベンゼン中、140℃でサイズ排除体積クロマトグラフィー(SEC)測定を行ったところ、合成したポリマーの数平均分子量 (M_n)が、16,000～25,000 に相当する(標準ポリスチレンによるキャリブレーションを用いた換算値)ことが分かった。得られたポリマーについて、熱重量分析 (TGA)を行ったところ、いずれのポリマーも 400℃以上の 5%重量減少温度 ($T_{d5\%}$) を示し、デバイス作製において十分な熱安定性を示すことが分かった (表 1)。

表 1. ポリマー合成の結果

	M_n [kg/mol] ^a	$T_{d5\%}$ [°C] ^b	DPP : TVT : 2T unit
DPP-TVT	16,000	402.5	1.0 : 1.0 : 0
P-Hex	23,200	406.3	1.0 : 0.9 : 0.1
P-Cyclo	24,700	405.9	1.0 : 0.9 : 0.1
P-Ph	20,800	405.9	1.0 : 0.9 : 0.1

^a 数平均分子量、^b 5%重量減少温度。

ポリマー薄膜の伸長歪みに対する耐久性評価のため、光学顕微鏡を用いたポリマー薄膜の 0%から 100%伸長率におけるクラックオンセット伸長測定 (crack onset strain)を行った (図 2)。50%伸長時のポリマー薄膜に着目すると、捻じれユニットの 2T unit を導入していない **DPP-TVT** 薄膜には大きな亀裂が見られた。それに対し、2T unit を導入することで 50%伸長下において、亀裂の大きさと数の減少を確認できた。さらに、**P-Ph** 薄膜においては 50%伸長下でも亀裂が全く発生しなかった。このことから捻じれユニットの導入によりポリマー薄膜の伸長歪みに対する耐久性が向上することが分かった。また、二面角の捻じれが大きいほど効果的であることが分かった。

次に、電子特性に対する 2T unit 導入の影響を調査するため、合成したポリマーを半導体層とした電界効果トランジスタ(OFET)を作製・評価した。**DPP-TVT**、**P-Hex**、**P-Cyclo**、及び **P-Ph** 薄膜の電荷移動度の平均値はそれぞれ 0.28、0.19、0.19、及び 0.20 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と求まった (表 2)。2T unit を導入しても電荷移動度の著しい低下は見られず、2T unit 導入による主鎖の π 共役系の維持は、高い電荷移動度を保持するのに有効であることが分かった。また、2T unit の側鎖の違いによる影響は観察されず、これは 2T unit の共重合比が 10 mol%と少量であるためと考えられる。

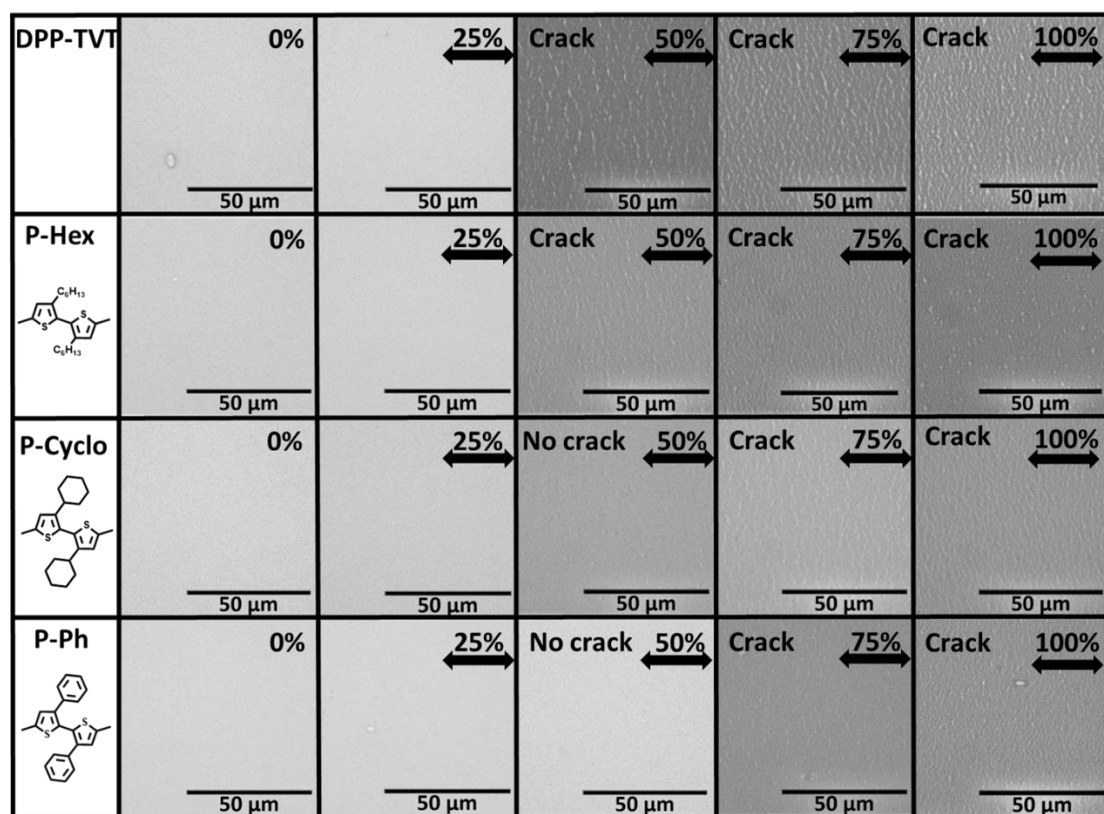


図 2. 伸長下でのポリマー薄膜の光学顕微鏡画像

表 2. 合成したポリマーの電子特性

	μ^{avg} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}^{\text{avg}}$ [10 ⁴]	$V_{\text{th}}^{\text{avg}}$ [V]	μ^{max} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]
DPP-TVT	0.28	2.86	7.59	0.34
P-Hex	0.19	1.78	16.7	0.24
P-Cyclo	0.19	2.10	13.5	0.22
P-Ph	0.20	2.53	12.9	0.24

次に、伸長下において 2T unit が電子特性に与える影響を評価するため、0%から 100%伸長させた合成ポリマーの転写膜を半導体層とした電界効果トランジスタを作製・評価した。伸長に対して平行方向の電荷移動度に着目すると、2T unit を導入していない **DPP-TVT** では、伸長に伴う電荷移動度の減少が確認された。それに対し、2T unit を導入した **P-Hex**、**P-Cyclo**、及び **P-Ph** 薄膜では、伸長に伴う電荷移動度の上昇が確認された。

(図 3)。これは、伸長によって 2T unit の二面角の捻じれが解消され、主鎖方向の電荷輸送が効率化されたためと推定される。同様の挙動は別報にも記述されている^[1]。

伸長下での薄膜モルフォロジーを調査するため、UV-Vis スペクトル測定から 0%から 100%伸長条件での二色比 (dichroic ratio: D-ratio)を求めた。伸長に伴って D-ratio が直線的に上昇すれば、伸長方向に沿ってポリマー鎖がより配向していることが分かる。しかし、伸長によりポリマー薄膜にクラックが発生すると、ポリマー鎖の配向性は変化しないか減少するため、D-ratio も変化しないか減少する。測定の結果、伸長に伴って D-ratio が直線的に増加しており、ポリマー鎖が伸長方向に沿って配向していることが確認された (図 4)。また、50%伸長時に着目すると、D-ratio が **DPP-TVT**、**P-Hex**、**P-Cyclo**、及び **P-Ph** の順に大きくなっており、より捻じれた 2T unit の導入によりポリマー鎖の配向性が高まっていることが分かった。

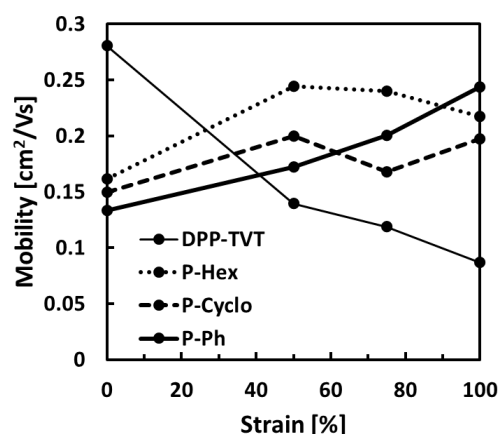


図 3. 伸長下での伸長方向に対して平行方向のポリマー薄膜の電荷移動度

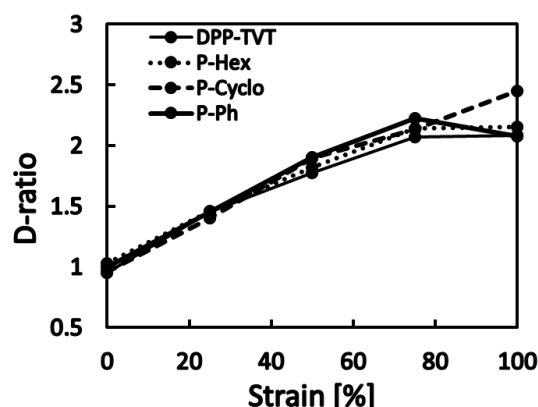


図 4.伸長下でのポリマー薄膜の二色比

3. 結論

本研究では、応力緩和ユニットとして主鎖に捻じれ部位の 2T unit を導入した新規半導体高分子の合成に成功した。主鎖に 2T unit を導入することで伸長歪みに対する耐久性が向上することが分かった。さらに、応力緩和ユニット導入時の主鎖の π 共役系の保持は、高い電荷移動度を維持または向上するのに有効であることが分かった。

4. 参考文献 1) Ochiai, Y. Doctoral dissertation (2021).

【謝辞】 有機電界効果トランジスタの作製・評価に多大なご協力を頂いた理化学研究所・創発機能高分子研究チーム・チームリーダー但馬敬介博士に深く感謝申し上げます。