

バイオ原料から誘導した応力緩和ユニットを持つ半導体高分子の合成

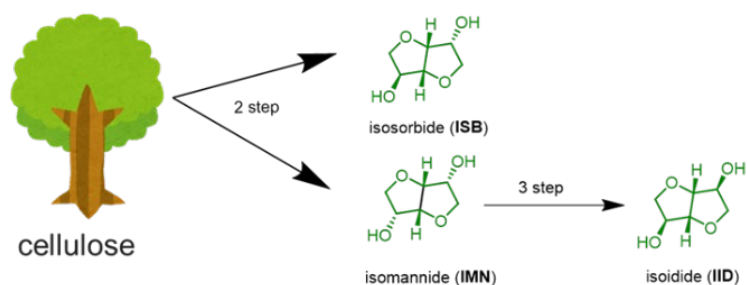
(山形大院有機¹, 国立成功大学²)[○]清水宏哉¹, Yan-Cheng Lin², 東原知哉^{1,*}

Abstract. In this study, we developed a synthetic route for new semiconducting polymers with conjugation-break spacer (CBS) derived from biobased materials. In fact, we succeeded in introducing CBS units with isosorbide (ISB), isomannide (IMN), and isoidide (IID) skeletons into the main chain of a diketopyrrolopyrrole (DPP)-based *p*-type semiconducting polymer, **P(DPP-TVT)**, by a ternary copolymerization reaction based on the Migita-Kosugi-Stille cross-coupling polymerization method. The obtained polymers showed high thermal stability suited for device applications. The charge mobility of **P1** with ISB-based CBS and **P3** with IMN-based CBS showed higher mobility than that of **P(DPP-TVT)** without CBS units. In addition, the thin-film durability toward tensile strains was evaluated. As a result, **P1** thin film showed no cracks even under a 20% strain, indicating that it has the highest durability among all the samples.

【緒言】

有機半導体高分子材料は、溶液塗布等の加工性が高く、軽量かつ柔軟なフレキシブル基板上にも薄膜作製が可能である。しかし多くの半導体高分子は結晶性が高く、薄膜に歪みを加えると容易に破断する。従って、半導体高分子材料に本質的な伸縮性を付与する分子設計指針の確立が必要である。これまで、 π 共役切断スペーサー (Chain-Break Spacer, **CBS**)を半導体高分子の主鎖の一部に組み込むことで、あえて π 共役構造を切断して結晶性を制御し、伸縮負荷に対する耐久性を付与する手法が採用されている^[1]。しかしながら、**CBS**として単純なアルキルスぺーサーが用いられる場合が多く、その化学構造が半導体特性や伸縮性に与える影響はほとんど分かっていない。

昨今の地球温暖化や環境問題等を背景に、バイオ由来成分を含む高分子材料がとりわけ注目されている。中でも、イソヘキシド構造を有するイソソルビド (**ISB**)は、高機能材料に適したバイオ由来化合物としてよく知られる (**Scheme 1**)。ISB ベースのポ



Scheme 1. イソヘキシド誘導体の合成経路

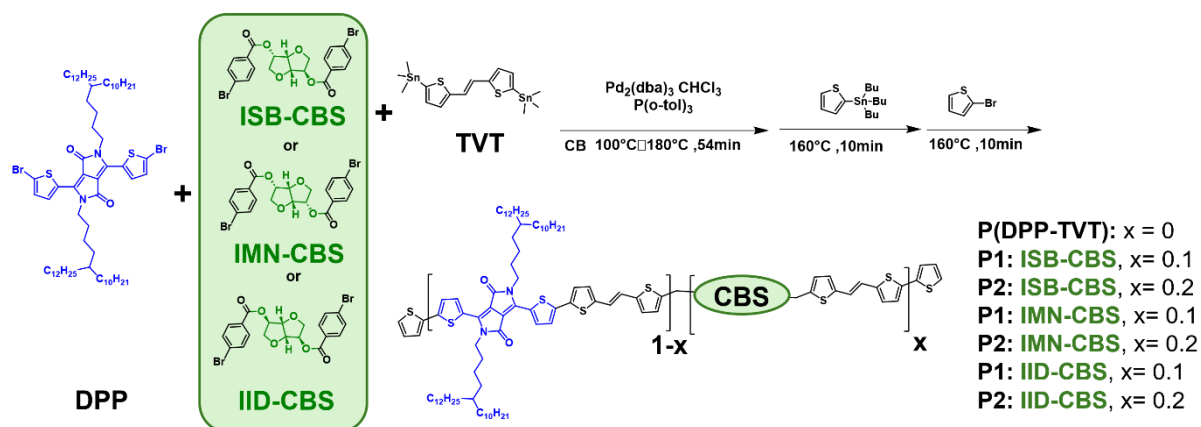
リマーは、一般に高いガラス転移温度 (T_g)、引張弾性率、紫外線 (UV)安定性、可視光線透過率等を特徴とする。しかしながら、このようなバイオ由来化合物を半導体高分子の一部に組み込み、伸縮性の向上を図った研究例はほとんどない^[2]。本研究では、**ISB**に加えてその構造異性体のイソマンニド (**IMN**)及びイソイジド (**IID**)から誘導した **CBS** が半導体高分子の諸特性に与える影響について調査した。なお、**ISB** 及び **IMN** はセルロースや糖等から 2 段階の反

応で合成され、IID は IMN からさらに 3 段階の反応を経由して合成される (Scheme 1)^[3]。先行研究^[2]より、DFT 計算の結果から、ISB、IMN、及び IID 骨格を持つ CBS (ISB-CBS、IMN-CBS、IID-CBS) のフェニル基同士がなす二面角が 134.3°、13.6°、38.1°であることが分かった。従って、ISB-CBS は最も平

面に近く、IID-CBS は屈曲し、IMN-CBS は最も屈曲していると予想される (Figure 1)。このような屈曲構造が、半導体高分子の電子特性や機械特性に与える影響について詳細を明らかにすることで、両特性のトレードオフを解消するための CBS 骨格の分子設計指針の確立につながると期待される。

【実験】

右田-小杉-Stille カップリング重合法に基づき、ジケトピロロピロール骨格をもつジプロモ体 (DPP)、ISB-CBS、IMN-CBS、または IID-CBS、及びチエニレンビニレン骨格をもつジスタニル体 (TVT) を 3 元共重合させることで、CBS 含有率の異なるポリマー P1-P6 の合成を行った (Scheme 2)。得られたポリマー溶液をメタノールに滴下し、沈殿物を回収した。次に、メタノール、アセトン、及びヘキサンを用いたソックスレー抽出により精製を行い、クロロホルム及びクロロベンゼンを用いて目的のポリマーを回収した。得られたポリマー溶液を濃縮した後、メタノールに再度滴下して再沈殿させた後、沈殿物を濾別し、減圧乾燥することで目的のポリマーを得た。P5 及び P6 は加熱下での加水分解性が高く、ソックスレー抽出による精製は行わず、メタノールへの再沈殿操作のみを行って精製した。また、対照実験として、DPP と TVT のみを用いて CBS を含まない半導体高分子 P(DPP-TVT) を合成した。



【結果と考察】

1. 重合結果と耐熱性評価

すべてのポリマーは収率70%以上で得られ、数平均分子量 (M_n) が1万を超える高分子量体であることを確認した (Table 1)。また、CBS の含有率を $^1\text{H NMR}$ により算出した。P1-P6 の熱特性を5%重量減少温度 ($T_d^{5\%}$) により評価した結果、いずれも400 °C程度を示し、優れた耐熱性を有することが明らかとなった (Table 1)。

Table 1. CBS 含有半導体高分子の重合結果

Polymer	CBS	Composition 1-x:x (by mol)		M_n	M_w/M_n	T_{d5} (°C)	yield(%)
		Calcd	$^1\text{H NMR}$				
P(DPP-TVT)	-	-	-	58,300	3.2	403	-
P1	ISB-CBS	90:10	72:28	37,900	3.4	403	70
P2	ISB-CBS	80:20	65:35	16,500	2.8	403	87
P3	IMN-CBS	90:10	N/A ^a	47,500	3.3	404	79
P4	IMN-CBS	80:20	78:22	10,200	1.8	404	70
P5	IID-CBS	90:10	98:2	13,600	2.1	408	~100
P6	IID-CBS	80:20	90:10	11,600	2.1	399	~100

^a The molar ratio of DPP (1-x) and CBS (x) units in the studied polymers determined by $^1\text{H NMR}$.

^b M_n and M_w/M_n estimated by high-temperature SEC in o-dichlorobenzene at 140 °C using polystyrene as the standard.

2. 有機薄膜トランジスタ特性

代表例として、P1、P3、及びP5 薄膜を用いた電界効果トランジスタ (OFET) 特性の比較を行った (Table 2)。P5 は他に比べて著しく低い電荷移動度を示した。ソックスレー抽出による精製を行わなかったこと

Table 2. ポリマー薄膜を用いた OFET 特性

Polymer	Max mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Average mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	On/Off ratio
P(DPP-TVT)	4.55×10^{-1}	2.58×10^{-1}	3.43×10^4
P1	8.16×10^{-1}	3.48×10^{-1}	5.18×10^2
P3	2.55×10^0	6.32×10^{-1}	6.48×10^4
P5	8.93×10^{-4}	6.00×10^{-4}	4.10×10^4

で、多く残存したオリゴマー成分が悪影響を及ぼしたと推定される。しかし、面白いことに、非 π 共役系 CBS ユニットをもつ P1 及び P3 は、完全に共役した P(DPP-TVT) よりもむしろ若干高い電荷移動度を示した。P1 及び P3 では、過度な結晶性を抑制したことで薄膜の平滑性が良くなり、高い OFET 特性を示したと推定している。

3. ポリマー薄膜の伸縮性評価

合成したポリマーの薄膜を用い、ポリジメチルシロキサン膜に転写し、0-40%の伸長歪みを加えた後、ガラス基板に再転写したサンプルを用いて、光学顕微鏡 (OM) によりクラック発生歪みを評価した。代表例として、P(DPP-TVT)、P1、P4、及び P5 薄膜の OM 像を Figure 2 に示す。図より、P1 が最も伸長負荷に対する耐久性が高いことが明らかになった。最も平面性の高い ISB-CBS を持つ P1 は結晶性が高く、機械特性が低いと考えられたが、予想外の結果であった。しかしながら、この傾向は先行研究^[2]でも同様であった。今後、P1 薄膜の結晶構造及び配向性を詳しく調べる必要がある。

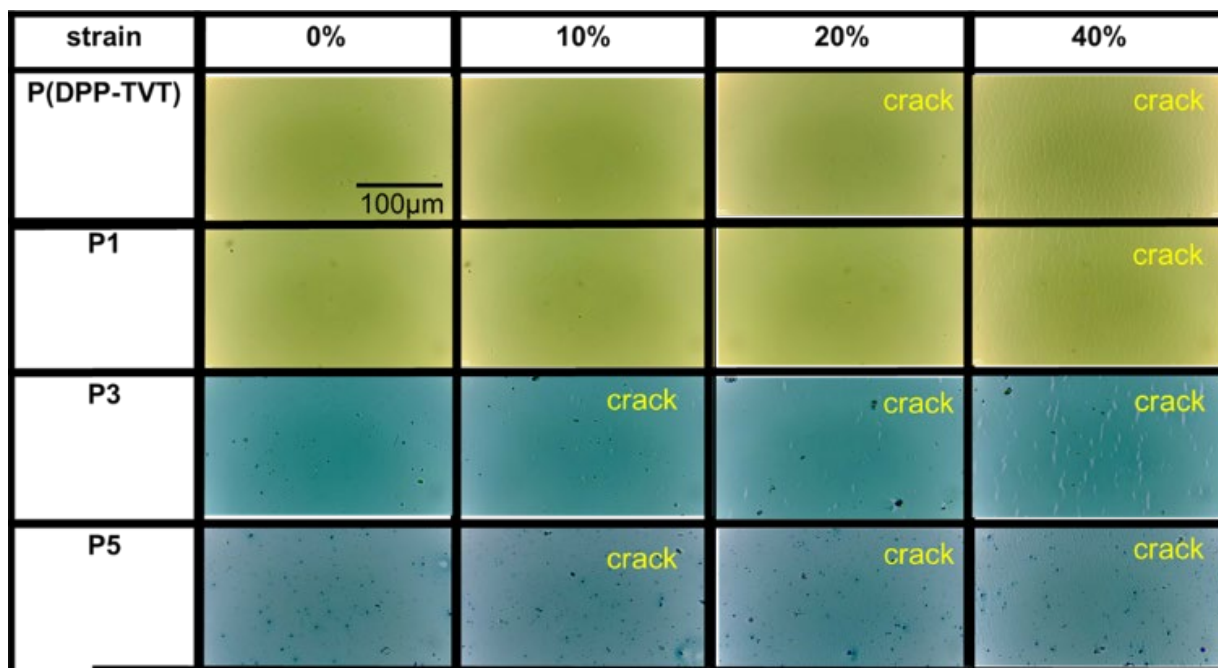


Figure 2. ポリマー薄膜の 0-40%伸長歪み下での光学顕微鏡像

【結論】

本研究では、バイオ由来化合物の **ISB**、**IMN**、及び **IID** から誘導した **CBS** を有する新規半導体高分子 **P1-P6** の合成に成功した。いずれのポリマーも $T_d^{5\%} = \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高耐熱性を示した (ただし、**P5** 及び **P6** の加水分解に対する耐性は低い)。なお、**P1** 及び **P4** 薄膜は、**P(DPP-TVT)** 薄膜と遜色ない優れた OFET 特性を示した。さらに、薄膜の伸長負荷に対する耐久性を評価した結果、**ISB-CBS** を持つ **P1** のクラック発生歪みが 40%と求まり、最も高い耐久性を示した。

【参考文献】

- [1] Mun, J. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1804222.
- [2] Matsuda, M. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 51492-51506.
- [3] Sawada, R. et al. *J. Mater. Chem. C*. **2023**, 11, 15053-15064.