

# ポリウレタンを主鎖に含む自己修復性半導体高分子の開発と トランジスタ特性

道信剛志<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学物質理工学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

## Synthesis and Transistor Performances of Self-Healing Semiconducting Polymers Containing Polyurethane Segments

Tsuyoshi Michinobu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Thin film transistors based on organic semiconducting polymers have been studied on a solid electrode. In order to utilize the soft and flexible feature of organic polymers, it is desired to add self-healing properties to semiconducting polymers. In this paper, high-performance benzobisthiadiazole (SNT)-naphthalenediimide (NDI) copolymers were synthesized by direct arylation polycondensation. It was then attempted to introduce a urethane segment into the main chain of the BBT-NDI polymers.

KEYWORDS: direct arylation polycondensation, organic transistors, semiconducting polymers, urethane

### 1. はじめに

近年、有機半導体高分子を用いた次世代エレクトロニクスの研究が進展し、柔らかさや生体適合性などを組み合わせた応用が探索されている。例えば、伸縮可能で耐水性を有する太陽電池は、選択できる太陽電池として注目されている<sup>1)</sup>。また、ヘルスケア・センサーは、超高齢化社会の到来に向けて迅速に達成しなければならない課題である。柔らかいエラストマー中に半導体高分子のナノワイヤがランダムに折り重なることで、折り曲げても劣化しないトランジスタを作製することができる<sup>2)</sup>。このようなトランジスタを皮膚に貼り付けると熱や圧力を感知できるため、生体反応のモニタリングやヒト型ロボットの開発に応用できる。

本研究では、当研究室で開発した高性能な有機半導体高分子のトランジスタに自己修復性を付与することを目的とした。水素結合部位となるウレタン構造を高分子中に組み込み、意図せず傷ついた場合にも自己修復するデバイスの創製を目指した。

### 2. 結果と考察

#### 2.1 重合条件の検討

当研究室では、ベンゾビスチアジアゾール (BBT) とよばれるアクセプター骨格を用いた半導体高分子を合成し、トランジスタにおける高い移動度を報告してきた。BBTは隣接するチオフェン環上に溶解性を確保するためにアルキル鎖を置換する必要があるが、共役平面性が低下することが問題となっていた。そこで、BBTの硫黄原子の1つをアルキルアミンで置換したSNTを新たに開発し、高い平面性と優れたトランジスタ特性を達成した。

有機半導体高分子に伸縮性や機械強度を付与しようとする研究は多数報告されているが、化学的安定性を考慮して主にp型半導体高分子が用いられてきた<sup>3)</sup>。一方、n型半導体高分子は化学的安定性と移動度両方が劣っており、改善の余地がある。本研究で用いるSNT構造は非常に強いアクセプターであるため、正孔注入を阻害する深い最高被占軌道 (HOMO) 準位を有するナフタレンジイミド (NDI) のような共モノマーと共重合すれば、電子のみを流すn型半導体高分子が

E-mail: michinobu.t.aa@m.titech.ac.jp

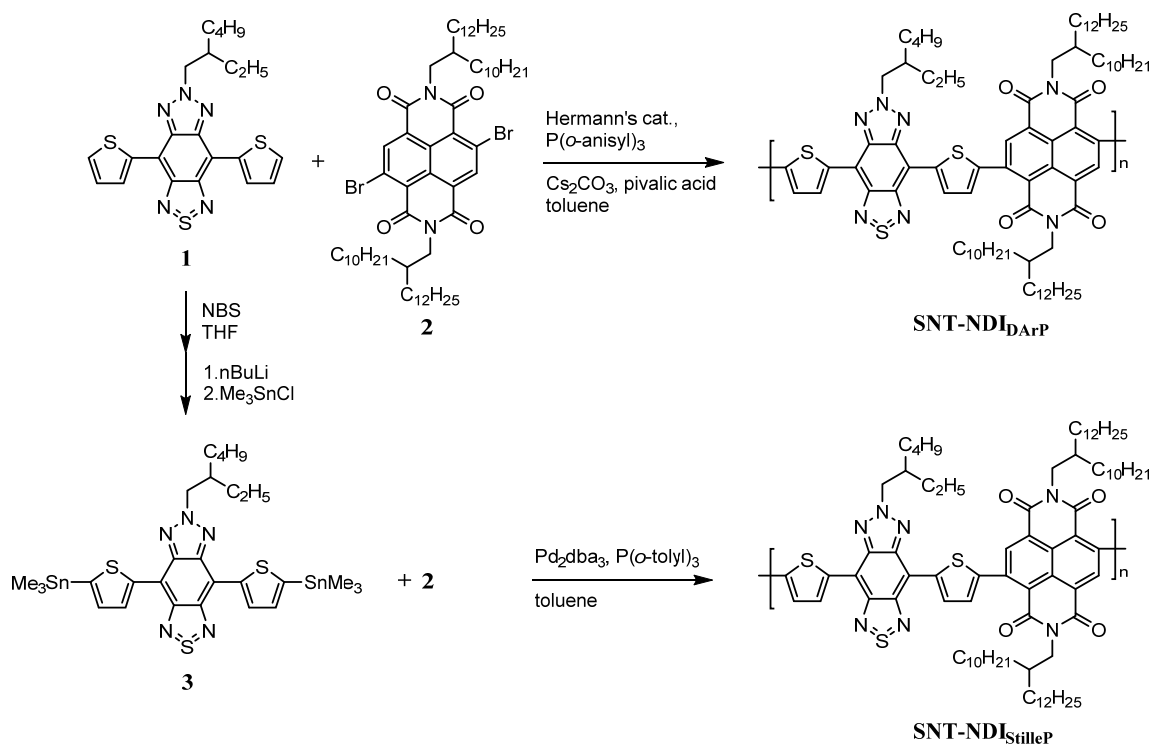


Fig. 1. Synthesis of SNT-NDI copolymer by direct arylation and Stille polycondensations.

得られる可能性がある。

まず、モノマーの合成を実施した。SNT 誘導体モノマーである 4,8-ビス(5-ブromo)-6-(2-エチルヘキシル)-[1,2,5]チアジアゾロ[3,4-f]ベンゾトリアゾール **1** は市販のベンゾトリアゾールを出発物質として 5 段階で合成した。一方、共モノマーである NDI 誘導体モノマー **2** の合成は 4 段階で実施した。中間体および各重合用モノマーの構造は NMR, IR, MALDI-TOF MS より確認した。

次に、SNT モノマー **1** と NDI モノマー **2** の直接アリアル化重縮合により対応する高分子 **SNT-NDI<sub>DArP</sub>** を合成した (Fig. 1)。直接アリアル化重縮合は芳香環の活性 C-H 結合を官能基として捉えた重合法であり、従来のクロスカップリング重合に比べて、(i)モノマー合成経路が短い、(ii)環境負荷が高い副生成物が生じない、といった利点がある。そのため、今世紀の半導体高分子の合成法として極めて重要な手法である。チオフェン環の  $\alpha$  位の C-H 結合は直接アリアル化反応において活性が高い官能基として知られているため、**1** はそのまま二官能性モノマーとして用いることができる。**1** と **2** をトルエン中、等モル比で混合し、Pd 触媒存在下、

120°C で 48 時間攪拌した。室温に冷却後、メタノール中に高分子を沈殿させた。ソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサン、ジクロロメタンで洗浄後、クロロホルムで抽出した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて標準ポリスチレンとの比較により算出した数平均分子量 ( $M_n$ ) は 4,600 であったが、多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は理論値に近い 1.9 であった。

従来法のクロスカップリング重合でも同様の高分子を合成した。**1** のチオフェン環  $\alpha$  位を N-ブromosuccinimide (NBS) で臭素化した。n-ブチルリチウム (n-BuLi) で処理した後、塩化トリメチルスズ ( $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ) と反応させて二官能性モノマー **3** を得た。**3** と **2** を等モル比で混合し、Pd 触媒を用いた Stille カップリングの条件で重合したところ、対応する高分子 **SNT-NDI<sub>StilleP</sub>** が得られた (Fig. 1)<sup>4)</sup>。上述の通り、直接アリアル化重縮合と比べて、2 段階余分なモノマー合成が必要であり、副生物として臭化トリメチルスズが生じるという問題点がある。しかし、GPC から算出した **SNT-NDI<sub>StilleP</sub>** の  $M_n$  は 61,300、 $M_w/M_n$  は 2.5 であり、直接アリアル化重縮合より高分子量体を得ることが容易であった。

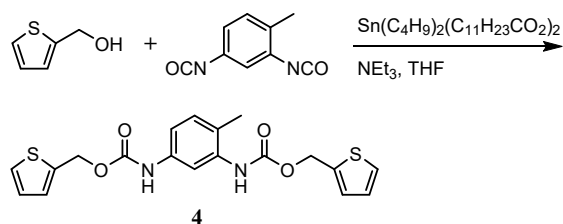


Fig. 2. Synthesis of urethane-containing monomer.

### 2.2 水素結合部位の導入

分子間の可逆的な相互作用を可能にして自己修復性を付与するために、水素結合部位としてウレタン構造を導入した共モノマーを設計した。チエニルメタノールとトリレンジイソシアネートをスズ触媒存在下、2:1モル比で反応させて4の合成を試みた (Fig. 2)。しかし、反応中に沈殿が生じ、汎用の有機溶媒には溶解しないことが分かった。すなわち、4の分子間相互作用は極めて強いことを示唆している。

### 2.3 共重合による自己修復高分子の合成

4は直接アリール化重縮合用の共モノマーであるが、上述の重合結果からも明らかなように直接アリール化重縮合の条件が最適化されていない。そのため、

現在、4のチオフェン環 $\alpha$ 位に可溶性置換基を導入した5の合成を検討中である (Fig. 3)。5のトリブチルスズ基は、Stilleカップリングの官能基であると共に、複数のブチル基により高い溶解性が期待できる。2, 3, 5から成る Stille カップリングによる共重合を実施し、対応する高分子 SNT-NDI-U<sub>StilleP</sub>を得る予定である。

### 3. まとめ

n型半導体高分子として SNT と NDI の共重合体を設計し、直接アリール化重縮合と Stille カップリングによる重合条件を検討した。直接アリール化重縮合はコスト面や環境負荷の観点から利点が多いが、現時点では重合条件が最適化されておらず、対応する Stille カップリングによる重合よりも高分子量体を得ることができなかった。また、水素結合部位として設計したウレタン構造を含むモノマーは、分子間の強い水素結合のため汎用有機溶媒に溶けないという問題が生じた。したがって、本研究の目的高分子の合成では、Stille カップリングによる重合を試験することとした。そのためのウレタン含有モノマーの合成と重合実験は現在進行中である。目的高分子が得られた後は、湿式法による薄膜トランジスタの作製と高分子膜の評価を実施する予定である。ウレタン構造の割合によってトランジスタ特性と高分子膜の機械強度が変化する様子を定量的に整理する。

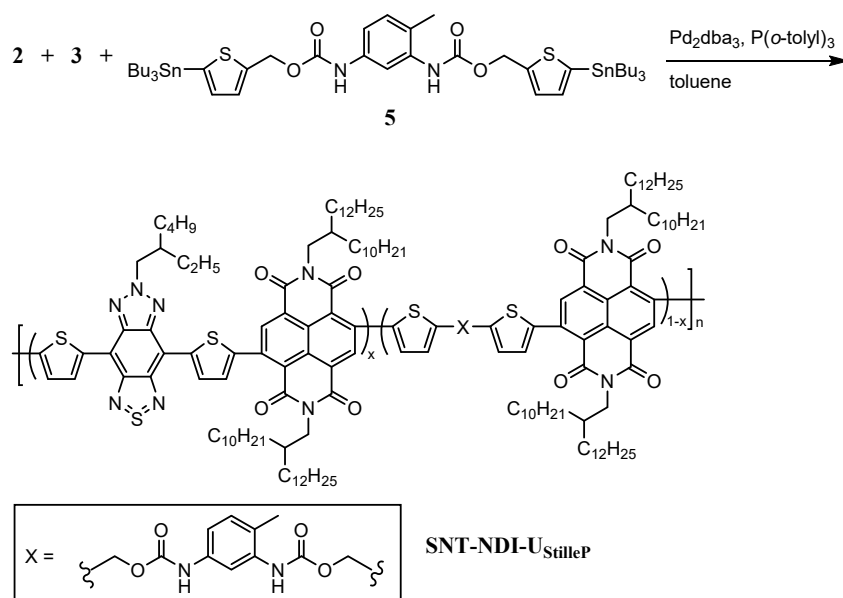


Fig. 3. Synthesis of SNT-NDI-U copolymer by Stille polycondensation.

## 文 献

- 1) H. Jinno, K. Fukuda, X. Xu, S. Park, Y. Suzuki, M. Koizumi, T. Yokota, I. Osaka, K. Takimiya, T. Someya, *Nat. Energy* **2018**, 2, 780.
- 2) J. Xu, S. Wang, G.-J. N. Wang, C. Zhu, S. Luo, L. Jin, X. Gu, S. Chen, V. R. Feig, J. W. F. To, S. Rondeau-Gagné, J. Park, B. C. Schroeder, C. Lu, J. Y. Oh, Y. Wang, Y.-H. Kim, H. Yan, R. Sinclair, D. Zhou, G. Xue, B. Murmann, C. Linder, W. Cai, J. B.-H. Tok, J. W. Chung, Z. Bao, *Science* **2017**, 355, 59.
- 3) J. Y. Oh, S. Rondeau-Gagné, Y.-C. Chiu, A. Chortos, F. Lissel, G.-J. N. Wang, B. C. Schroeder, T. Kurosawa, J. Lopez, T. Katsumata, J. Xu, C. Zhu, X. Gu, W.-G. Bae, Y. Kim, L. Jin, J. W. Chung, J. B.-H. Tok, Z. Bao, *Nature* **2016**, 539, 411.
- 4) Y. Wang, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Mori, T. Michinobu, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1707164.