

# 研究助成 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 28 日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名 東原 知哉



## 記

### 1. 研究課題名

和文 柔らかなポリチオフェン材料を用いた半導体熱可塑性エラストマーの開発
英文 Development of Semiconducting Thermoplastic Elastomers Using Soft Polythiophene-based Materials

### 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 東原 知哉	ローマ字表記 HIGASHIHARA, TOMOYA
所属大学・機関名 山形大学大学院有機材料システム研究科	英訳表記 Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University,
学部・部課名 有機材料システム専攻	英訳表記 Department of Organic Materials Science
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

### 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) 陳 文章	国立台湾大学・化学工学系・教授
(英訳表記) Chen, Wen-Chang	(英訳表記) National Taiwan University, Department of Chemical Engineering, Professor
(氏名) 宮根 聡	山形大学・大学院有機材料システム研究科・博士前期課程1年
(英訳表記) Miyane, Satoshi	(英訳表記) Yamagata University, Graduate School of Organic Materials Science, Doctoral 1 <sup>st</sup> grade student
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

#### 4.英文抄録（300語以内）

The trisiloxane-based thiophene monomers could be successfully polymerized by Kumada Catalyst-Transfer Polymerization (KCTP), affording well-defined poly(1,1,1,3,3,5,5-heptamethyl-5-(6'-(thien-3''-yl)hexyl)trisiloxane-2'',5''-diyl) (P3SiHT) with low dispersity. By the sequential monomer addition technique, we are successful in synthesizing novel all-conjugated hard-soft-hard ABA triblock copolymer, where A and B were poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and P3SiHT, respectively. In the ABA triblock copolymer thin film, a hierarchical morphology was clearly formed in which P3HT crystalline domains align in the "edge-on" orientation within the excluded area from P3SiHT domains by phase separation, as supported by differential scanning calorimetry (DSC), UV-vis spectroscopy, and grazing incident X-ray diffraction (GIXD). These phase-separated P3HT crystalline domains can be physical linkers in the semiconducting thermoplastic elastomers. From the stress-strain curve of ABA triblock copolymer ( $M_n = 29,000$ ,  $D = 1.73$ , P3HT/P3SiHT = 22/78 by wt.) measured by TMA, the elastic modulus was found to be 3.35 MPa at a 5% strain, which was much lower than that of P3HT (271 MPa). The strain at break exceeded 100% for the ABA triblock copolymer, whereas P3HT showed only less than 20%. Therefore, it is obvious that the insertion of the P3SiHT block segment provides the elasticity in the  $\pi$ -conjugated polymer films. Finally, the thin-film transistor (TFT) mobility of the ABA triblock copolymer was evaluated by bottom-gate top-contact devices. From the transfer curve, the TFT hole mobility was determined to be  $2.32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , which was comparable to or even higher than that of the pristine P3HT film. The phase separation between P3HT and P3SiHT domains may assist to cancel the trade-off relationship between the hole mobility and elasticity.

#### 5.研究目的

現在、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ、有機メモリに代表される電子デバイス構成材料の超フレキシブル化や将来的な変形、折りたたみ、ストレッチャブル化に大きな注目が集まっている。汎用半導体高分子材料であるポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は、高溶解性と高電荷移動度を示す一方、結晶性が 200°C以上と高く、成型が難しい上、もろく、デバイス搭載後の外部応力に対する脆弱性が問題になっている。フレキ化や様々な変形にも耐える電子デバイスの将来を考えると、高い伝導特性と力学・応力特性を示すエラストマーの開発は急務である。

我々は、側鎖にトリシロキサン基を有する立体規則性の高い新規ポリチオフェン誘導体の合成に成功しており、室温で液体状態であることが分かった。立体規則性と分子量の高いポリチオフェン誘導体は、通常、結晶性が高く、高い  $T_m$  あるいは高い  $T_g$  を示すため、室温で流動性を示した例はこれまでにない。そこで、このポリチオフェン誘導体を Soft セグメントとし、両側に Hard セグメントとして結晶性 P3HT ( $T_m$  220°C) を連結すれば、新しい導電性・熱可塑性エラストマーが得られるのではないかという着想に至った。

本研究では、Hard-Soft-Hard セグメントを有する ABA 型全共役ブロックポリチオフェンを新規合成し、全共役ポリチオフェン材料として世界初となる導電性熱可塑性エラストマーの開発を目的とした。なお、研究期間内に明らかにする点として、下記 2 項目を検討した。

- (1) 精密連鎖重縮合による ABA ブロック共重合体の合成検討
- (2) 半導体熱可塑性エラストマーの熱特性、モルフォロジー、ホール移動度、力学特性の評価

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

今回得られた新素材である ABA 型全共役ブロックポリチオフェンは、ナノレベルで相分離し、かつ A ドメイン内において P3HT の結晶ドメインが規則正しく並び、階層構造を構築することが明らかとなった。熱機械分析 (TMA) 測定の結果より、ABA 型全共役ブロックポリチオフェン膜は、5%伸長下で、3.35MPa の弾性率を示し、P3HT のそれ (271 MPa) よりもかなり低い値を示した。さらに、ABA 型全共役ブロックポリチオフェン膜は 100%以上の破断伸びを示し、P3HT 単体フィルム (<20%) を大きく上回った。また、有機電界効果トランジスタデバイスの伝達曲線より、ホール移動度  $2.32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が算出された。この値は、同程度の分子量の P3HT 単体ポリマーと同程度もしくはそれ以上の数値であった。TMA 測定と半導体特性評価の結果より P3HT を P3SiHT セグメントとブロック共重合体により、半導体特性と柔軟性の両立に成功した。

今後は、P3HT よりもさらに電子材料特性の高い高効率 p 型半導体 ( $>1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) や n 型半導体にも本手法を応用展開させ、実用レベルの半導体特性と柔軟性を有する新素材の開発に着手する。本研究継続により、医療材料、特に ICT を活用した健康診断医療に不可欠なフレキシブル/ストレッチャブル基盤上のバイオセンサに搭載する有機電界効果トランジスタデバイスの根幹材料となる有機半導体素材開発のプラットフォームを確立することができる。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

- ① S. Miyane, H. Mori, T. Higashihara, Synthesis and Characterization of All-conjugated Hard-soft-hard ABA Triblock Copolythiophene, *Microsyst. Technol.* 査読有, 22, 2016, 3-10.
- ② 東原 知哉, PartII 研究最前線 Chap 4 高分子反応を用いたブロック共重合体の合成, CSJ カレントレビュー. 日本化学会 編, 査読有, 2016, 印刷中.

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

1年間の短時間での成果発表はなかなかハードルが高いですが、緊張感を持ってシーズ研究の確立を目指すことが出来ました。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上