

(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

ABA ブロック共重合体の合成は、両末端 2 官能性開始剤を用いてモノマーを B,A の順に 2 ステップで添加する方法 (方法 1)、および、開始剤に対してモノマーを A,B,A の順に 3 ステップで添加する方法 (方法 2) により検討した。方法 1 では、図 1 に示す両末端 2 官能性開始剤を設計し、熊田触媒移動型重縮合を用いてチオフェンモノマーの重合検討を行った。しかしながら、通常の 1 官能性開始剤開始剤を使用した場合

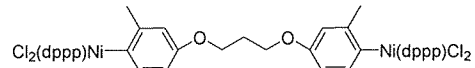


図 1. 両末端 2 官能性開始剤

と比較して、分子量分布値が大きくなることがわかった。これはハードセグメント (A) とソフトセグメント (B) との間で明確な相分離構造が求められる熱可塑性エラストマー材料としては不適であると判断し、方法 2 を採用することとした。図 2 に従い、側鎖にトリシロキサン基を有するチオフェンモノマーに対する熊田触媒移動重縮合の有効性を確認した。チオフェンモノマー前駆体と Grignard 試薬との

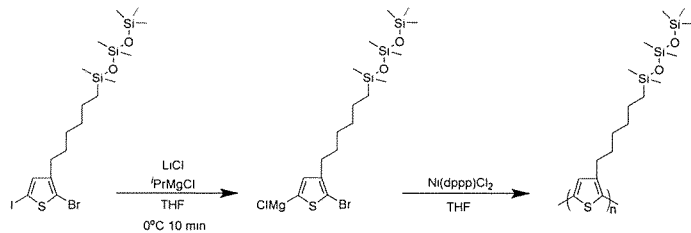


図 2. 側鎖末端にトリシロキサン基を有するチオフェンモノマーの熊田触媒移動型重縮合

反応時間を通常 30 分としていたが、10 分とする事で収率改善と高分子量化に成功した。これは反応時間を短くしたことで重合開始までの Grignard 試薬型モノマーの失活する割合が減少したためであると考えられる。

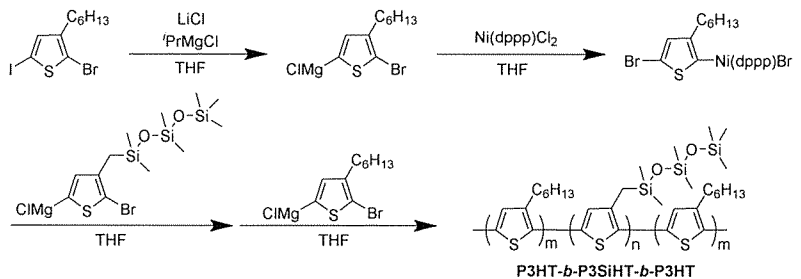


図 3. ABA トリブロック共重合体の合成

続いて図 3 に従い、重合系中に逐次的にモノマーを添加しポリ(3-ヘキシルチオフェン)(= A)と側鎖末端にトリシロキサン基を有するポリチオフェン誘導体(P3SiHT = B)セグメントからなる ABA トリブロック共重合体の合成を行った。図 4 に SEC 曲線 (UV 検出器、標準ポリスチレン) を示す。モノマーの添加に伴い、単峰性かつ狭い分子量を保ったままトップピークが高分子量側に移動していることから、目的の ABA トリブ

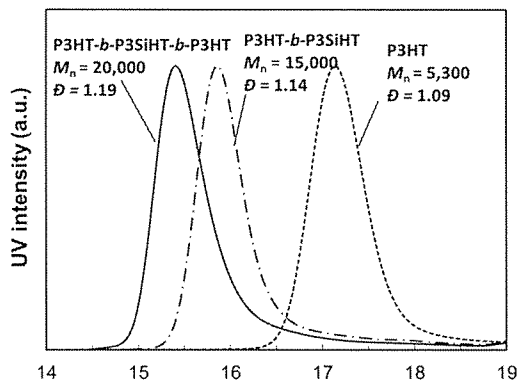


図 4. A セグメント(P3HT)、AB ジブロック共重合体(P3HT-b-P3SiHT)、ABA トリブロック共重合体の SEC 曲線

ック共重合体が得られたことが分かった。得られたポリマーの数平均分子量は 20,000 で狭い分子量分布 1.19 を示した。さらに ^1H NMR 測定より P3HT および P3SiHT セグメントの重量比は P3HT/P3SiHT = 53/47 と計算された。これは 2 種のモノマーの仕込み比とよく一致した。

以上より、熊田触媒移動重縮合による目的の ABA トリブロック共重合体の合成法が確立できた。

(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、力学的特性の評価

図 5 に ABA トリブロック共重合体の DSC 曲線を示す。P3SiHT ドメインに相当するピークは観測されなかったが、P3HT ドメインの融点 T_m 、結晶化温度 T_c に由来すると考えられる吸熱ピークおよび発熱ピークが 203 °C、169 °C にそれぞれ観測された。 T_m および T_c は P3HT 単体ポリマーと同等であることから、P3HT 結晶ドメインの存在が示唆され、

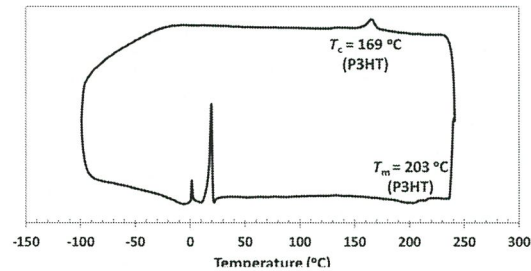


図 5 ABA トリブロック共重合体の DSC 曲線 (0 °C、20 °C 付近のピークは装置内にフローした窒素中に含まれる水分に由来)

P3HT セグメントと P3SiHT セグメントとの間で相分離構造が形成されていると考えられる。さらに UV-vis 吸収スペクトル測定より、P3HT 単体ポリマー膜に観察される 620 nm 付近の π - π スタッキング相互作用に由来する特徴的な吸収ピークが見られることも、ABA ブロック共重合体膜中に P3HT ドメインの存在することを支持している。さらに相分離構造について詳しく解析するために、ABA トリブロック共重合体薄膜の斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定および斜入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定を行った。

GISAXS 測定は BL46XU@SPring-8 に おいて、X 線エネルギー = 10.314 keV、入射角 = 0.15 °、カメラ長 = 2981 nm の条件で行った。図 6 に P3HT と P3SiHT セグメントからなるブロック共重合体 (P1-P3: 既存 AB ジブロック共重合体、P4: 今回合成した ABA トリブロック共重合体) の 1 次元プロファイルを示した。いずれのポリマーも面内方向にのみ、セグメント間の相分離構造に由来すると考えられる散乱ピークを示し、面外方向には散乱ピークが確認されなかった。また、ABA トリブロック共重合体 = P4 の

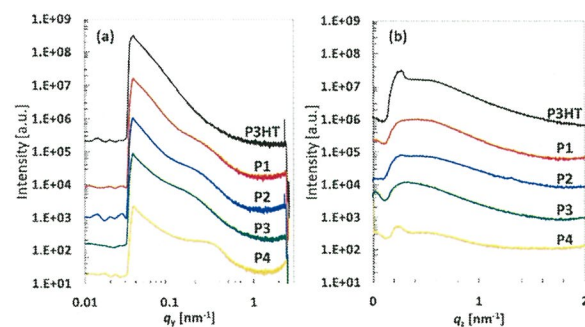


図 6. 1 次元 GISAXS プロファイル: (a) 面内方向、(b) 面外方向 (P1=P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 26,500$, $D = 1.11$, P3HT/P3SiHT = 73/27 by wt. P2 = P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 34,700$, $D = 1.17$, P3HT/P3SiHT = 56/44 by wt. P3 = P3HT-*b*-P3SiHT, $M_n = 40,800$, $D = 1.25$, P3HT/P3SiHT = 48/52 by wt. P4 = P3HT-*b*-P3SiHT-*b*-P3HT, $M_n = 20,000$, $D = 1.19$, P3HT/P3SiHT = 53/47 by wt.)

ピークが P1-P3 と比較して広角側にシフトしているのは、ABA トリブロック共重合体を構成している、P3HT および P3SiHT セグメントの分子量が、P1-P3 までの AB ジブロック共重合体と比較して小さいためであると考えられる。一方で、散乱ピーク強度が P1-P3 と比較して増大していることから、ABA トリブロック共重合体の方が AB ジブロック共重合体と比較して、相分離が促進されていると考えられる。

次に、ブロック共重合体薄膜の GIWAXS による結晶構造および配向性を評価した。GIWAXS 測定は BL46XU@SPring-8 において X 線エネルギー = 12.398 keV、入射角 = 0.12 °、カメラ長 = 174.1 mm の条件で行った。その結果、ABA トリブロック共重合体は P3HT と同様、ポリマー主鎖の π 平面が基板に対して垂直に配向する edge-on 配向性であることが明らかになった。さらにブロック共重合体中の P3HT セグメントの π - π スタッキング間距離は P3HT 単体ポリマーのそれとほぼ同程度であった。以上の結果より、P3HT と P3SiHT セグメントからなる ABA トリブロック共重合体は P3HT と同様に高い半導体特性を示すことが期待された。

続いて ABA トリブロック共重合体の機械的特性について、引張プローブを用いた TMA 測定により評価を行った。柔軟性及び伸縮性の向上を目的として、高分子量かつ P3SiHT セグメント比の大きな ABA トリブロック共重合体 P5 ($M_n = 29,000$, $D = 1.73$, P3HT/P3SiHT = 22/78 by wt.) を新たに合成した。その P5 と比較用の P3HT 単体ポリマーを用いて自立膜を作成し、サンプルとして用いた。測定結果から求めた応力ひずみ曲線を図 7 に示す。5%伸長時の曲線の傾きから、それぞれのポリマーの弾性率を算出し P3HT は 271 MPa、P5 は 3.35 MPa と計算された。これより、P3HT に P3SiHT をブロック化させることにより柔軟性が付与できることが示された。

最後に ABA トリブロック共重合体 P5 を用いて有機電界効果トランジスタデバイスを作成し、半導体特性評価を行った。測定により得られた伝達曲線を図 8 に示す。この曲線から P5 のホール移動度は $2.32 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と計算された。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することにより、半導体特性を低下させることなく、ポリマーの柔軟性を向上させることに成功した。

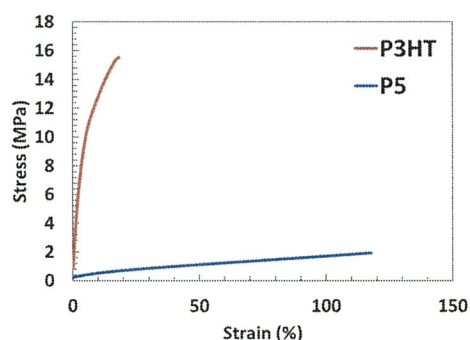


図 7. P3HT ($M_n = 20,000$, $D = 2.73$) および ABA トリブロック共重合体 P5 の応力ひずみ曲線

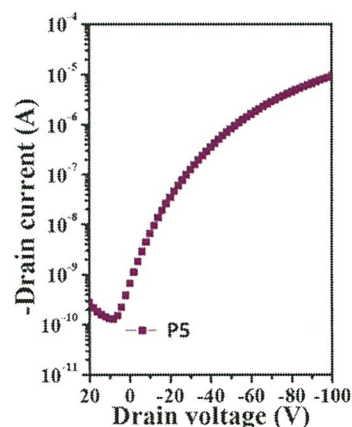


図 8. ABA トリブロック共重合体 P5 の有機電界効果トランジスタデバイスにおける伝達曲線