

令和元年5月27日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06049

研究課題名(和文)熱可塑性半導体エラストマー材料の創製とストレッチャブル電子デバイスへの応用

研究課題名(英文) Development of thermoplastic semiconducting elastomer materials and their application to stretchable electronic devices

研究代表者

東原 知哉 (Higashihara, Tomoya)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50504528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：化学/バイオセンサー等に搭載する電子デバイスのフレキシブル化・ストレッチャブル化を目指し、新規半導体エラストマー材料を創製した。実際に、ハード・ソフトポリマー鎖から構成される新規ABA型トリブロック共重合体を開発し、その階層的ナノ構造および外部応力によるモルフォロジー変化を明らかにした。得られたポリマーの力学特性および有機電界効果トランジスタ特性の評価の結果、伸縮性と半導体特性に優れた材料であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したハード・ソフトポリマー鎖から構成される新規ABA型トリブロック共重合体の階層的ナノ構造の特定に成功し、一般に二律背反する伸縮性と半導体性能の両立に対する材料設計指針を確立した。また、伸縮性電子デバイスの創成により、化学・バイオセンサーの軽量フレキシブル化が可能になり、服や皮膚に貼り付けることで、健康診断・維持管理の自動化が進むと予想される。従って、加速する少子高齢化社会において重要な革新技術と言える。

研究成果の概要(英文)：Aiming at producing flexible/stretchable electronic devices mounted on chemical/bio sensors, a new semiconducting elastomer material has been developed. In practice, we succeeded in synthesizing an ABA triblock copolymer where A and B were poly(3-hexylthiophene) (P3HT), which is a highly crystalline semiconducting polymer, and polyisobutylene (PIB), a superior elastomeric material, respectively. The deformation of the self-assembled hierarchical nanostructure of the ABA triblock copolymer thin films was clearly observed by grazing incidence small- and wide-angle X-ray scatterings. As a result of evaluation of mechanical properties and organic field effect transistor characteristics of the obtained polymer, it became clear that the developed material is excellent in stretchability and semiconductivity at the same time.

研究分野：高分子化学

キーワード：有機エレクトロニクス ブロック共重合体 エラストマー 共役系高分子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

最先端の医療工学や健康診断技術分野では、人体表面に貼り付け、または体内に埋め込んで稼動する生体センサ(例えば感温センサ、振動センサ、圧電センサ等)や情報表示のためのディスプレイの軽量化・薄膜化・ストレッチャブル化<sup>1,2</sup>が期待されている。これまで、電荷移動度やエネルギー変換効率等の電子機能が重視されたため、主に高結晶性の半導体高分子材料が設計され、電子特性は飛躍的に向上した。しかしながら、高結晶性材料は一般に硬くてろい。材料に曲げ・折りたたみ・伸縮可能な柔軟性を求めれば、電子的に不活性な柔軟ユニットを導入する必要があり、電子特性が低下するのが通例である。このような二律背反を払拭するため、高分子鎖1本に相反する機能、すなわち電子特性と伸縮性とを併せ持った新材料の開発が必要であるという着想に至った。高分子鎖1本に2種類のポリマーを導入すれば、高分子鎖末端間距離(約数nm~数10nm)の範囲内で相分離構造が形成されると予想される。特に、明確な自己組織構造が電荷輸送パスを構築し、かつ分散した伸縮性ドメインの配置により、破断を引き起こす大きな半導体ドメインをなくすことができれば、電子特性と伸縮性共に優れた材料となり得る。

### 2. 研究の目的

本研究では、結晶性の高い半導体高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)をハードセグメントA、柔らかいエラストマーであるポリイソブテン(PIB)をソフトセグメントBとするABA型トリブロック共重合体の開発を行い、新規半導体エラストマー材料の創製を行うことを目的とした。また、ストレッチャブル電子デバイスへの応用を志向し、有機電界効果トランジスタへの材料起用と特性評価も目的とした。

### 3. 研究の方法

下記の項目に従い、主に合成実験、自己組織化構造・モルフォロジー観察、電子デバイス作製・評価を行った。

- (1) P3HT鎖およびPIB鎖から構成されるABA型トリブロック共重合体の合成
- (2) 大型放射光施設SPRING-8での斜入射X線散乱測定によるブロック共重合体膜の自己組織化構造観察および応力印加時のモルフォロジー変化
- (3) 有機電界効果トランジスタの試作・評価

### 4. 研究成果

- (1) P3HT鎖およびPIB鎖から構成されるABA型トリブロック共重合体の合成

二官能性開始剤(1)を用いてイソブテンの重合を開始し、重合終了後に1,3-ブタジエンを反応させることで、両末端に塩化アリル基を有するPIB(2)を得た(図1)。トリメチルシリルアジドおよびテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を用いてポリマーを処理することにより、アリルクロリド基をアジド基に変換し、アジド基を有するPIB( $N_3$ -PIB- $N_3$ )を得た。次に、2-プロモ-5-クロロマグネシオ-3-ヘキシルチオフェンのNi触媒移動縮合重合法と続くGrignard試薬との末端官能基化反応により、鎖末端にプロモブチル基を有するP3HT(3)が得られた。さらに、アルカリ条件下、鎖末端にプロパルジル基を有するP3HT(P3HT-Alkyne)が合成された。最後に、 $N_3$ -PIB- $N_3$ とP3HT-Alkyneの高分子間でHuisgen付加環化反応を行い、HPLC分取を行うことで、所望の新規ABA型トリブロック共重合体化合物(P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT,  $M_n = 65,500$ ,  $\mu D_n = 1.53$ )を得ることに成功した。P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HTの化学構造は、<sup>1</sup>H NMR測定によって確認され、P3HTの組成は30重量%であることが分かった。

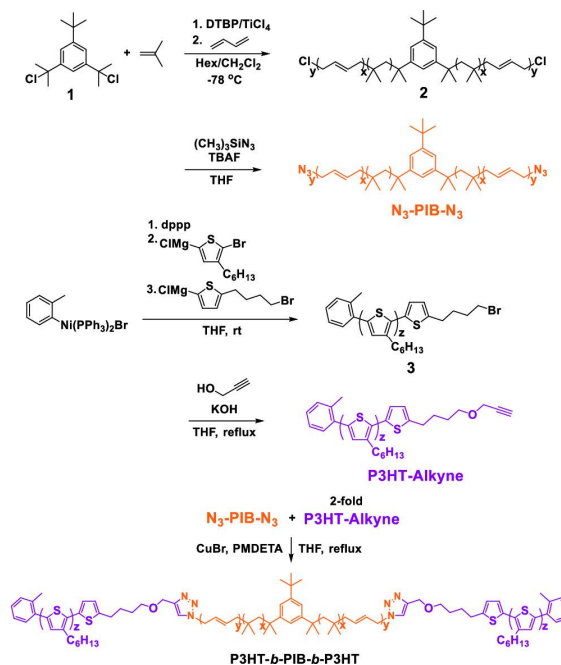


図1. P3HT鎖およびPIB鎖から構成されるABAトリブロック共重合体の合成 (Copyright© 2019 American Chemical Society)

- (2) 大型放射光施設SPRING-8での斜入射X線散乱測定によるブロック共重合体膜の自己組織化構造観察および応力印加時のモルフォロジー変化

P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜のモルフォロジーを評価するため、タッピングモードの原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。薄膜の位相画像は、25~30 nm の幅を持つナノフィブリル構造を示した (図 2a)。さらに、薄膜の斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定を行った結果、2D イメージから、面内 (IP) 方向にのみ明確な散乱スポットが観察された (図 2b)。IP 方向の GISAXS の 1D 像は、28.3 nm の *d* 間隔に相当する明確な散乱ピークを示した。これは、AFM 測定で観察されたドメイン幅とよく一致した (図 2c)。薄膜における結晶構造およびその配向を同定するため、斜入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定も行った。その結果、P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜において、側鎖が基板に対して垂直になるエッジオン配向で整列している P3HT 結晶ドメインを有することが明らかとなった。これらの

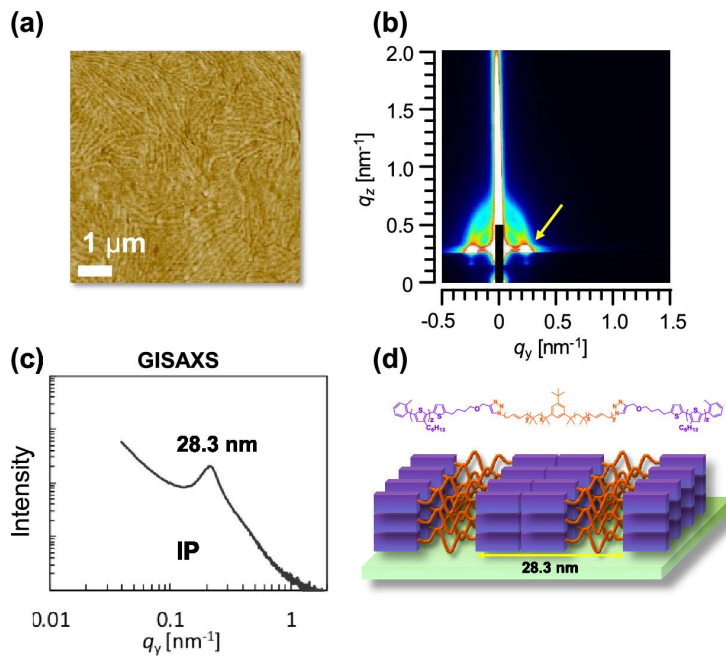


図 2. P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜の (a) タッピングモード AFM 位相像、(b) GISAXS 2D 像、(c) GISAXS 2D 像 IP 方向の GISAXS 1D 像、および (d) 階層的ナノ構造のイメージ図 (Copyright© 2019 American Chemical Society)

結果を総合的に判断すると、P3HT 結晶ドメインがエッジオンで整列している垂直配向マイクロ相分離の階層的ナノ構造が形成されていることが明らかとなった (図 2d)。

P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜に外部応力を加えた際の階層的ナノ構造の変形現象を解明するため、報告されている方法を用いて PEDOT:PSS 被覆ガラス基板からポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) 基板上に転写した<sup>3</sup>。次いで、PDMS 基板上の転写フィルムに特定の歪み ( = 0、25、50、75、100、および 200%) を加え延伸し、GIXS 測定サンプル用に Si ウェハ上に再転写した。

ひずみを 0 から 200% まで加えると、散乱ピークは高  $q_y$  領域 (26.4-18.7 nm) にシフトした。これはひずみの方向に垂直な *d* 間隔が減少したことを示唆している。しかしながら、延伸サンプルに延伸方向に対して垂直な X 線ビームを照射すると、散乱ピークが分裂し、一方の散乱ピークが低  $q$  領域にシフトした。これは、歪み方向に平行な *d* 間隔は部分的に増加したことを示唆し、加えられた応力を緩和するための PIB ドメインの不均一な伸長によって引き起こされたと考えられる。P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜の P3HT 相の結晶配向についても、GIWAXS 測定により 0~200% の歪み印加により影響を受けた。以上、GIXS 測定の結果より、P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜において、P3HT/PIB ドメイン間の相分離構造および結晶配向の両方の変形現象を明らかに示した。

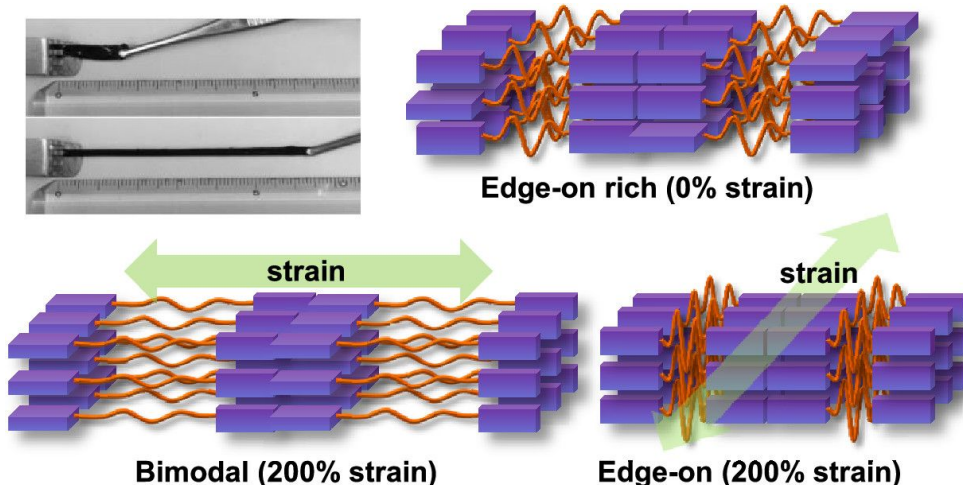


図 3. P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT フィルムの延伸前後の写真、P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜のマイクロ相分離構造の変形および結晶配向についてのモデル (Copyright© 2019 American Chemical Society)

この変形現象のモデルを図3に示す。さらに、延伸前後のP3HT-*b*-PIB-*b*-P3HTフィルムの写真(図3左上)は、伸縮自在な典型的なゴム弾性を示している。最後に、P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HTフィルムの力学特性について、室温で熱機械分析(TMA)の機器を使用することによって調査した。その結果、10%の歪み印加時に、930 MPaを示す典型的なP3HT(r.r.~98%)フィルムよりもはるかに低い1.14 MPaの引張弾性率を示した。

### (3) 有機電界効果トランジスタの試作・評価

P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT 薄膜を用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)を作製し、その特性を評価した結果、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ の高いホール移動度、5000のON/OFF電流比と-4.4 Vのしきい値電圧を示した。P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HTには、絶縁性のPIBセグメントが70%重量含まれていることを考慮すると、高い半導体特性であり、特筆すべき点である。次に、P3HT-*b*-PIB-*b*-P3HT薄膜を用いてポリエチレンテレフタレート(PEN)基板<sup>4</sup>上にフレキシブルOTFTデバイスを作製した。0.5%、1.0%および1.5%に相当する表面曲げ歪みを加えても、ドレイン電流はほぼ一定のまま変化しないことが分かった。これらの結果は、P3HTの相分離ドメインが効率的な電荷輸送のネットワークを形成していることを示唆している。

### <引用文献>

- Lipomi, D. J.; Tee, B. C. -K.; Vosgueritchian, M.; Bao, Z. Stretchable Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1771-1775.
- Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Glowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. Ultrathin and Lightweight Organic Solar Cells with High Flexibility. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 770.
- O' Connor, B.; Kline, R. J.; Conrad, B. R.; Richter, L. J.; Gundlach, D.; Toney, M. F.; DeLongchamp, D. M. Anisotropic Structure and Charge Transport in Highly Strain-Aligned Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3697-3705.
- Sekine, T.; Fukuda, K.; Kumaki, D.; Tokito, S. The Effect of Mechanical Strain on Contact Resistance in Flexible Printed Organic Thin-film Transistors. *Flex. Print. Electron.* **2016**, *1*, 035005.

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 3件)

- Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, Seijiro Fukuta, Yuto Ochiai, Tomohito Sekine, Keisuke Chino, Tomoyuki Koganezawa, and Itaru Osaka, Synthesis and Deformable Hierarchical Nanostructure of Intrinsically Stretchable ABA Triblock Copolymer Comprised of Poly(3-hexylthiophene) and Polyisobutylene Segments, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1(3)*, 315-320. 査読有  
DOI: 10.1021/acspapm.8b00087
- Satoshi Miyane, Han-Fang Wen, Wen-Chang Chen, and Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, Synthesis of Block Copolymers Comprised of Poly(3-hexylthiophene) Segment with Trisiloxane Side Chains and Their Application to Organic Thin Film Transistor, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56(16)*, 1787-1794. 査読有  
DOI: 10.1002/pola.29065
- Hung-Chin Wu, Chih-Chien Hung, Chian-Wen Hong, Han-Sheng Sun, Jau-Tzeng Wang, Go Yamashita, Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, and Wen-Chang Chen<sup>\*</sup>, Isoindigo-Based Semiconducting Polymers Using Carbosilane Side Chains for High Performance Stretchable Field-Effect Transistors, *Macromolecules* **2016**, *49(22)*, 8540-8548. 査読有  
DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02145

### [学会発表](計 5件)

- Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, Synthesis and Morphological Study of Intrinsically Stretchable-Conjugated Block Copolymers, The 4th International GISAS Conference (GISAS 2018), September 4-7, 2018
- Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, Synthesis of Semiconducting Elastomers Having "Soft" Polythiophene Segments, Emerging Polymer Technologies Summit 2017 (EPTS'17), November 22-24, 2017
- Tomoya Higashihara<sup>\*</sup>, Synthesis of Semiconducting Polymers for Stretchable Organic Field Effect Transistor Application, 2017 NCU Ch&ME Workshop: Materials Chemistry and Physics, November 10, 2017
- 東原 知哉、半導体高分子の精密合成と柔軟性付与、高分子講演会(東海)、2017年7月21日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://higashihara-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名： 福田斉二郎

ローマ字氏名： Fukuta, Seijiro

研究協力者氏名： 陳文章

ローマ字氏名： Chen, Wen-Chang

研究協力者氏名： 尾坂格

ローマ字氏名： Osaka, Itaru

研究協力者氏名： 関根智仁

ローマ字氏名： Sekine, Tomohito

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。