別紙　6. 研究内容及び成果の本文

所属　山形大学大学院有機材料システム研究科
氏名　東原　知哉
研究課題　ヒンジ構造を導入した半導体高分子の合成と伸縮性有機エレクトロニクス材料への応用

1　ヒンジ型半導体高分子の分子設計と合成

本研究では、半導体高分子材料における電荷輸送特性と伸縮性のトレードオフを解消するため、外力に応答して立体構造を変化させるチアンスレン（TA）をポリマー主鎖中のヒンジ型共役切断スペーサー（CBS）として導入した。屈曲した TA が伸長時に平面化し、局所的に応力を緩和しながら有効共役長と電荷輸送経路を回復するという仮説を立てた。比較対象には、剛直かつ平面構造を有するジベンゾジオキシン（DO）骨格を用いた。

図 1 に示す合成経路に従い、NDI とビチオフェンを基本骨格とする *n* 型半導体高分子 PNDI-2T に対し、右田・小杉・Stille カップリング反応に基づく統計的三元共重合を適用し、TA 含有率の異なる TA10、TA20、TA25、TA35、及び DO10、DO20 を合成した。実測 CBS 含有率は TA 系列で 9〜33 mol%、DO 系列で 8〜18 mol%であり、数平均モル質量は 16,500〜25,300 g mol^{-1}、分子量分布は 1.41〜1.60 であった。以上より、ヒンジ構造の組成と幾何学的性質を系統的に比較できる材料群を構築した。

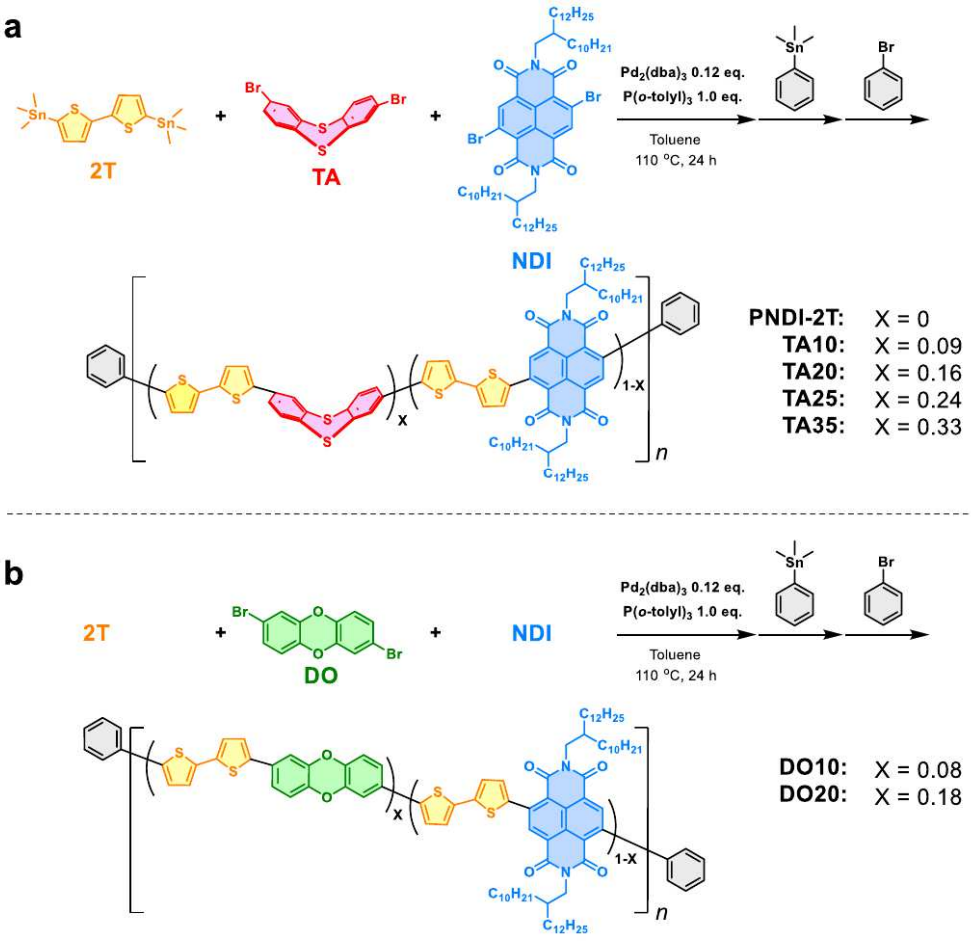


図 1　(a) TA をヒンジ型 CBS として導入した高分子（TA10〜TA35）及び (b) 平面型 DO を導入した比較高分子（DO10、DO20）の合成スキーム。

UV-vis 吸収測定では、未伸長状態の TA 含有高分子は PNDI-2T より短波長側の吸収を示し、TA 導入による共役の部分的な切断が確認された。一方、薄膜を伸長すると長波長吸収が増大し、吸収端が赤方偏移した。凝集成分の割合は伸長前後でほぼ一定であったことから、この変化は単純な主鎖配向ではなく、TA のヒンジ型構造が平面化して有効共役長が回復した結果と考えられる。これは申請時に提案した「伸長に応答する分子ヒンジ」の作動を分光学的に支持する結果である。

2　ヒンジ構造による伸縮性の向上と高次構造の適応

合成したポリマーの薄膜を PDMS 基板上で 0〜60%まで伸長し、光学顕微鏡によりクラック発生歪み（COS）を評価した。PNDI-2T では 20%伸長でクラックが発生したのに対し、TA20 及び TA25 では 40%、TA35 では 50%まで COS が向上した。TA10 の COS は 20%であったが、同じ伸長率におけるクラック数は PNDI-2T より少なかった。これに対し、平面型 DO を導入した DO10 及び DO20 では COS は 20%にとどまり、クラック数と幅も増大した。したがって、単に共役を部分的に切断するだけではなく、屈曲した TA が局所的な構造自由度を与えることが、応力集中の抑制に重要であることが示された。

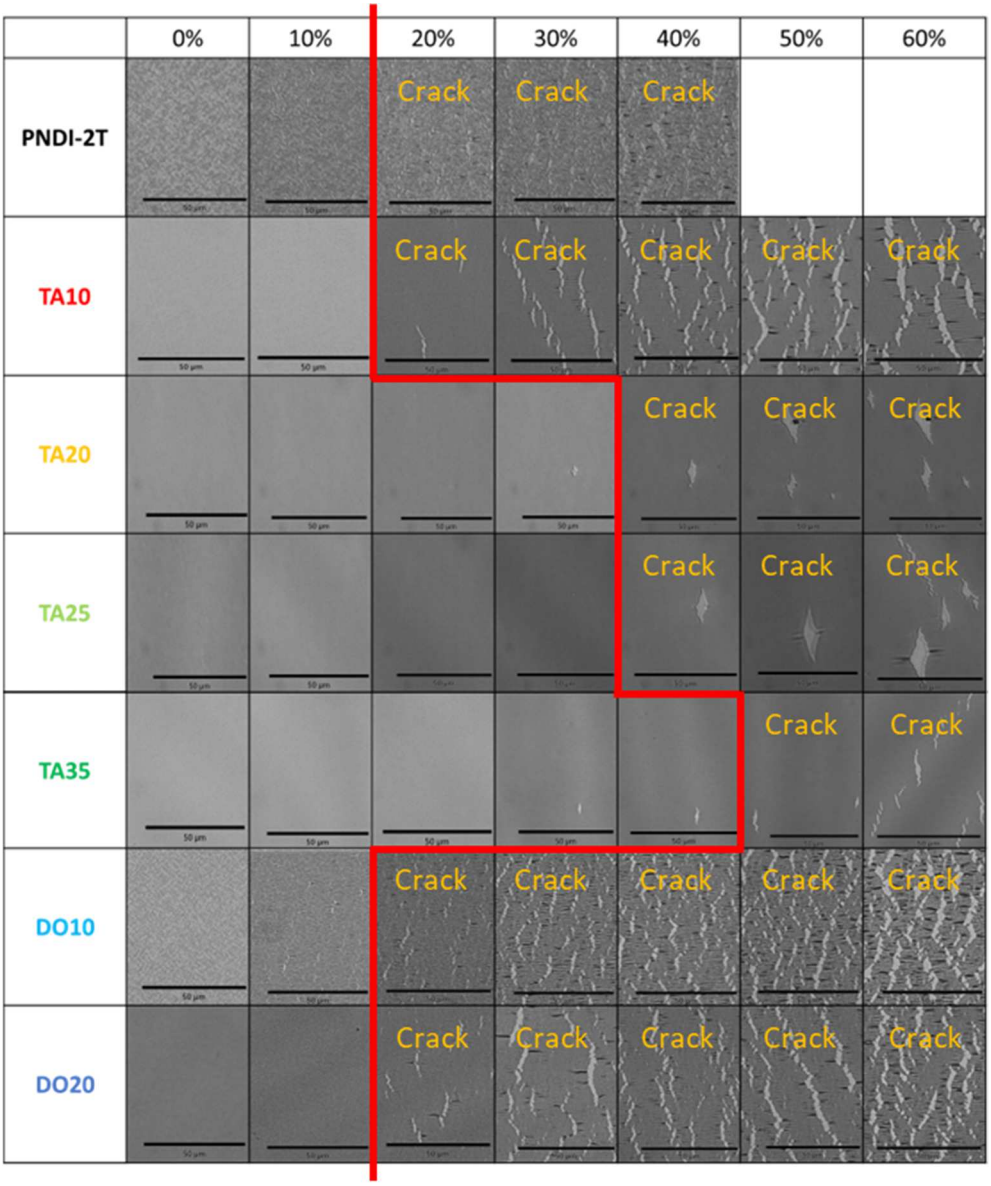


図 2　各ポリマー薄膜の伸長下における光学顕微鏡像。赤線はクラック発生境界を示す。

AFM 観察では、20%及び 60%伸長時に TA10 が比較的平滑な表面を維持したのに対し、DO10 では表面粗さが大きく増加し、微小クラック形成に対応する凹凸が観察された。GIWAXS 解析でも両者の応答は明確に異なった。DO10 は伸長に伴ってラメラ間隔が単調に収縮し、π-π スタッキングの変化も方向依存性を示したことから、剛直な平面主鎖では歪みが局所化し、分子パッキングの乱れが蓄積すると考えられる。一方、TA10 では低歪み域でラメラ間隔及び π-π スタッキングがいったん収縮した後、高歪み域で両方向とも部分的に回復した。また、edge-on 配向への一方向的な再配向ではなく、face-on/edge-on が共存する二峰性配向へ移行した。すなわち、TA10 は結晶ドメイン全体を大きく再配列するのではなく、ヒンジ周辺の局所的なコンフォメーション調整によって歪みを分散し、電荷輸送に必要な多方向の分子間接触を保持すると解釈できる。分光・形態・散乱測定を総合することで、「ヒンジの平面化—応力緩和—分子パッキングの回復」という一連の適応機構を明らかにした。

3　伸長下及び繰り返し変形後の電子輸送特性

得られた高分子を活性層とするボトムゲート・トップコンタクト型有機電界効果トランジスタを作製し、伸長方向に対して平行及び垂直な方向の電子移動度を評価した。未伸長時の TA10 の電子移動度は約 3.7×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} であった。40%伸長時には平行・垂直方向でそれぞれ 6.3×10^{-3} 及び 5.9×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} まで増加し、60%伸長時にも 3.9×10^{-3} 及び 3.5×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} を維持した。これは未伸長時と同程度であり、輸送方向による差も小さい。PNDI-2T 及び DO10 が高歪み域で移動度低下と異方性を示したことと対照的であった。

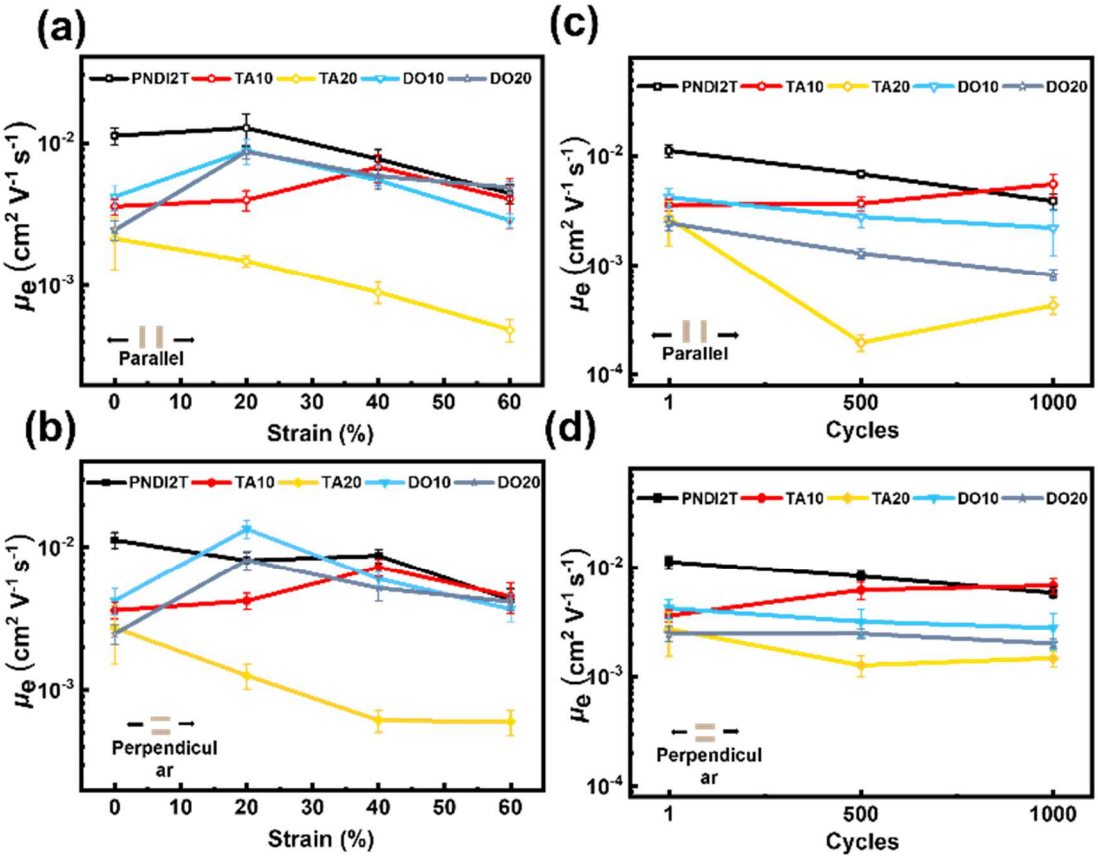


図 3　(a, b) 伸長率に対する電子移動度、(c, d) 60%伸縮サイクル後の電子移動度。

さらに 60%の伸長・解放を繰り返したところ、多くの高分子では 500 回以降に電子移動度が低下したのに対し、TA10 では移動度がわずかに増加した。1,000 回後の電子移動度は垂直・平行方向でそれぞれ 5.9×10^{-3} 及び 4.8×10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1} に達し、優れた機械耐性とほぼ等方的な電子輸送を示した。この増加には、繰り返し変形による局所応力の緩和、薄膜と基板の接触改善、及び TA ヒンジのコンフォメーション調整が複合的に寄与したと考えられる。

以上より、TA 含有率を適切に制御した TA10 では、ヒンジ構造が伸長に応答して主鎖と分子パッキングを再編成し、60%伸長下及び 1,000 回の繰り返し変形後にも安定した電荷輸送を維持することを実証した。CBS 導入による未伸長時の移動度低下は今後の課題であるが、半導体特性と伸縮性のトレードオフを分子の動的構造変化によって緩和する設計概念は確立できた。今後、TA 導入量・導入位置・分子量・主鎖構造を最適化することで、高移動度化と機械的耐久性の両立が期待される。