

## [研究助成 (A)]

## スキンエレクトロニクスに向けた自己修復能を有する 有機半導体高分子の開発

Development of Self-Healing Organic Semiconducting Polymers for Skin Electronics Applications

2191032



研究代表者

東京工業大学 物質理工学院

准教授

道 信 剛 志

### [研究の目的]

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無機半導体では実現できない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“洗濯できる有機太陽電池”として注目されている。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。このようなトランジスタを皮膚に貼りつ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。

当研究室では、半導体高分子を用いたトランジスタの開発に従事しており、ベンゾビスチアジアゾール (BBT) と呼ばれるアクセプター骨格を用いた高移動度高分子を報告してきた。p型半導体高分子は正孔移動度 ( $\mu_h$ )  $3.22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、n型半導体高分子は電子移動度 ( $\mu_e$ )  $5.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成しており、アモルファスシリコンを大きく凌駕している。本研究では、高分子トランジスタをスキンエレクトロニクスに応用するため、自己修復性を付与することを目的とした。そのためには自己組織化する部位を導入する必要があるため、水素結合部位となるアミド構造を高分子主鎖に組み込み、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。アミド結合を選択した理由は、典型的な水素結合形成ユニットであり、ポリアミドは既にエンブレとして実用化されているため産業応用に繋がりやすいからである。ポリアミド単独では高い機械的強度は得られるが、自己修復性は十分でないかもしれない。しかし、拡張した共役主鎖骨格に基づく強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用を有する半導体高分子と組み合わせることで優れた自己修復性が発現する可能性がある。例えば、ポリエチレンは汎用プラスチックであり、通常、自己修復性を示さないが、極性オレフィンと共重合するとエラストマー特性と自己修復性が現れるという報告がある。このように、自己修復能をもたない既存の高分子に極性官能基を導入することで、新たに自己修復材料とすることが可能である。したがって、本研究では、有機半導体高分子と極性のアミド基の組合せで自己修復材料を設計した。高分子中のアミド基密度を最適化することで、移動度の低下を最低限に抑え、実用材料になり得ると期待した。

### [研究の内容、成果]

まず、BBT 誘導体モノマーである 4,8-ビス(5-ブロモ)-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の合成を5段階で実施した(図1)。市販のベンゾトリアゾール **1** を出発物質とし、塩基で処理して生成

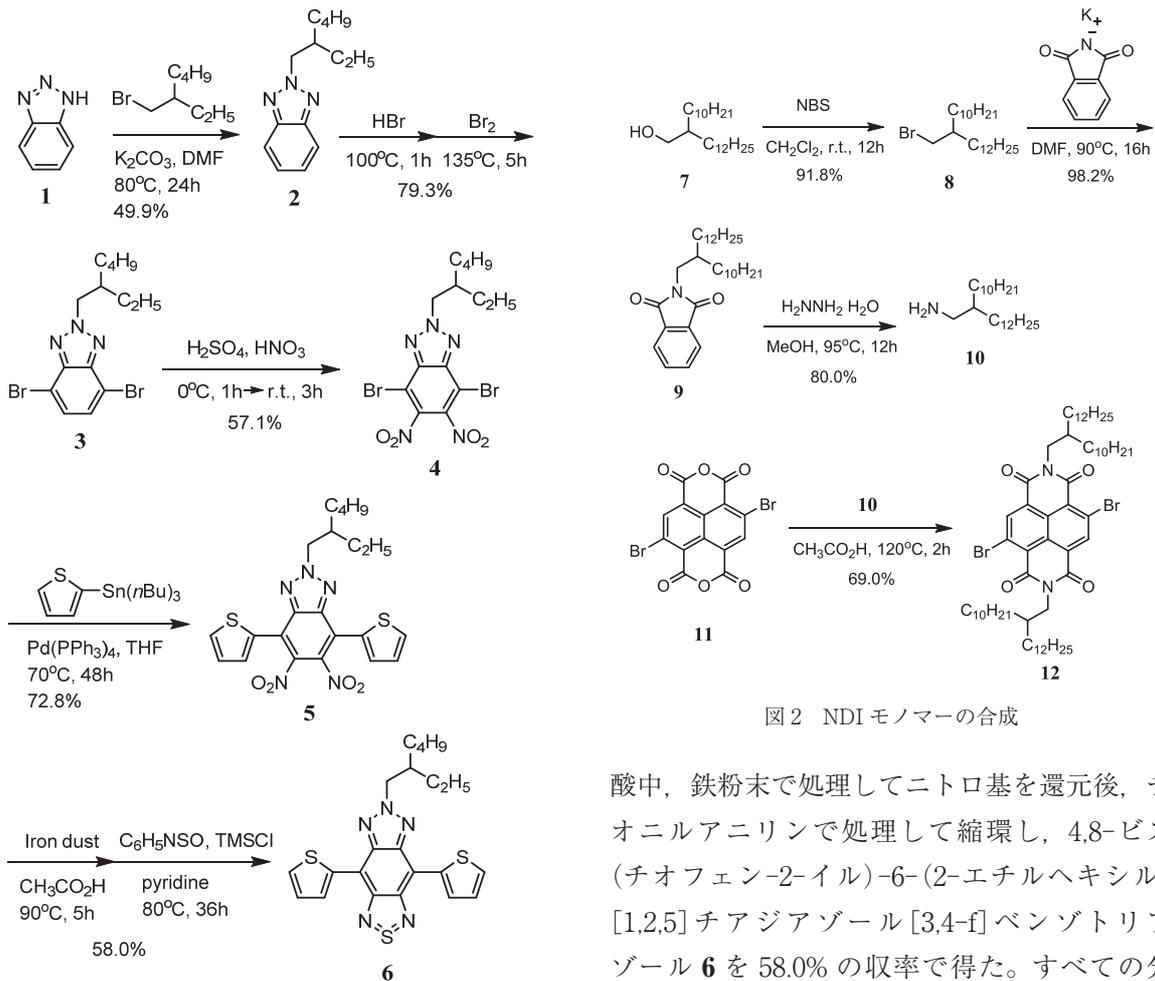


図1 BBTモノマーの合成

したアニオンがエチルヘキシルブロミドを攻撃して求核置換反応が生起し、2-(2-エチルヘキシル)-2H-ベンゾ[d][1,2,3]トリアゾール **2** を49.9%の収率で得た。次に、**2**に臭素を加えて4,7-位を臭素化して4,7-ジブromo-2-(2-エチルヘキシル)-2H-ベンゾ[d][1,2,3]トリアゾール **3** を79.3%の収率で得た。さらに、**3**を硫酸-硝酸混合水溶液で処理して5,6-位をニトロ化して4,7-ジブromo-5,6-ジニトロ-2-(2-エチルヘキシル)-2H-ベンゾ[d][1,2,3]トリアゾール **4** を57.1%の収率で得た。**4**とトリブチル(2-チエニル)スズのStilleカップリングにより2-(2-エチルヘキシル)-5,6-ジニトロ-4,7-ビス(チオフェン-2-イル)-2H-ベンゾ[d][1,2,3]トリアゾール **5** を72.8%の収率で得た。その後、酢

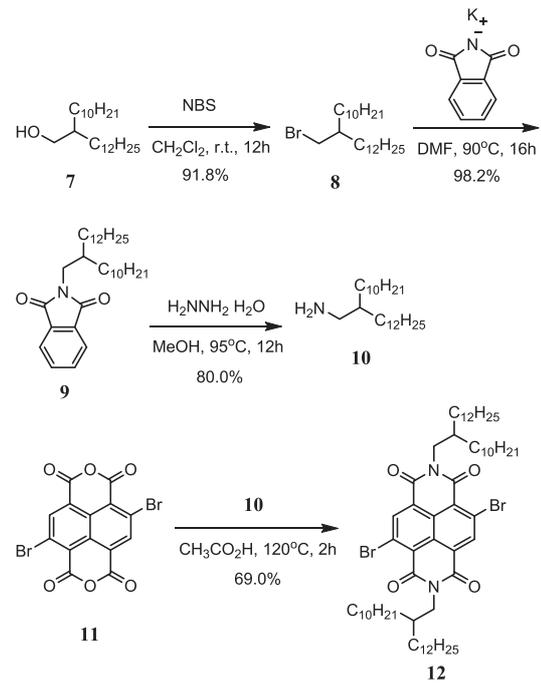


図2 NDIモノマーの合成

酸中、鉄粉末で処理してニトロ基を還元後、チオニルアニリンで処理して縮環し、4,8-ビス(チオフェン-2-イル)-6-(2-エチルヘキシル)[1,2,5]チアジアゾール[3,4-f]ベンゾトリアゾール **6** を58.0%の収率で得た。すべての分子の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ によって確認した。

次に、共モノマーであるナフタレンジイミド (NDI) 誘導体の合成を4段階で行った(図2)。2-デシル-1-テトラデカノール **7** をN-ブロモスクシンイミド (NBS) で処理して2-デシル-テトラデシルブロミド **8** を91.8%の収率で得た。**8**をカリウムフタルイミドと反応させてN-(2-デシルテトラデシル)フタルイミド **9**にした後(収率98.2%)、ヒドラジンで処理して2-デシル-1-テトラデシルアミン **10**を得た(収率80%)。市販の2,6-ジブromoナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸無水物 **11**と **10**を酢酸に溶解させた後、120°Cで2時間攪拌した。メタノールで洗浄後、シリカゲルカラムで精製してN,N'-(2,7-デシルテトラデシル)-2,6-ジブromo-1,4,5,8-ナフタレンジイミド **12**を69%で得た。得られた各化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ によって確認した。

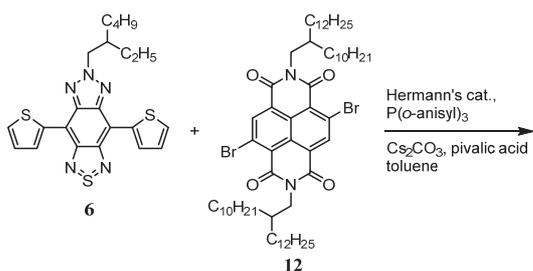


図3 直接アリール化重縮合による BBT-NDI 共重合体の合成

BBT モノマー **6** と NDI モノマー **12** をトルエン中に等モル比で混合し、Pd 触媒存在下、直接アリール化重縮合を試みた (図3)。直接アリール化重縮合は芳香環の 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) モノマー合成段階を低減できる、(ii) 環境負荷が高い副生物が出ない、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は極めて重要になってくることが予想される。チオフェン環の  $\alpha$  位の C-H 結合は直接アリール化重縮合において活性が高い官能基として知られているため、BBT モノマー **6** 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。BBT モノマー **6** と NDI モノマー **12** をトルエン中、120 °C で 48 時間攪拌した後、室温に冷却し、メタノール中に沈殿させた。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。

水素結合部位としてピリジン-2,6-ジカルボキシアミド骨格を選択し、両末端にチオフェン

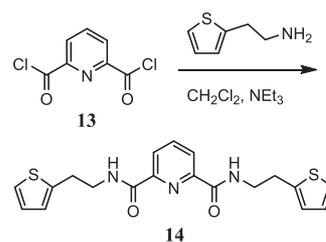


図4 水素結合部位の合成

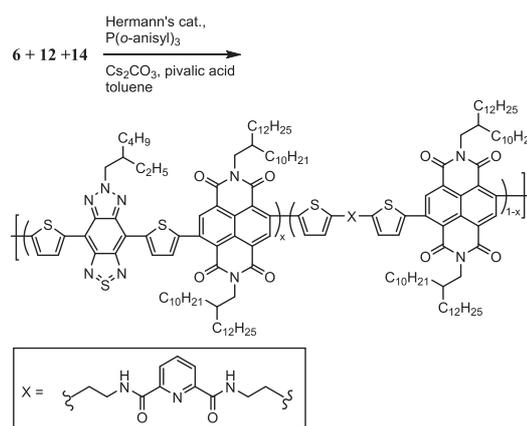


図5 直接アリール化重縮合による自己修復性 BBT-NDI 共重合体の合成

環を配置したモノマー **14** を市販薬品 **13** から合成した (図4)。末端チオフェン環の  $\alpha$  位 C-H 結合が官能基になると期待した。

BBT モノマー **6** に水素結合部位モノマー **14** を加えて、(6+14) : 12=1:1 のモル比で直接アリール化重縮合を試みた (図5)。**6** と **12** の共重合体と同じ条件 (Pd 二核錯体 Hermann 触媒, P(*o*-anisyl)<sub>3</sub> 配位子, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ピバル酸, トルエン溶媒) で実施したが、120 °C で 48 時間攪拌した後、室温に冷却し、メタノール中に重合溶液を投入しても、沈殿は得られなかった。ピリジン-2,6-ジカルボキシアミド部位が触媒毒となっている可能性があるため、モノマー **14** の割合を減らして重合を試す必要がある。

#### [今後の研究の方向, 課題]

以前、当研究室で報告した BBT-NDI 共重合体の合成では、BBT モノマーのトリアルキルスズ体を用いた Stille カップリングによる重縮合を採用した。今回は環境負荷が低い直接ア

リアル化重縮合を新たに用いたが、BBT-NDI共重合体の分子量が以前より小さくなった。また、水素結合部位モノマーを加えた三元共重合では、目的とする高分子が得られていない。そのため、今後は、(i)水素結合モノマーの量を減らして直接アリアル化重縮合を試験する、(ii)BBTモノマーおよび水素結合部位モノマーにトリアルキルスズ基を官能基として導入し、Stilleカップリングによる重縮合を試験する。以上の方法で水素結合部位モノマーの割合(1-x)が異なる目的高分子が得られたら、薄膜トランジスタを作製してxと移動度の相関を整理する。また、高分子薄膜の赤外分光、熱物性、X線回折測定から水素結合の効果を定量的に議論する。最終的には、フレキシブルな導電性基板上に高分子トランジスタを作製し、曲げ伸ばしに対する機械特性と耐久性の評価へ研究展開する。それによって将来的なバイオセンサーやスキンエレクトロニクス分野での応用に繋げる計画である。

[成果の発表, 論文等]

1. Y. Wang, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Michinobu, Significant Difference in Semiconducting Properties of Isomeric All-Acceptor Polymers Synthesized via Direct Arylation Polycondensation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 11893-11902 (2019).
2. S. Otep, Y. Wang, A. Kohara, H. Matsumoto, T. Mori, T. Michinobu, Tuning Backbone Planarity in Thiadiazolobenzotriazole-Bis (thienothiophenyl) ethylene Copolymers for Organic Field-Effect Transistors, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 2302-2312 (2019).
3. K. Morita, T. Michinobu, Energy Level Tuning of Aromatic Polyamines by [2+2] Cycloaddition-Retroelectrocyclization for the Optimization of Device Performances, *Synth. Met.*, 257, 116179 (2019).
4. T. Michinobu, Development of N-Type Semiconducting Polymers for Transistor Applications, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 32, 563-570 (2019).
5. Q. Liu, Y. Wang, A. Kohara, H. Matsumoto, S. Manzhos, K. Feron, S. E. Bottle, J. Bell, T. Michinobu, P. Sonar, Tuning the Charge Carrier Polarity of Organic Transistors by Varying the Electron Affinity of the Flanked Units in Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers, *Adv. Funct. Mater.*, 30, 1907452 (2020).
6. C.-H. Chen, Y. Wang, T. Michinobu, S.-W. Chang, Y.-C. Chiu, C.-Y. Ke, G.-S. Liou, Donor-Acceptor Effect of Carbazole-Based Conjugated Polymer Electrets on Photo-Responsive Flash OFET Memories, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 6144-6150 (2020).
7. J. Dong, Y. Wang, T. Mori, T. Michinobu, Improving the Air-Stability of n-Type Organic Thin-Film Transistors by Polyacrylonitrile Additive, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, SDDC 05 (2020)
8. S. Tane, T. Michinobu, Cu (I) -Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Synthesis and Fluorescent Ion Sensor Behavior of Carbazole-Triazole-Fluorene Conjugated Polymers, *Polym. Int.* in press.
9. J. Kimpel, T. Michinobu, Conjugated Polymers for Functional Applications : Lifetime and Performance of Polymeric Organic Semiconductors in OFETs, *Polym. Int.* in press.
10. T. Michinobu, Ambipolar Organic Polymers for Thin Film Transistors, *Ambipolar Materials and Devices*, Y. Zhou Ed., Royal Society of Chemistry, in press.
11. 道信剛志, 電子のみを輸送する半導体高分子の合成と応用——全有機高分子から成る次世代電子デバイスの可能性, *化学*, 75(1), 70-71 (2020).