

論文内容要旨（和文）

平成28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏名 宮根 聰

印

論文題目 全π共役主鎖骨格を有するストレッチャブル半導体高分子材料の開発

π共役系高分子材料は、有機エレクトロルミネッセンス、有機薄膜太陽電池および有機薄膜トランジスタ等の有機エレクトロニクスの基幹材料として期待されている。有機エレクトロニクスは、従来の無機半導体を基盤としたエレクトロニクスに比べ、軽量かつ機械的柔軟性に優れ、また溶液プロセスによる低コストでの製造が可能という利点を有する。これらの利点は人工皮膚や生体モニタリング素子などに代表されるウェアラブル素子と親和性が高く、近年では高い半導体特性に加え、皮膚伸縮に耐えうる優れた伸縮性と引張応力に対する耐久性がπ共役系高分子材料に求められている。しかしながら、一般にπ共役系高分子は剛直性の高いπ共役系主鎖骨格に加え、π電子相互作用に基づく強力な分子間相互作用により分子鎖の変形性が低く、伸縮性に乏しい。これまでπ共役系高分子を用いた伸縮性半導体材料として、伸縮性に優れた絶縁性ポリマーとの複合化およびブロック共重合体化が利用されてきた。しかしながら、前者の場合、モルフォロジーの長期安定性に対する懸念が残る。後者の場合、分子内電荷輸送の阻害による半導体特性の低下につながる恐れがある。本論文では、これらの問題を解決するため、全π共役主鎖骨格を保持しつつ、π共役系高分子単体でも、伸縮性の向上を可能とする分子設計の確立を目的とし、様々な方法論の提案を行った。

第1章では、緒言として本研究の背景や国内外での先行研究動向および研究の位置付けに関して述べた。

第2章では、柔軟性に優れたπ共役系高分子およびブロック共重合体の合成を行った。π共役系高分子は高い結晶性を有するため、通常、室温下で固体状態である。ポリ(3-アルキルチオフェン)の側鎖末端に分子運動性の非常に高いシロキサン骨格を導入することで、結晶性の低減と主鎖の運動性を改善し、室温で流動性を示す特異的なπ共役系高分子(P3SiHT)を開発した。さらにP3SiHTを代表的なπ共役系高分子であるポリ(3-ヘキシリチオフェン)(P3HT)とブロック共重合体化することで、半導体性能を犠牲にすることなく機械的特性を改善することに成功した。

第3章では、π共役系高分子のさらなるガラス転移点の低下を志向し、第2章で記述したポリチオフェン誘導体の側鎖末端に導入したシロキサン骨格を、直鎖型から分岐型に変えたP3BSiHTの合成に成功した。さらに、側鎖末端の形状が物性に与える影響について検証を行った。P3BSiHTは末端シロキサン骨格の分岐の効果によって、より効率的に分子間相互作用が緩和され、P3HT鎖とのブロック共重合体において、より明確な相分離構造が形成されることを示した。

第4章では、新たに柔軟性に優れたπ共役系高分子として、側鎖中にオリゴイソブチレン骨格を導入したポリチオフェン誘導体(P3IBT)の合成を行った。第2章、3章にて合成したシロキサン含有ポリチオフェン誘導体は、しばしばシロキサン部位の分解が確認されるなど、化学的安定性に懸念があった。そこで新たにπ共役系高分子の柔軟化を可能にする側鎖骨格として、オリゴイソブチレン鎖に着目した。オリゴイソブチレン鎖は炭素および水素原子からのみ構成されるため、化学的安定性に非常に優れている。さらにカルボカチオンを用いた逐次反応により、側鎖中に任意の数の分岐点を正確に導入することが出来たため、これを用い、主鎖骨格に応じた物性の調整が期待できる。そこで側鎖中にジイソブチレン、トリイソブチレン骨格を有するポリチオフェン誘導体(P3IB2T)、(P3IB3T)をそれぞれ合成し、側鎖中の分岐点数が物性に与える影響について検証した。その結果、側鎖中の分岐点数の増加に伴い、P3IB2Tに比べて非晶性が非常に高まること、いずれのポリマーも側鎖中に同数の炭素鎖を有するポリ(3-アルキルチオフェン)と比較して、結晶性と分子鎖の凝集性が低下することが明らかになった。

第5章では、多様な主鎖骨格に対して適応可能かつ簡便に伸縮性の発現を可能にする一般的手法として、 π 共役系高分子に対する化学架橋について検討を行った。第4章で合成した非晶性の高いP3IB3Tに対し、架橋剤を添加することで化学架橋を施した。その結果、架橋P3IB3T薄膜はP3HT単膜および第2章で合成したP3HTとP3SiHTからなるブロック共重合体に比べ、低い引張強度と高い破断点ひずみを示した。以上から、柔軟性に優れた π 共役系高分子に対して化学架橋を用いる手法は、伸縮性を有する π 共役系高分子を簡便に作製する上で優れた一般的手法であるといえる。

第6章「総括および展望」では全体の総括と将来展望について述べた。

以上、博士論文内容要旨を記した。

論文内容要旨（英文）

平成28年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏名 宮根聰

印

論文題目 Development of stretchable semiconducting polymer with all- π -conjugated backbone

π -Conjugated polymer has attracted great attention due to their promising applications in organic electronics, including light-emitting diodes, organic photovoltaic cells and organic thin film transistors. These devices can be fabricated by low-cost solution processing. Due to their lightweight and flexible features, they are applicable for wearable electronics applications, such as physiological monitoring and electronic skin. For advanced wearable electronic applications, the stretchable feature of devices is even required. However, semiconducting polymers themselves generally show less stretchability due to their high crystallinity caused by rigid backbones and strong π - π interaction. Therefore, in this study, I have proposed the molecular design of π -conjugated polymer for improving the mechanical property of elasticity.

In Chapter 1, the background of semiconducting polymers and previous researches on stretchable electronics and semiconducting polymers is introduced.

In Chapter 2, the synthesis and characterization are described of a polythiophene derivative with a trisiloxane group in the side chains (P3SiHT) and its AB- and ABA-type block copolymer where A and B are P3HT and P3SiHT, respectively. Interestingly, P3SiHT showed fluidity even at room temperature despite of the presence of rigid π -conjugated main chains. These block copolymers showed lower tensile modulus and longer elongation at break than the P3HT homopolymer, while maintaining comparable semiconducting property of P3HT.

In Chapter 3, the synthesis and characterization of polythiophene derivative are described with a branched-shape trisiloxane group in the side chains (P3BSiHT) and its block copolymers with P3HT segment. They formed better-defined micro phase-separated structure than P3HT-*b*-P3SiHT in chapter 2, probably caused by weaker intermolecular interaction of P3BSiHT than P3SiHT.

In Chapter 4, the synthesis and characterization of polythiophene derivatives with oligoisobutylene side chains are described. The synthesis of polythiophene derivatives with diisobutylene (P3IB2T) and triisobutylene (P3IB3T) was successful. The crystallinity of P3IB2T and P3IB3T is lower than reference poly(3-alkylthiophene)s which have the same number of carbon atoms on side chains. Besides, P3IB3T shows lower crystallinity than P3IB2T by the effect of increasing number of branched chains on sidechains.

In Chapter 5, the cross-kinked P3IB3T is described for creating the simple and versatile method to develop general π -conjugated polymers with elasticity. The cross-linked P3IB3T films showed lower tensile modulus and higher elongation at break than P3HT and the block copolymers composed o

氏名 宮根 聰

f P3HT and P3SiHT segments in chapter 2.

In Chapter 6, the studies presented in this thesis and the future prospective are summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 31 年 2 月 5 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 東原 知哉

副査 森 秀晴

副査 川口 正剛

副査 落合 文吾

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 宮根 聰		
論文題目	全π共役主鎖骨格を有するストレッチャブル半導体高分子材料の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 31 年 1 月 29 日～ 平成 31 年 2 月 5 日
論文公聴会	平成 31 年 2 月 5 日	場所	工学部 2-301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 31 年 2 月 5 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、有機エレクトロニクスの基幹材料として期待されるπ共役系高分子において、その伸縮性の改善を目的とした分子設計について記述したものである。具体的には、柔軟性に優れたπ共役系高分子の開発と同ポリマーを用いたブロック共重合体化や化学架橋によるストレッチャブル材料開発へと展開している。

第1章「緒言」では、ウェアラブルエレクトロニクスに向けた従来の素子・半導体材料設計について紹介し、現状における課題と本研究の位置づけについて明確に記述されている。

第2章では、ポリアルキルチオフェンの側鎖末端に分子運動性の非常に高いシロキサン骨格を導入することで、室温で流動性を示す特異的なπ共役系高分子の開発について記述されている。さらに、同π共役系高分子と代表的なπ共役系高分子であるポリ(3-ヘキシリチオフェン)(P3HT)とをブロック共重合体化させることで、半導体性能を犠牲にすることなく機械的特性を改善できることを明らかにしている。

第3章ではポリチオフェン誘導体における側鎖末端のトリシロキサン骨格を第2章で用いた直鎖状から分岐状に変更することで、P3HTとのブロック共重合体において、より明確な相分離構造が形成されることを明らかにしている。

第4章では側鎖中にオリゴイソブチレン骨格を導入したポリチオフェン誘導体(P3IBT)の合成について記述されている。さらに、本ポリマーにおいて側鎖中の分岐点数がπ共役系高分子の光学特性および結晶構造・配向性に与える影響について記述されている。また、側鎖中の分岐点数を増加させることによって、π共役系高分子の効率的な結晶性の低減による柔軟性の向上が達成されることを示している。

第5章では、第4章にて合成した高い柔軟性を有するP3IBTに対して化学架橋を施すことによって、伸縮性π共役系高分子材料の簡便な作製に成功している。

第6章「総括および展望」では、得られた結果および考察が総括され、今後の展望について論じられている。

本研究成果については、申請者を筆頭著者とした学術論文2報が掲載済みであり、当該選考の基準を満たしている。以上、本学位論文の内容は十分な新規性と独自性があり、その成果による工学上の貢献度が十分に認められたため、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益背反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文の口頭発表1時間と質疑応答30分により実施した。発表は論理的かつ明確に構成されており、質疑に関しても的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため合格と判定した。