

論文内容要旨 (和文)

平成30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 _____ 落合 優登



論文題目

π 共役高分子の一次構造および立体配座の制御による高伸縮性半導体材料の開発

折り曲げ自在なフレキシブルディスプレイやフレキシブル太陽電池が注目されている。さらに近年、ゴムのような伸縮性を付与されたストレッチャブルエレクトロニクスへの展開が期待されている。この実現のため、高効率な伸縮性電子材料の開発が必須であるが、中でも π 共役高分子は、化学修飾や分子設計を駆使することで可逆的な伸縮性を持つ半導体材料を創成できる利点を有する。

本学位論文では、 π 共役高分子の半導体特性と機械的特性を両立する新たな分子設計指針の構築を目的とする。特に、高分子の一次構造（ビルディングブロックの組成・組成比率等）、薄膜モルフォロジー、および電気的・機械的物性の相関関係に着目した。実際に、 π 共役高分子材料が示す構造と物性の本質を理解し活用するため、材料設計・合成、電子デバイス作成、および諸物性（熱特性・光特性・電子特性・モルフォロジー等）評価を系統的に行なった。本学位論文は全部で六章から構成され、以下の章立てにて作成した。

第一章「緒言」では、本研究の背景および国内外での動向を概観し、本研究の位置づけを記した。

第二章では、dilithium tetra(*tert*-butyl)zincate (Bu_4ZnLi_2)を用いたNegishi catalyst-transfer polycondensation (NCTP)の汎用性拡大を目的とし、NCTPによる構造の明確なpoly(2,5-dihexyloxyphenylene-1,4-diyl) (PPP)の合成を行った。得られたPPPはモノマーに対するNi触媒の添加比率によって、その数平均分子量(M_n)を2,100から22,000、分子量分散度(M_w/M_n)を1.09~1.23と小さく保ちながら、精密に合成可能であることが明らかになった。さらにNCTPで初めて異なる主鎖骨格間での鎖延長反応を実証し、構造の明確なPPP鎖と poly(3-hexylthiophene) (P3HT)鎖とからなるブロック共重合体PPP-*b*-P3HTの合成にも成功した。

第三章では、一次構造の明確な新奇 *m*-alkoxy-substituted fluoro-aryl 側鎖骨格を有するポリチオフェン誘導体を合成し、それらが発現する温度依存性モルフォロジーの変異メカニズムを解明した。この特異なモルフォロジー変異は含フッ素芳香環に置換されたアルキル鎖長により大きく変化することが諸物性評価から明らかになった。短いアルキル鎖を持つポリマー薄膜では、熱処理後により密な側鎖間での相互貫入構造が促進される。対照的に長いアルキル鎖では物理的なスペーサーとして込み入った相互貫入構造の形成を阻害し、熱処理によって主鎖の平滑化、つまりねじれた立体配座の改善が促進されていることを明らかにした。

第四章では、伸長に伴って電荷移動度の向上が誘起される伸縮性半導体高分子の開発および分子設計指針の構築を行った。立体配座に大きなねじれ構造を有するフレキシブルな3-hexylthiophene oligomer (O3HT)骨格をドナー・アクセプター型半導体高分子主鎖に導入することで、それらの機械的柔軟性を向上させることに成功し、また伸長による電荷移動度の向上も達成した。フレキシブルなO3HT骨格を活用する設計戦略は、これまで非 π 共役の伸縮性セグメントの導入を主とした伸縮性半導体高分子の分

子設計指針に新たな方向性を付与するものである。

第五章では、伸縮性半導体高分子の課題である繰り返しの幾何学的変形に対する可逆的な伸縮性と良好な半導体特性の両立を目的とした。特に、マルチスケールでの薄膜モルフォロジー制御を実現するシンプルかつ汎用性に優れた伸縮性半導体高分子の分子設計手法の提案、実証、および伸縮性付与のメカニズム解明を行った。ドナー(D)・アクセプター(A)型半導体高分子において、一種類のAユニットと二種類のDユニットを三元共重合させ、主鎖構造のランダム性を制御すると、微小領域での規則正しい凝集構造を形成しながらマクロな結晶性を減衰させることが可能であることを見出した。得られた三元共重合体は、一般的な二元共重合体と遜色ない $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度の高い電荷移動度を示し、かつ後者で課題であった100%伸長にも耐える高い柔軟性と、繰り返し変形に対する可逆的な伸縮性とを獲得した。興味深いことに、細かく分散した結晶ドメインのミクロ構造は伸長下でもほとんど変化していないことが明らかになり、高い伸縮性はこれに起因しているものと考えられる。それだけでなく、この二種のDユニットを用いる分子設計は、様々な分子構造に適用可能でありp型のみならずn型の半導体高分子でもその伸縮性を大きく向上させることができることを実証した。

第六章「結言」では、本研究で得られた知見と成果について総括した。

本研究では、 π 共役高分子の半導体特性と機械的特性を両立する新たな分子設計指針の構築を目的とし、精密重合手法の開発から新規材料設計・合成、伸縮性電子デバイスの作成、諸物性評価まで系統的行い、高分子材料が持つ本質的な構造と物性の相関解明および半導体特性と機械的特性のトレードオフ解消のための学理構築を行った。

以上、本学位論文の内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

平成30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 _____ 落合 優登



論文題目

Development of stretchable semiconductors by controlling the primary structure and chain conformation of π -conjugated polymers

Stretchable semiconducting polymers enable applications in next-generation wearable/implantable healthcare devices due to their seamless integration. However, there has been a limitation in achieving stretchable semiconducting polymers with high mobility and mechanical reversibility against repeated mechanical stress.

Here, this doctoral thesis cuts insights into the relationships between the functional properties of π -conjugated polymers and their potential characteristics, such as the primary structure, chain conformation, and the sequence of building blocks, to address the above limitation.

Chapter 1 has summarized the background of conjugated polymers for stretchable electronics and purpose of this thesis.

Chapter 2 has reported the controlled synthesis of well-defined poly(*p*-phenylene) by the Negishi catalyst-transfer polycondensation using zincate complex, dilithium tetra(*tert*-butyl)zincate (Bu_4ZnLi_2).

Chapter 3 has provided insights into the significant temperature-dependent morphological transitions of novel well-defined polythiophene derivatives with *m*-alkoxy-substituted fluoro-aryl side units.

Chapter 4 has demonstrated the molecular design of stretchable semiconducting polymers with substantial strain-induced mobility enhancement. It is achieved by a small fraction of flexible conjugated oligomer spacers (O3HTs) incorporation into the rigid polymer backbone. These O3HT units successfully reduced the modulus and improved the stretchability of the resulting diketopyrrolopyrrole (DPP)-based polymers. Notably, the developed polymer shows the highest strain-induced mobility enhancement ratio among reported semiconducting polymer systems under applying the strains, to the best of my knowledge.

Chapter 5 has reported a simple and universal strategy to realize intrinsically stretchable semiconducting polymers with controlled multi-scale ordering. Incorporating two types of randomly distributed co-monomer units by terpolymerization reduces overall crystallinity and longer-range orders while maintaining short-range ordered aggregates. The detailed characterization experiments have shown that the terpolymers maintained short-range aggregations with reduced overall crystallinity and average crystalline domain sizes.

Furthermore, a series of intrinsically stretchable semiconductors, including several p- and n-type structures, are demonstrated based on the proposed molecular design concept.

Finally, all the studies are summarized in chapter 6. (303words)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3 年 1 月 2 8 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 落合 文吾

副査 鳴海 敦

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 氏名 落合 優登		
論文題目	π 共役高分子の一次構造および立体配座の制御による高伸縮性半導体材料の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 3 年 1 月 14 日～ 令和 3 年 1 月 28 日
論文公聴会	令和 3 年 1 月 28 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	令和 3 年 1 月 28 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、一般に二律背反する π 共役高分子の半導体特性と機械的特性を両立する分子設計指針の確立を目的とし、精密重合手法の開発、新規半導体ポリマー材料の設計・合成、伸縮性を有する有機薄膜トランジスタデバイス作製、および諸物性評価について記述されていた。特に、半導体高分子材料の一次構造、薄膜モルフォロジー、および電気的・機械的物性の相関関係に焦点が当てられていた。

第 1 章では、研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景および目的が正しく論述されていた。

第 2 章では、根岸触媒移動型重縮合法によるポリフェニレン (PP)、および PP 鎖とポリチオフェン (PT) 鎖とからなるジブロック共重合体の精密合成に成功した。

第 3 章では、高分子の一次構造と光・電子特性とを同時に制御可能な新規含フッ素芳香環側鎖 PT の合成に成功した。特に、側鎖に誘起される主鎖の立体配座が、熱処理により大きく変化することを明らかにした。

第 4 章では、主鎖 π 平面の立体配座に着目し、ねじれ構造を有する oligo(3-hexylthiophene) 骨格を π 共役高分子主鎖に導入することで、それらが薄膜のモルフォロジーや有機薄膜トランジスタ特性に与える影響を明らかにした。

第 5 章では、二種類のドナー骨格を組み合わせた三元共重合法による伸縮性半導体高分子材料の開発に成功した。主鎖の組成比とランダム性が結晶性および機械的特性に大きく影響することを見出し、半導体特性 ($>0.5 \text{ cm}^2/\text{V/s}$) と可逆的な伸縮性 (100%伸長歪み) を両立できる有機薄膜トランジスタ材料の開発に成功した。

第 6 章では、結論が明確に述べられていた。

本論文では、 π 共役系分子の一次構造および立体配座の制御による全く新しい手法により、半導体高分子への高伸縮性付与を実現しており、新規性と独自性が認められる。本論文に関連する成果は、学術雑誌に 2 報掲載され (筆頭著者論文)、1 報投稿中、1 報投稿準備中である。

以上より、本研究は学位論文に相応しい内容となっており、その構成が適切で、体裁が整っていることを確認したため、合格とした。なお、本論文について、研究倫理又は利益相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 60 分と質疑応答 30 分により実施した。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき、本論文内容が論理的かつ明確に述べられており、質疑に関して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し、最終試験を合格と判定した。