

論文内容要旨 (和文)

令和3 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 稲垣 伸



論文題目

半導体高分子鎖を有する多成分系共重合体の精密合成と有機エレクトロニクスへの応用

半導体高分子は、有機薄膜トランジスタや有機太陽電池をはじめとする有機エレクトロニクスデバイスへ利用されている。最近では、身体にシームレスに貼り付け生体情報をモニタリングすることが可能な次世代ウェアラブルデバイスへの応用も行われていることから、盛んに研究されている。その中で、半導体高分子への伸縮性の付与はウェアラブルデバイスへ応用するために必要不可欠な技術であるが、その開発は途上である。

本学位論文では、鎖末端に官能基を有するポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)を用いた新規有機エレクトロニクス材料の創成に向けた、①新規構造を持つブロック共重合体の合成手法の確立、②ストレッチャブル有機トランジスタメモリのエレクトレット材料の創成、③鎖末端官能基化 P3HT の新規合成手法の確立について述べる。本論文は全六章から構成され、以下の章立てにて作成した。

第一章では、 π 共役高分子の合成手法の変遷、鎖末端に官能基を有する P3HT の有用性、および有機トランジスタメモリについて述べた。

第二章では、中央に P3HT 鎖を有する新規 ABC 型ブロック共重合体の合成法の確立について述べた。実際に、 α 鎖末端に *tert*-butyldimethylsilyloxy (TBSO)基および ω 鎖末端にブチルブロミド基を持つ α,ω 両鎖末端官能基化 P3HT を出発原料として用い、片鎖末端ずつ逐次的にアジド化反応および鎖末端にアルキニル基を有する polystyrene (PS)/ polymethyl methacrylate (PMMA)との銅触媒下アジド-アルキン環化付加反応 (CuAAC)反応を繰り返し行うことにより、中央に P3HT 鎖を有し、かつ ABC 配列を持つ新規トリブロック共重合体 PS-*b*-P3HT-*b*-PMMA の合成に初めて成功した。

第三章では、ウェアラブルデバイスの耐久性の向上を目指した新規半導体エラストマーの開発について述べた。具体的に、代表的な半導体高分子の P3HT 鎖と *n*-ブチルアクリレート (*n*BA)と アクリル酸 (AA) の共重合体(P(*n*BA-co-AA))鎖 とからなるブロック共重合体 P3HT-*b*-(P(*n*BA-co-PAA)) を高分子間での CuAAC 反応を用いることで合成し、有機トランジスタメモリのエレクトレット材料に応用した。P3HT-*b*-(P(*n*BA-co-PAA))薄膜は 100%伸長させても全くクラックが生じず、極めて高い伸縮性を持つことが AFM および光学顕微鏡像から明らかになった。また、メモリウィンドウは 0-100%伸長の間で 42-56 V の間で安定しており、少なくとも 5000 秒は安定したメモリ特性を示した。

第四章では、鎖中にアルキニル基を持つ P3HT-*b*-PS を合成し、それと両鎖末端にアジド基を持つ PⁿBA との高分子間 CuAAC 反応により、ABCBA 型 H 形状ミクトアームブロック共重合体 (A = PS, B = P3HT, C = poly(*n*butyl acrylate) (PⁿBA)) (H-CP)の合成を行った。また、それを有機光トランジスタメモリのエレ

クトレット材料に用いることで、配列様式・分子構造に着目したストレッチャブルエレクトロニクス材料の開発を行った。H-CP 薄膜は 100% 伸長させても全くクラックが生じず、極めて高い伸縮性を持つことが AFM および光学顕微鏡像から明らかになった。また、本ポリマーを用いた光有機トランジスタメモリのオンオフ比は最大で 1×10^4 と高く、メモリウインドウは通常時で最大で 74.3V、100%伸長時で最大で 36.1 V と高い値を示した。

第五章では、亜鉛アート錯体を用いることで P3HT の鎖末端に活性プロトンを持つ官能基を保護・脱保護反応を用いることなく導入する手法を確立した。実際に亜鉛アート錯体を用いた根岸触媒移動型縮合重合法(NCTP 法)により P3HT を合成し、亜鉛アート錯体型停止剤を用いることで、 ω 鎖末端にベンジルアルコール基、フェノール基、およびカルボキシ基を導入することに成功した。特にベンジルアルコール基は P3HT の ω 鎖末端にほぼ定量的に導入された。また、フェノール基およびカルボキシ基についても過半数の P3HT の ω 鎖末端に導入されたことが明らかになった。

第六章では、本論文の総括および今後の展望について述べた。

本研究では、鎖末端官能基化P3HTを用いた新たな分子設計指針の確立および機能性材料の創成を行うことに成功した。得られた知見を展開することで、より多様な分子構造を持つ半導体高分子や高性能なストレッチャブルエレクトロニクス材料の開発が可能になると考えられる。

論文内容要旨 (英文)

令和3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 稲垣 伸



論 文 題 目 Precise Synthesis of Multicomponent Block Copolymers Containing Semiconducting Polymers and Their Application to Organic Electronics

In this thesis, the synthesis and characterization of chain-end-functionalized poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and related semiconducting block and branched copolymers and their application to organic electronic materials are described. This thesis consists of six chapters, which are organized as follows.

Chapter 1 summarizes the background and purpose of this thesis.

Chapter 2 describes the synthesis of new α,ω -bifunctionalized P3HT with a silyl-protected hydroxy group at the α -chain end and a butyl bromide group at the ω -chain end. In addition, a novel ABC-type triblock copolymer, where A, B, and C were poly(methyl methacrylate) (PMMA), P3HT, and polystyrene (PS), respectively, was successfully synthesized by the bilateral Cu-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC) reaction of α,ω -bifunctionalized P3HT with α -chain-end-functionalized PMMA, and ω -chain-end-functionalized PS at a high yield.

Chapter 3 describes the synthesis of novel semiconducting elastomers consisting of a copolymer of normal butyl acrylate (nBA) and acrylic acid (AA) (PnBA-co-PAA) and P3HT segments. The polymer thin films showed no damage and high durability under 100% strain. The organic transistor memory devices using these polymers as electrets showed on-off ratios of $3 \times 10^2 - 1 \times 10^3$ and memory windows of 46-58 V.

Chapter 4 describes the synthesis of ABCBA-type miktoarm block copolymers (A = polystyrene, B = P3HT, C = PnBA) with hard-soft-hard sequence and branched structure by the CuAAC reaction using in-chain-functionalized P3HT-*b*-PS and α,ω -bifunctionalized PnBA. The polymer thin films showed no damage and high durability under 100% strain. The organic phototransistor memory devices using these polymers as electrets showed on-off ratios of $9.9 \times 10^3 - 1.5 \times 10^4$ and memory windows of 58-74 V.

Chapter 5 describes the direct introduction of protic functional groups, such as benzyl alcohol, phenol, and benzoic acid groups at the chain end of P3HT using a zincate complex. The introduction of benzyl alcohol groups at the chain end of P3HT was found to be almost quantitative as confirmed by MALDI-TOF mass spectroscopy.

Chapter 6 summarizes this thesis and future perspectives.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 2 月 6 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 川口 正剛

副査 森 秀晴

副査 片桐 洋史



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 稲垣 伸		
論文題目	半導体高分子鎖を有する多成分系共重合体の精密合成と有機エレクトロニクスへの応用		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6 年 1 月 29 日～ 令和 6 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 6 年 2 月 6 日	場 所	工学部 2 号館 301 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文は、半導体高分子鎖を有する多成分系共重合体の精密合成と新規有機エレクトロニクス材料の創成について記述されており、以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、本研究の背景や位置づけについて論述している。

第 2 章では、アジド化及びアジド-アルキン環化付加反応を繰り返し行う新規合成手法により、これまで合成困難であったコイル-ロッド-コイル型の新規 ABC 型半導体トリブロック共重合体の合成法を確立している。

第 3 章では、新規 AB 型ジブロック共重合体を用いた半導体エラストマー材料の開発を行っている。本ポリマー薄膜は、100%伸長下においてもクラック等の損傷が全く見られていない。また、本ポリマーを電荷蓄積層に用いた有機トランジスタメモリは、良好な特性(On/Off 比 = 1×10^3 及びメモリウインドウ(ΔV_{th}) = 51V)を示している。

第 4 章では、ハード・ソフト・ハードの配列かつ H 型分岐構造を持つ ABCBA 型ペンタブロック共重合体の合成に成功している。本ポリマー薄膜は、100%伸長下においても損傷が全く見られず、本ポリマーを電荷蓄積層に用いた有機光トランジスタメモリは、比較的高い On/Off 比(9.9×10^3 - 1.5×10^4)及び大きな ΔV_{th} 値(58-74V)を示しており、高い伸縮性を持つ有機光トランジスタメモリ材料として有用であることを証明している。

第 5 章では、亜鉛アート錯体を用いた触媒移動重合法に基づき、ヒドロキシ基及びカルボキシ基を有する鎖末端官能基化 P3HT の直接合成を行っており、活性水素の保護基を使用しない低環境負荷な半導体高分子鎖末端の官能基化手法の確立に成功している。

第 6 章では、本論文の全体の総括と将来の展望について論述している。

本論文に関連の成果は、査読付き学術雑誌に筆頭著者として 4 報掲載され、研究テーマには新規性と進歩性が認められる。また、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられている。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した論文題目に沿った明確な結論が述べられているため、合格と判定した。

本論文は、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、学位論文公聴会後、30 分間の質疑応答により実施した。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。