

論文内容要旨 (和文)

平成27年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏名 後藤 栄祐



論文題目 亜鉛含有モノマーを用いた π 共役系高分子の精密合成

有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス等の有機デバイスは、軽量かつフレキシブルで、溶液プロセスによる低コスト化が可能といった有機材料ならではの利点を有し、次世代エレクトロニクス分野の主役として期待されている。 π 共役系高分子材料は、これら有機デバイスの発電層や発光層に使用される極めて重要な構造部材である。中でも、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) は有機溶媒への溶解性および電荷移動度のバランスに優れ、 p 型半導体高分子の代表格として盛んに研究されている。有機デバイスの性能は、半導体高分子材料の立体規則性や分子量、分子量分布値に大きく影響されるため、その精密合成法に関する研究は特に注目を集めている。本論文では、P3HTに代表される π 共役系高分子の精密合成法の確立を目的とし、様々な方法論の提案を行った。博士論文は全部で八章から構成され、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、かさ高い有機亜鉛試薬型モノマーを用いる縮合的連鎖重合法によって、従来問題とされた有機マグネシウム試薬型モノマーの高反応性による副反応併発を抑制することに成功した。有機マグネシウム試薬型モノマーは重合系中の水やアルコール等の不純物によって簡単に失活してしまうため、重合制御が困難であった。そこで、有機マグネシウム試薬型モノマーの代わりに、かさ高い亜鉛アート錯体(ジリチウムテトラ(*tert*-ブチル)ジネケート, Bu_4ZnLi_2)を使用することで、水やアルコール存在下でもモノマーを重合させることに成功した。さらに側鎖末端に水酸基を有するポリ(3-(6-ヒドロキシ)ヘキシルチオフェン)を水酸基の保護なく、直接合成することに成功した。

第三章では、チオフェンモノマー前駆体が塩化リチウム存在下で Bu_4ZnLi_2 に対して多置換化することに注目した。従来のチオフェンモノマーの精密重合法では、芳香環と有機金属試薬を等量用いる必要があり、重合後に大量の有機金属塩が脱離し生成物に混入することが問題であった。そこで、亜鉛原子に対してモノマー前駆体が多置換化して形成される有機亜鉛試薬型チオフェンモノマーを重合に使用することで、従来法よりも使用金属量を抑え、原子効率の高い重合法の開発に成功した。さらに、ニッケル触媒配位子の構造が生成ポリマーの一次構造に与える影響について詳しく検証し、1,2-ビス(ジシクロヘキシルフォスフィノ)エタンを配位子として使用した場合に分子量の制御(1,700 - 32,800)および極めて小さい分子量分布値(1.03 - 1.17)を達成した。

第四章では、使用する有機亜鉛試薬の化学構造が、得られるP3HTの一次構造に与える影響について記述した。特に、 $\text{Bu}_2\text{Zn} \cdot 2\text{LiCl}$ を使用する場合にリビング重合性に優れ、構造の明確なP3HTの合成に成功した。

第五章では、同手法の優れたリビング重合性を活かし、触媒移動距離が長く、活性ポリマー末端の安定性に乏しい、頭々結合および尾々結合のみからなるビチオフェン型モノマーの精密重合に成功した。さらに頭尾結合性のP3HTとのブロック化により、レジオブロックP3HTの合成にも成功した。得られたレジオブロックP3HT薄膜は基板に対して垂直方向に周期的に相分離したナノ構造を形成した。

第六章では、遷移金属およびハロゲンを用いない新規重合法開発を行い、実際にポリ(3-(2-エチルヘキシル)チエニレンビニレン) (P3EHTV)の精密合成を行った。これまで、縮合的連鎖重合法において、高価かつ環境負荷の大きい、遷移金属触媒や有機金属試薬、ハロゲンの使用が不可欠であった。しかしながら、デバイス性能の向上のた

め、重合後にそれら不純物を徹底的に除去する必要があり、精製工程の多大な時間とコストが懸念される。そこで、遷移金属触媒や有機金属試薬、ハロゲンは一切使用しない、Horner-Wadsworth-Emmons縮合反応に着目した。リン酸エステル基およびアルデヒド基から炭素-炭素二重結合を生成すると同時に、ポリマー末端のみを選択的に活性化することが可能な縮合的連鎖重合法によって分子量および分子量分布が制御されたP3EHTVを得ることに成功した。

第七章では、第四章で合成した高い数平均分子量、かつ、小さい分子量分布値を有するP3HTを用い、有機電界効果トランジスタおよび有機薄膜太陽電池デバイスに応用した。それぞれのデバイス評価結果より、P3HTサンプルの数平均分子量がほぼ同じであっても分子量分布が小さくなるほど薄膜の結晶性が高まり、デバイス性能が向上することを見出した。

第八章「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、一次構造の明確な π 共役系高分子材料を創出するため、亜鉛含有モノマーを用いた縮合的連鎖重合系の開発や遷移金属やハロゲンを用いない新規重合系開発を行った。得られた構造の明確な π 共役系高分子サンプルを使用することで、それらの一次構造と物性、モルフォロジー、デバイス性能の相関関係が完全解明されれば、今後、有機デバイスの効率向上に資する設計指針がより明解になると期待される。

以上、博士論文内容要旨を記した。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 30 年 1 月 30 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

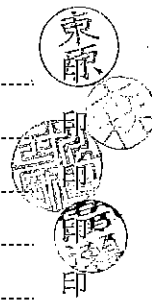
主査 東原 知哉

副査 森 秀晴

副査 川口 正剛

副査 廣瀬 文彦

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	有機材料工学専攻・有機デバイス分野		後藤栄祐
論文題目	亜鉛含有モノマーを用いた π 共役系高分子の精密合成		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2018年 01月 23日～ 2018年 01月 30日
論文公聴会	2018年 01月 30日	場 所	工学部 10-405 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2018年 01月 30日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、有機エレクトロニクス材料として有用なπ共役系高分子材料の精密合成を目的とし、従来よりも活性プロトンに対して安定性の高い亜鉛含有モノマーを使用した重合法や、遷移金属・ハロゲンを用いないリン含有モノマーの重合法の開発について記述されている。</p> <p>第一章「緒言」では、研究の背景および国内外での動向と本研究の位置付けについて明確に記述されている。</p> <p>第二章では、かさ高い有機亜鉛錯体であるジリチウムテトラ <i>tert</i>-ブチルジンケート (Bu_4ZnLi_2) を使用し、チオフェン誘導体のモノマーを調整することに成功しており、水やアルコール存在下でも進行する重合系の開発や水酸基を有する含官能基モノマーの保護基を必要としない直接重合の開発について記述されている。</p> <p>第三章では、Bu_4ZnLi_2 と過剰量のチオフェン誘導体との反応により形成される多置換型モノマーを調整し、従来法よりも原子効率の高い重合法の開発について記述されている。また、ニッケル触媒配位子の構造が生成ポリマーの一次構造に与える影響について記述されている。</p> <p>第四章では、有機亜鉛であるジ <i>tert</i>-ブチル亜鉛 (Bu_2Zn) を使用し、チオフェン誘導体のモノマーの調整および重合の制御性について記述している。</p> <p>第五章では、Bu_2Zn を使用し、頭々結合および尾々結合のみからなるポリ (3,3'-ジヘキシルピチオフェン) の精密合成の他、頭尾結合型ポリ (3-ヘキシルチオフェン) とのブロック化および相分離構造について記述されている。</p> <p>第六章では、アルデヒド基を有するリン酸エステル含有モノマーを調整し、遷移金属やハロゲンを用いない Horner-Wadsworth-Emmons 縮合反応を利用した新規重合法について記述されている。</p> <p>第七章では、数平均分子量が十分大きく分子量分布値が小さいポリ (3-ヘキシルチオフェン) を第四章記載の方法により合成し、有機電界効果トランジスタ材料および有機薄膜太陽電池材料に用いることで、ポリマーの一次構造と得られた有機デバイス性能の相関関係について記述している。</p> <p>第八章「結言」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。</p> <p>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 4 報が掲載済みであり、当該専攻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、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>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ことが判断されたため合格と判定した。</p>			