

氏名（本籍地）	Chengjun Pan（中国）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第7099号
学位授与年月日	平成26年7月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Three-dimensionally Designed $\pi$ -Conjugated Polymers for Unique Optoelectronic Materials (光・電子材料を指向した特異構造共役系高分子に関する研究)

主査	筑波大学教授	博士(工学)	竹内正之
副査	筑波大学教授	博士(工学)	青柳隆夫
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	山本洋平
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	田口哲志

## 論 文 の 要 旨

共役系高分子は $\pi$ 電子が広域に非局在化しているため電氣的、光化学的に優れた特性を有しており、有機発光ダイオード、有機薄膜トランジスタ、有機太陽電池、プラスチックレーザー、化学センサー応用など、環境・エネルギー、情報通信やナノエレクトロニクス分野における基盤物質として強く期待されている。共役系高分子は主鎖方向に $\pi$ 共役が広がっており、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングに代表される高分子主鎖間の相互作用がオプトエレクトロニクス特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。共役系高分子の光・電子物性の理解と未踏機能の開拓のためには、組織化された構造が示す機能の理解だけではなく、共役系高分子主鎖そのものが内在的に持つ物性・機能の評価が必要となる。

本論文では、共役系高分子を孤立化させる新たな分子設計戦略、すなわち共役系高分子周辺のデザインを新たに提案し、新規孤立化高分子の光・電子物性、機械特性の評価を中心課題として研究を行った。

Chapter 1では、*m*-ターフェニル基を3位に有する新たなチオフェンモノマー(3FT)を設計し、触媒移動型連鎖縮合重合(CTP)を利用した新規な孤立化共役系高分子(P3FT)の合成を行った。導入されたターフェニル基は、主鎖のポリチオフェンをフェンスのように覆うことによる孤立化と、ヘリンボーン型に主鎖上でかみ合うことによる主鎖の平面化双方に寄与する。得られたP3FTはhead to tail型の立体規則性を有すること、重量平均分子量と数平均分子量の比(PDI)が1.2未満であることを明らかとした。P3FTの薄膜状態の吸収および発光スペクトルはクロロホルム溶液のものと類似しており、P3FTは薄膜状態でも発達した共役系と孤立した主鎖を有することが明確に示された。以上の結果は、CTPのモノマー適用範囲を拡大すると共に、分子量が制御された新たな共役系高分子ブロックコポリマーの創製に繋がる結果である。

Chapter 2では、Chapter 1の結果を元にして、孤立化部位(P3FT)と非孤立化部位[ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT)]を併せ持つ共役系ブロックコポリマーを合成し、薄膜における相分離構造の評価を行

った。CTP により合成された P3HT-Ni をマクロモノマーとして利用することにより、種々の組成比を持つ P3HT(x)-b-P3FT(y) ( $1.2 \leq \text{PDI}$ ) を調整した。各ブロックの比 x:y は、 $^1\text{H-NMR}$  並びに吸収スペクトルにより決定が可能であり、2 種類の異なる共役系高分子、P3HT と P3FT からなるブロックコポリマーであることを明らかとした。スピコーティングにより成膜された薄膜の原子間力顕微鏡観察により、P3HT (75)-b-P3FT(25) はマイクロ相分離構造を示すことを明らかとし、P3HT の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング形成部位と P3FT の孤立化部位からなる相分離構造モデルを提案した。以上の結果は、単一の共役系高分子フィルムにおいて、孤立鎖とスタッキング鎖という対照的な性質を併せ持つ相分離構造を達成する新たな分子デザインとして、有機エレクトロニクス材料の創製に貢献するものと思われる。

Chapter 3 では、独自の環状側鎖をモノマー部位として有する共役系高分子を合成し、発光特性の評価を行った。コモノマーとしてフルオレン、オリゴチオフェン誘導体を用い、環状側鎖構造を持ち発光色の異なる 4 種類の共役系高分子(P1-P4)を合成した。環状側鎖構造の導入により、P1-P4 の主鎖は薄膜状態においても孤立化しており、比較的良好な発光量子収率(0.12~0.44)を示した。興味深い事に、今回開発した 4 種類の共役系高分子は、任意の比で混合されたポリマーブレンドにおいても相分離が確認されない。主鎖が被覆されていることに起因する弱い高分子間鎖間相互作用と同一の環状側鎖が導入されているという構造の類似性が重要であると結論づけた。また、相溶性を利用することにより、発光色を調整することが可能となった(スカイブルー (P1/P2/P3/P4=100/10/0/0)、オレンジ(100/0/5/0)、ピンク(100/0/0/5)、白色(200/0/3/1))。さらに今回合成された共役系高分子はナノインプリントを用いた熱成形可能であることを見出した。

Chapter 4 では、Chapter 3 で開発した青色発光性共役系高分子(D1)と黄色発光性共役系高分子(A1)からなるポリマーブレンドを用いて蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)プロセスを検討した。対照実験として、A1 との相分離構造が確認されるポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリスチレン(PS)をポリマーマトリックスとして使用して行った。PMMA や PS マトリックス中の A1 の蛍光量子収率は低濃度領域でも A1 そのものの薄膜と同様の値を示すのに対して(相分離構造による濃縮)、相分離構造を示さない D1 マトリックスに分散された A1 の蛍光量子収率はより高い値を示した。本結果は、同じ環状側鎖で被覆されたコモノマーを含む共役系高分子ブレンドにおける相分離の欠如は、FRET 効率と蛍光量子収率の点で有利であることを明らかに示している。

Chapter 5 では、Chapter 3 で合成された相溶性を示す共役系高分子の機械特性について、種々の位置にアルキル鎖を導入した高分子群を合成し、その影響を詳細に検討した。合成された共役系高分子の吸収スペクトル、発光スペクトルは、アルキル鎖の導入位置や本数には影響を受けにくいことが示された。また、アルキル鎖の導入位置にかかわらず環状側鎖を有する共役系高分子は相溶性を示し、相分離構造は観測されなかった。一方、ガラス転移温度は、アルキル鎖の導入位置、本数によって調整可能であり、ナノインプリントを利用したナノメートルスケールパターンの作成が可能であることを見出した。

以上、三次元的にデザインされた新規なモノマーを合成し、孤立化部位と非孤立化部位を併せ持つ全共役系ブロックコポリマーの創製、発光特性に優れ相分離しない共役系高分子の創製に成功し、これら高分子の光・電子物性、機械特性を明らかとした。

## 審 査 の 要 旨

#### 〔批評〕

有機エレクトロニクス分野への共役系高分子の応用には、共役系高分子から所望の物性を引き出す事を可能とする分子デザインが必要となる。本論文では、共役系高分子間の相互作用の制御に関して、相互作用部位を積極的に導入する従来のアプローチとは異なり、主鎖を孤立化させる新たなコンセプトのもと新規な高分子群が合成されている。高分子主鎖への立体規則性の導入や相分離構造を意識したブロック化などの合成戦略に加え、分子量の制御も達成されている。また、環状側鎖を有する共役系高分子群は、相溶性を示すこと、ガラス転移温度が調節可能なこと、優れた FRET 効率、高い蛍光量子収率を示すことを明らかとした。本論文で著者が新たに示した共役系高分子の孤立化コンセプトならびに合成された共役系高分子群は、今後の有機エレクトロニクス分野の発展に寄与するものと考えられる。

#### 〔最終試験結果〕

平成 26 年 6 月 24 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。