

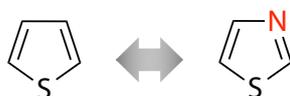
## 論文の要旨

### 題目：Development of New Semiconducting Polymers Utilizing Thiazole

(チアゾールの特長を活かした新規半導体ポリマーの開発)

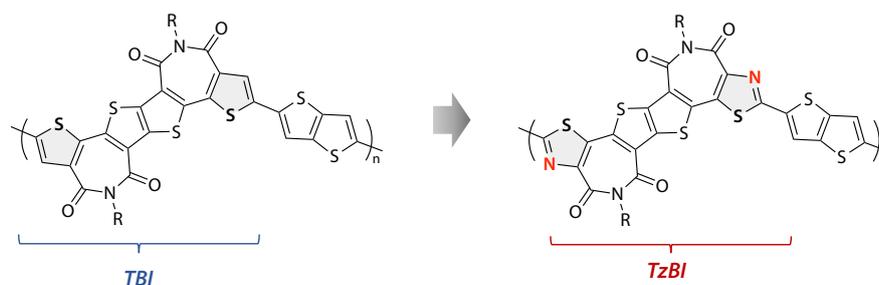
氏名 手島 慶和

$\pi$  共役系ポリマーは光学的・電氣的な性質を有することから、半導体ポリマーとも呼ばれる。これらを用いた有機半導体デバイスは、塗布法により作製でき、軽量でフレキシブルなどの特徴を持つことから、次世代型デバイスとして注目されている。新規半導体ポリマーの開発や、構造—物性相関の解明は、高性能デバイス創出に向けた重要な課題である。チオフェン (**Figure 1**) は、その修飾容易性や5員環構造に起因した小さい立体障害などの利点から、半導体ポリマーに最も利用されるヘテロ芳香族である。一方、チオフェンの $\beta$ 位炭素の一つを窒素に置換したチアゾール (**Figure 1**) は、電子求引性イミン窒素に基づく、電子不足性による HOMO や LUMO エネルギー準位の低下や、窒素上の孤立電子対に基づく、隣接ユニットとの相互作用等による高い共平面性など、興味深い利点を有するが、半導体ポリマーの骨格に応用された例はチオフェンに比べるとはるかに少ない。本博士論文では、このようなチアゾールの特長を活かして、種々の半導体ポリマーを合成し、有機トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) へ応用した研究についてまとめた。本論文は、研究背景 (第1章) と総括 (第6章) を含む全6章で構成され、第2章および第3章では n 型半導体 (電子輸送材料) としての応用を目指したチアゾール系ポリマーの開発を、第4章および第5章では、OPV の p 型半導体 (ホール輸送材料) としての利用を志向したチアゾール系ポリマーの開発について述べる。以下に、各章の概要を記述する。



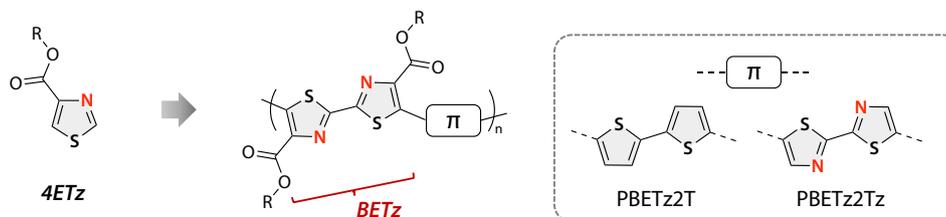
**Figure 1.** Chemical structures of thiophene (left) and thiazole (right)

第2章では、イミド置換基を有する縮合多環骨格に対してチアゾールを導入した新規骨格の開発とその半導体特性について述べる。深い LUMO 準位が求められる n 型半導体の開発において、電子求引性のイミド基を用いることは有用な分子設計指針である。しかし、以前に当グループで開発したチオフェン環を基調としたジチエニルチエノチオフェンビスイミド (TBI, **Figure 2**) は、電子欠損性が十分でないことから、これを有するポリマーは n 型半導体として駆動するためには共重合ユニットにも電子欠損性骨格を用いる必要があるなどの制限があった。そこで、TBI の末端チオフェンを電子欠損性のチアゾールに置換したジチアゾリルチエノチオフェンビスイミド (TzBI, **Figure 2**) を合成し、n 型半導体特性の向上を期待した。チエノチオフェンを共重合ユニットに有するポリマー (PTzBITT) を合成し、サイクリックボルタメトリ法によりエネルギー準位を見積もったところ、チオフェン体ポリマー (PTBITT) と比べてより深い HOMO および LUMO 準位 (それぞれ  $-0.5$ ,  $-0.2$  eV) が得られた。OFET 素子を作成し電荷輸送特性を調べたところ、PTBITT はホールおよび電子輸送が可能なアンバイポーラー性を示すのに対し、PTzBITT は電子のみ輸送が可能な n 型のユニポーラー性とより高い電子移動度 ( $3.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を示した。さらに、これを n 型 (電子アクセプター) 材料として用いた全ポリマー型 OPV 素子は 3.3% の変換効率を示した (PTBITT を用いた場合は 0.3%)。このことから、TzBI が n 型半導体ポリマーを与える上で有望な電子欠損性骨格であることを実証した。



**Figure 2.** Chemical structures of PTBITT (left) and PTzBITT (right).

第3章では、エステル基を有するチアゾールに着目し、それを有するポリマーの開発と半導体特性について述べる。これまで、半導体ポリマーに導入された可溶性側鎖を持つチアゾールの官能基は電子供与性を示すアルキル基またはアルコキシ基がほとんどであり、これらを有するポリマーは全て p 型半導体であった。一方で、電子求引性を示すエステル基が置換したチアゾール (4ETz, **Figure 3**) が半導体ポリマーに導入された報告はわずか 1 報しかなく、その半導体特性は未解明であった。4ETz の電子不足性を利用すれば n 型半導体ポリマーの開発が期待できる。そこで、まず、重合用モノマーとして tail-to-tail 型 4ETz の 2 量体 (BETz, **Figure 3**) の簡便合成法を確立した。これを用いることで、ビチオフェンまたはビチアゾールを共重合ユニットとする新規ポリマー (PBETz2T and PBETz2Tz) を、購入可能原料からわずか 4 ステップで合成することに成功した。次に、これらを OFET 素子に応用し、半導体特性を調査した。主鎖が全てチオフェンで構成されたポリマーが p 型半導体特性を示すのに対して、PBETz2T はアンバイポーラー性を示した (ホール移動度:  $3.9 \times 10^4$ , 電子移動度:  $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )。さらに、PBETz2Tz は n 型のユニポーラー性を示すことが分かった (電子移動度:  $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )。チアゾールのみで主鎖が構成されるポリマーが n 型半導体特性を示したのは初めての例であり、BETz が有望なビルディングブロックであることを実証することができた。



**Figure 3.** Chemical structures of 4ETz and BETz-based polymers.

第4章では、ビチアゾールを基調とするポリマーについて述べる。チアゾールの窒素原子は隣接するチオフェン環の硫黄原子との間に非結合性の S...N 相互作用をもたらすと言われている。これを効果的に利用することでポリマーの結晶性、電荷輸送特性の向上につながると考えられる。そこで、ジアルキルビチオフェンと 2,2'-または 5,5'-ビチアゾールを主鎖に有する新規ポリマー (PTN2 and PTN5, **Figure 4**) を合成し、それらの物性および OPV 特性を評価した。PTN2 と PTN5 では電子構造に大きな違いは見られなかったが、薄膜中の規則構造が大きく異なることがわかった。PTN5 では窒素原子によりアルキルチオフェンとチアゾール間のねじれが抑制され、比較的剛直な主鎖構造を持ち、結晶性が向上した。これらを非フラーレンアクセプター材料と組み合わせた OPV 素子を作成したところ、PTN5 を用いた素子は PTN2 を用いた素子 (4.3%) よりも 2 倍以上高い変換効率 12.2%を示した。種々の電荷輸送性の評価により、この要因が、PTN5 の高い電荷輸送性にあると結論づけた。以上のように、チアゾールを基調

とする半導体ポリマーは OPV の p 型半導体材料として有望であるとともに、チアゾールの連結様式の違いが、ポリマーの結晶性ひいてはデバイス特性に多大な影響をもたらすことを明らかにした。

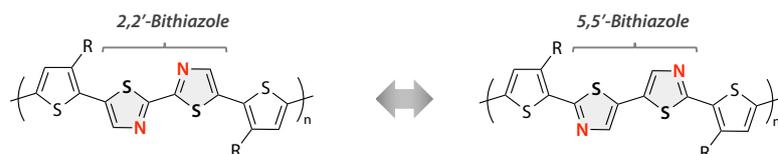


Figure 4. Chemical structures of PTN2 (left) and PTN5 (right).

第 5 章では、OPV の高効率化を志向したポリマーの開発について述べる。前章にて、チアゾールの連結様式を制御することで結晶性が向上し、OPV 特性が向上することを明らかにした。一方、OPV においてはポリマーとアクセプター材料との界面において電荷が生成されることから、界面制御も重要であり、そのためにはポリマーが優れた溶解性を有することが求められる。しかし、一般的に、結晶性と溶解性はトレードオフの関係にあるため、これらを両立し得るポリマーの開発は困難であった。そこで、チアゾールとベンゾジチオフェン (BDT) を主鎖に持つポリマー (PBDTTz, Figure 5) を設計した。PBDTTz は BDT の縮環構造とチアゾールとの分子内相互作用に基づく平面剛直な主鎖による結晶性と、BDT 上の嵩高い置換基による溶解性も併せ持つことが期待される。合成したポリマーは、優れた溶解性を持つにも関わらず、平面剛直性を有し、比較的距離が短く秩序高い  $\pi$  スタック構造を示したことから、結晶性と溶解性を両立しうるポリマーであることが分かった。PBDTTz と非フラーレンアクセプター材料を組み合わせた OPV 素子は、最大 90% の外部量子効率と 14.3% の高い変換効率を示した。これは、チアゾールの代わりにチオフェンを有するポリマーを用いた素子 (6.2%) よりも 2 倍以上高い値である。このように、チアゾールを用いたポリマーで溶解性と結晶性を両立することにより、OPV 特性の向上に成功した。

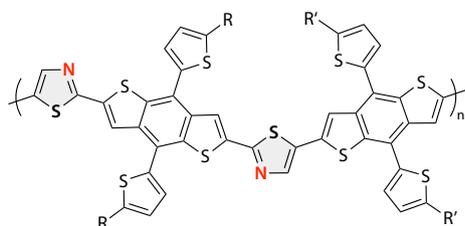


Figure 5. Chemical structure of PBDTTz.

本論文では、チアゾールを有する種々の新規半導体ポリマーを合成し、OFET や OPV へと応用した。特にチアゾールを含む拡張型  $\pi$  骨格の開発と、それを用いて n 型半導体特性の向上に成功したほか、世界で初めて n 型として駆動するポリチアゾール誘導体の開発に成功した。また、ポリマー鎖内に非結合性相互作用を取り入れ、結晶性を高めることで、高い電荷輸送性や高い光電変換特性を実現できることを明らかにした。以上の結果から得た知見を基盤とし、今後さらなる材料開発を行うことで、高性能半導体材料の創出が期待できる。