

学位論文概要

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

π 共役系ポリマーは、その化学構造により様々な光学的・電氣的性質を示すことから、有機デバイスの半導体材料として用いられている。このような半導体性 π 共役系ポリマー（半導体ポリマー）の多くは、5員環ヘテロ芳香族であるチオフェンを基調とした化学構造を持つ。一方、チオフェンの β 位炭素の一つを窒素に置換したチアゾールは、電子不足性や窒素上の孤立電子対に基づく相互作用など興味深い性質を有するが、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。本論文では、このようなチアゾールの特長を活かした種々の半導体ポリマーの合成と構造-物性相関、有機トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池 (OPV) への応用に関する研究について述べる。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型半導体材料としての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、特にOPVへの応用を志向したp型半導体としての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。

第2章では、イミド置換基を有する新規チアゾール系 π 骨格 (TzBI) と TzBI を有する半導体ポリマーの合成、およびその OFET および OPV の n 型材料としての応用について述べる。TzBI を有するポリマーは、チオフェン体 (TBI) を有するポリマーに比べて HOMO および LUMO エネルギー準位は低下し、OFET 素子において高い n 型半導体特性を示した。また、OPV に応用した場合、3.3% のエネルギー変換効率 (PCE) を示した。一方、これらのポリマーは反応性の低いチアゾール部位にて重合を行うため、分子量が限定的であった。合成ルートの改善により、チアゾール部位での重合反応を回避することで、TzBI 系ポリマーの高分子量化に成功している。

第3章では、電子求引性のエステル基を有するチアゾールに着目し、それを用いた半導体ポリマーについて述べる。まず、エステル置換チアゾール (ETz) とその二量体 (BETz) の簡便合成法を確立した。次に、ピチオフェンまたはピチアゾールを共重合ユニットとする BETz 系ポリマーを合成したところ、OFET 素子にてそれぞれ p/n 両極性と n 型単極性を示した。チアゾールのみで構成される半導体ポリマーが n 型特性を示したのは初めてであり、BETz が有望なビルディングブロックであることを実証した。

第4章では、ピチアゾールを基調とする2つのポリマーについて述べる。これらは、ピチアゾールの結合様式 (2,2'-および 5,5'-ピチアゾール) が異なることで、電子構造に大きな違いはないが、薄膜中の結晶構造が大きく異なることが分かった。具体的には、5,5'型は2,2'に比べて、主鎖の回転運動が抑制されることで、共平面性が向上し、結晶性が向上した。その結果、5,5'型ポリマーを用いた OPV 素子は 12.2% と 2,2'型ポリマーを用いた素子よりも2倍以上高い PCE を示した。

第5章では、さらに OPV の高効率化を目指し、チアゾールとベンゾジチオフェンを主鎖骨格にもつポリマーを合成した。合成したポリマーは、嵩高い置換基を持ち溶解性に優れているにもかかわらず、比較的強い π スタック構造を形成し、常にトレードオフとなる溶解性と結晶性を両立し得るポリマーであることが分かった。このポリマーを用いた OPV 素子は、90%の最大外部量子効率を示し、14.3%と高い PCE を示した。

以上のように本論文では、チアゾールの性質に着目し種々の新規チアゾール系半導体ポリマーを合成し、それらを OFET や OPV デバイスへと応用した。その中で、チアゾールの電子不足性を利用して、n 型として良好に機能する半導体ポリマーを開発することに成功した。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。今後、これらの知見を基盤とし、チアゾールの特長を活かした分子設計による半導体ポリマーの開発することで、有機デバイス分野の更なる発展が期待される。