

審査の結果の要旨

氏名 張悦

本論文において、学位請求者（張悦）は、ジブロックコポリマーをデザイン・合成し、薄膜中でマイクロ相分離構造を形成する特性を利用することで、有機電子デバイス中のナノ構造を制御することを目的として研究を行った。本論文はその結果をまとめたもので、以下の7章から構成されている。

第1章では、研究の背景、目的、及び概要が論じられており、近年までの関連論文の成果や問題点などが明確にされ、本論文の研究の意義づけが明確にされた。

第2章では、擬リビング重合法を用いて、様々なブロック比率を有する poly(3-hexylthiophene-*block*-3-(2-ethylhexyl)thiophene) (P(3HT-*b*-3EHT)) ジブロックコポリマーを合成し、核磁気共鳴測定およびゲル浸透クロマトグラフィー測定より合成反応のリビング性が検討された。その結果、本擬リビング重合法を用いて精密合成されたジブロックコポリマーは分子量分布が狭く、かつ分子量の制御が可能であることが示された。また、示差走査熱量測定より P3HT ホモポリマーは結晶性が高く、P3EHT ホモポリマーは結晶性が低いことが明らかにされた。一方、P(3HT-*b*-3EHT)においては、融解ピークが2つ存在し、複雑な挙動を示すことがわかった。これは結晶性の低い P3EHT ブロックが先に融解することで、ポリマーがメソフェーズを形成したためと考えられる。

第3章では、合成された P(3HT-*b*-3EHT) 薄膜のマイクロ相分離構造および結晶構造が、原子間力顕微鏡観察、薄膜の吸収スペクトルおよび薄膜 X 線回折測定を用いて検討された。その結果、異なるブロック比率を有するジブロックコポリマー薄膜において、10 ナノメートル程度の明確なマイクロ相分離構造を示すことが明らかとされた。また、P3HT が 83% の薄膜試料の紫外可視分光スペクトルでは、ポリマー鎖に結晶性の低い P3EHT を 17% 導入したにもかかわらず、610 nm の吸収の肩が大きく増大し、P3HT ポリマー鎖の分子鎖間相互作用が促進されたことが示された。また、X 線回折測定より、P3HT ブロックは基板に平行に層状構造を作り、層内ではチオフェン環同士が π スタックすることが示された。一方、P3EHT ブロックに由来する回折ピークは観測できず、薄膜中でより結晶性の低い構造をとることが明らかにされた。

第4章では、有機電界効果トランジスターを作製し、P(3HT-*b*-3EHT)のホール移動度が検討された。その結果、P3HT ホモポリマーはP3EHT より3桁ほど高い値を示すことが明らかにされた。一方、P3HT が83%のP(3HT-*b*-3EHT)においては、結晶性の低いP3EHT が17%存在するにもかかわらず、そのホール移動度はP3HT とそれが対応するP(3HT-*co*-3EHT)ランダムコポリマーより高い値を示すことが明らかにされた。紫外・可視光吸収スペクトルではP(3HT-*b*-3EHT)はより結晶性の高い構造をとることが示唆された。以上の結果から、P(3HT-*b*-3EHT)は優れた電気移動度を有するp型半導体であることが結論された。

第5章では、ジブロックコポリマーとフラーレン誘導体の混合物における相分離構造が検討された。原子間力顕微鏡および紫外・可視光吸収スペクトルを測定し、混合薄膜の表面形態及び結晶化状態を検討した結果、混合薄膜において電子ドナーと電子アクセプターが相分離していることが明らかにされた。また、初期状態で太陽電池デバイスを検討した結果、P3HT が83%のP(3HT-*b*-3EHT)の混合バルクヘテロジャンクションデバイスでは、結晶性もホール移動度も低いP3EHT 部分を有するにもかかわらず、P3HT ベースの太陽電池デバイスと同程度の高い光電変換効率を示すことが明らかにされた。本構造制御を低温で実現させることで、更なるデバイス効率の向上および薄膜太陽電池デバイスにおけるナノ構造と光電変換効率の相間を明らかにし、デバイス中のナノ構造制御に関する指針を提供することが期待される。

第6章では、狭いバンドギャップを有するポリマーの合成およびその半導体特性が検討された。その結果、300 nm から1.1 μm までの広域な光を吸収するポリマーの合成に成功し、高いホール移動度ならびにフラーレン誘導体との混合バルクヘテロジャンクションデバイスでは高い光電変換効率を示すことが明らかとされた。本ポリマーをジブロックコポリマーに導入することで、ブロック間のエネルギー転送が実現可能となり、デバイス効率の向上が期待できる。

第7章では、本研究の総括、及び、今後の展望を論じた。

以上、要約したように、本論文におけるジブロックコポリマーの分子設計や構造制御は、今後の有機デバイスの高効率化に向けた新規材料の設計やナノ構造制御手法に指針を与える大きな成果であるといえる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。