

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | |
| Title(English) | Structure-Property Relationship in Semiconducting Polymers for Organic Field-Effect Transistor Applications |
| 著者(和文) | OTEPOVSULTAN |
| Author(English) | Sultan Otepov |
| 出典(和文) | 学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12131号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:道信 剛志,森 健彦,早川 晃鏡,松本 英俊,早水 裕平 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12131号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第 | 号 | 学位申請者氏名 | Otepov Sultan | |
|-------------|-----|-------|---------|---------------|-----|
| 論文審査 審査員 | | 氏名 | 職名 | 氏名 | 職名 |
| | 主査 | 道信 剛志 | 准教授 | 早水 裕平 | 准教授 |
| | 審査員 | 森 健彦 | 教授 | | |
| | | 早川 晃鏡 | 教授 | | |
| 松本 英俊 | | 教授 | | | |

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Structure-Property Relationship in Semiconducting Polymers for Organic Field-Effect Transistor Applications (有機電界効果トランジスタの応用を目指した半導体高分子の構造と物性の相関)」と題し、英文で5章から構成されている。

第1章「General Introduction (序論)」では、有機半導体高分子の歴史的背景を概観した後、有機薄膜トランジスタについて、素子構造と作動原理および測定データの解析方法を記述している。その後、優れたトランジスタ特性を与える有機半導体高分子の設計指針について整理している。まず、基板上での高分子の配向が電荷移動度に大きな影響を与えることに言及している。次に、ドナー性モノマーとアクセプター性モノマーに分けて代表的な化学構造を紹介し、ヘテロ原子が置換することで電子状態が変化することを説明している。さらに、アルキル側鎖の置換位置や分子内水素結合が共役主鎖骨格の平面性に影響を与えることを述べている。最後に、湿式プロセスで薄膜を作製する方法と生成した有機薄膜を化学架橋で固定化する方法論について紹介している。

第2章「Backbone Planarity Tuning by Side-Chain Engineering (側鎖アルキル基による共役主鎖骨格の平面性制御)」では、チアジアゾロベンゾトリアゾールビスチオフェンとビス(チエノチオフェニル)エテンからなる共役主鎖骨格を固定し、側鎖アルキル基の置換位置を変えた誘導体を5つ合成している。また、チアジアゾロベンゾトリアゾールとビス(チエノチオフェニル)エテンから成る共重合体も合成している。オリゴマーモデルのDFT計算を実施してモノマー間の二面角を見積り、アルキル基の置換パターンが大きな影響を与えていることを明らかにしている。また、モノマー間の二面角が薄膜トランジスタの移動度およびGIWAXS測定結果と明確な相関があることを見出している。

第3章「Random Copolymers with Methoxy Conformational Locks (立体配座固定型メトキシ置換体を有するランダム共重合体)」では、3,3'-ジメトキシ-2,2'-ピチオフェンが分子内の空間を介した相互作用により高い平面性を有するモノマーであることに着目し、高分子主鎖に平面性が高いモノマーの割合が増えた場合、トランジスタ特性がどのように変化するかを調査している。ジケトピロロピロールビスチオフェン、ピチオフェン、3,3'-ジメトキシ-2,2'-ピチオフェンのランダム共重合体を様々なモノマー比で合成し、平面性が高い3,3'-ジメトキシ-2,2'-ピチオフェンの割合が増えると有機溶媒への溶解性が減少する一方、トランジスタの移動度が上昇することを明らかにしている。また、高分子薄膜にテトラメチルアンモニウム塩を添加すると側鎖アルキル基と共役主鎖骨格の分子間の規則的配列を促し、移動度が向上することが知られているが、3,3'-ジメトキシ-2,2'-ピチオフェンを含む高分子では、テトラメチルアンモニウム塩の効果が低いことを見出している。

第4章「Cross-linking of Poly(arylenebutadiynylene)s and Its Effect on Charge Transport Properties (ポリアリーレンブタジニレン誘導体の架橋と電荷輸送特性への影響)」では、チオフェン環から成る2種類の非晶性または結晶性ポリアリーレンブタジニレン誘導体を合成し、照射または加熱により主鎖のジアセチレン骨格を反応させ化学架橋体を得ることに成功している。可視吸収、赤外吸収、ラマンスペクトルなどのデータから、架橋反応は高分子主鎖中の一部分だけで進行し、他のジアセチレン部位は未反応であることを明らかにしている。また、DFT計算と薄膜のGIWAXS測定結果よりジアセチレンのトポケミカル重合が進行する要件を整理している。結晶性高分子の薄膜試料を架橋した場合、前駆体に比べてトランジスタ移動度が向上することも見出している。この方法を応用すると湿式法で多層膜を作製できるため、次世代の多層膜デバイスを作製する際に有用である。

第5章「Conclusions and Future Outlook (結言および展望)」では、本論文を総括すると共に、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は有機半導体高分子のトランジスタ移動度を向上させるための新たな設計指針を示すものであり、学術上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(学術)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

を配合した合金鋳造材では、縦型高速双ロール鋳造の急冷効果により、Al 母材中に約 2.2%の Mn が固溶した鋳造板を作製することに成功している。次にこれらの鋳造板を厚さ 0.1mm まで冷間圧延し、400℃で 24h 焼鈍して作製した薄板について引張試験を実施し、その結果、本合金薄板の 0.2%耐力ならびに引張強さが、既存の Al-Mn 系実用合金のみならず高強度 Al-Mg 系実用合金よりも優れていることを見出している。また、これは焼鈍時に大量の Mn が固溶した Al 母材から微細かつ高密度に析出した第 2 相粒子による分散強化に起因すると述べている。

第 4 章「Effect of large particles in the central region of Al-4Mn-1Si HSTRC cast strip on elongation of subsequent cold-rolled and annealed sheet」では、さらに本合金薄板の延性向上に取り組んでいる。冷間圧延・焼鈍材の延性を向上させるためには亀裂発生の起点となる晶出相の組織制御が必要であり、そのためには出発材である鋳造板の組織制御、特に晶出相の組織制御が重要である。そこで、先ず X 線による構造解析ならびに EPMA による組成分析を行い、第 3 章で述べた鋳造板の板中央部の粗大な晶出相が Al_6Mn ならびに β -AlMnSi であること、そして反応経路解析により、これら粗大な晶出相は、縦型高速双ロール鋳造板の板厚中央部に、最小ロールギャップ通過後も存在する残留液相が徐冷されることによって生成することを明らかにしている。よって、この残留液相を急冷することができれば板厚中央部の晶出相が微細化でき、その結果、鋳造板を出発材として製造する薄板中の晶出相粒子も微細化すると考えられる。そこで、双ロール下部にエアコンプレッサーによる冷却装置を配置、ロールギャップから排出された鋳造板を直ちに冷却する手法を考案し、鋳造板の板厚中央部の晶出相の微細化に成功している。そして、これら鋳造板を出発材とした冷間圧延・焼鈍材の延性向上を達成している。

第 5 章「Influence of high Mn and Si on dispersion hardening effect in the cold-rolled and annealed sheets collected from HSTRC cast strips」では、Mn 量ならびに Si 量を系統的に変化させた種々の組成の合金を縦型高速双ロール鋳造法によって作製し、特に鋳造時に生成する晶出相粒子の量が、その後の冷間圧延・焼鈍材の強度に及ぼす影響について検討を行っている。その結果、鋳造時に生成する晶出相粒子の量が少なく、かつ相互間隔が広い場合の方が、冷間圧延材の焼鈍時に生じる析出相の分布が高密度・微細となり、そのため強度増加が大きくなることを見出している。さらに析出した第 2 相粒子による分散強化の寄与について、密度、寸法、間隔等、第 2 相粒子の析出状態の定量評価結果ならびに Orwin 機構に基づいて考察し、実験結果の妥当性を証明している。

第 6 章「Conclusions」では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展開について述べている。

以上を要するに本研究は、従来の DC 鋳造法では作製できなかった高組成の Mn を含む板材を、縦型高速双ロール鋳造法を使用して作製することに成功し、それらに冷間圧延ならびに焼鈍を施すことによって、強度と延性に優れた新たな Al-Mn 系合金薄板を開発できる可能性があることを世界に先がけて示したものであり、本研究は工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。