

論文内容要旨 (和文)

平成23年度入学 博士後期課程

専攻名 有機材料工学専攻

氏名 植村 泰祐



論文題目 Synthesis of Novel Semiconducting Polymers with Solution Processability and Their Application to Organic Thin-Film Transistors

(溶液プロセスに適用可能な新規高分子半導体の合成と有機薄膜トランジスタへの応用)

過去10年以上にわたって、多くの研究グループが、シリコンの代替として、有機半導体材料を探求してきた。有機半導体の主な利点は、低い生産コストと低温での加工性にある。有機半導体材料は、インクジェット法やスクリーン印刷などの各種印刷プロセス技術を用いることができ、シリコンでは必要不可欠だった高価なリソグラフィ、及び真空蒸着工程を必要としない。加えて、低温での溶液プロセスは、プラスチック基板上でのデバイス作製を可能とし、その結果フレキシブルなエレクトロニクスを実現できる。それゆえに、溶液プロセスが可能な新しい有機半導体材料の開発には大きな関心が持たれている。特に我々は、溶液から均一性の高い薄膜を容易に製膜できる高分子半導体に着目した。本論文では、塗布製膜が可能である前駆体を經由して合成する新規P型高分子半導体と、強いアクセプター構造を基本にした新規N型高分子半導体の合成を行うとともに、有機薄膜トランジスタ(OTFT)に適用した。

まず最初に、可溶性の前駆体高分子を經由することで、チオフェンとアントラセン骨格から成る新規高分子半導体の不溶性薄膜を、アルキル基などの置換基なしで製膜することに成功した。前駆体を利用した脱離基は、比較的に入手が容易なマレイミドあるいはアゾジカルボン酸エステル(以後アゾ)を選択した。前駆体高分子の合成は、Diels-Alder反応により脱離基を付加したジプロモアントラセンとビススタニルチオフェンとのStilleカップリング反応により行った。逆Diels-Alder反応による前駆体高分子からの脱離基の加熱除去は、熱重量分析(TGA)、赤外分光(FT-IR)、紫外可視吸収スペクトルにより確認した。その結果、マレイミドを有する前駆体は、高温でも脱離基が薄膜内に残留しているのに対して、アゾを有する前駆体は、250℃程度の加熱により、脱離基が除去出来ていることを確認した。形成した高分子半導体薄膜は、加熱による脱離基の除去に伴い膜厚が減少しているにも拘らず、良質な表面モルフォロジーを示した。これは、低分子材料と比べて、均一性の高い薄膜を作製できる高分子材料の利点が、前駆体法においても有効に働いていることを示している。その結果、典型的なトップコンタクト型OTFTにおいて、アゾ脱離基を有する前駆体高分子を經由した高分子半導体薄膜は、 $0.015 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を示した。一方、マレイミド脱離基経由の半導体薄膜は、アゾ脱離基の場合と比較して、1/2程度の移動度しか示さなかった。これは、各種分析でも確認されたように、脱離基が膜内に不純物として残留しており、キャリアがトラップされたためと考えられる。また、これらの高分子半導体を用いたデバイスは、大気安定性を示し、2ヶ月間大気中で放置した後でも、良好なトランジスタ特性を維持していた。さらにこの高分子半導体は、同骨格にアルキル基が付与されている既報の高分子半導体と比較しても2桁程度大きな移動度を示すことが分かった。このことから、前駆体高分子法の利用は、骨格によっては、より高い平面性、移動度の向上に寄与することができ、今までは製膜が困難であったアルキル基無置換の新規高分子半導体薄膜を作製する方法として、非常に

有効であることを実証できた。

次に、新規N型のOTFTの実現を目指し、強いアクセプターであるベンゾビスチアジアゾール (BBT) 構造単位を有する可溶性の高分子半導体を合成した。高性能な集積回路を実現するためには、新しいN型半導体が望まれている。しかし、現在までに報告されているBBT構造を有する高分子半導体は、強い分子間相互作用が期待できるドナー-アクセプター (D-A) 構造を基本とした骨格がほとんどであり、ドナー性部位の影響で、P型特性もしくは両極性を示すものが多い。そこで我々は、ドナー性であるチオフェンの割合を減らした構造や、アクセプター性のチアゾールを利用し、アクセプターのみから成る高分子を設計し、その電子構造とOTFT特性の関係について調べた。高分子の合成は、ジブromoBBTと、ビススタニルピチオフェンあるいはビススタニルピチアゾールとのStilleカップリング反応により行った。これらの高分子は、紫外可視近赤外吸収スペクトルや電気化学測定により、狭いバンドギャップと低いLUMOレベルを示すことが分かった。その結果、OTFTデバイスにおいて、明瞭なN型半導体特性を示した。また、BBT-チアゾール系の高分子材料は、BBT-チオフェン系の高分子より、良好な電子輸送性能を示した。これは、LUMOレベルによる電子的な要因だけでなく、チアゾールのヘテロ原子同士の分子間相互作用に起因するのではないかと考えている。このことから、BBT構造単位の利用は、N型高分子半導体の実現に適していることを明らかにできた。

以上のように、前駆体法を利用した新規P型高分子半導体の新しい作製方法とBBT構造単位を利用する新規N型高分子半導体を実現し、本研究が提案する設計指針を実証することができた。

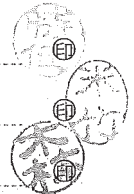
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 26年 2月 12日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 時任 静士
副査 米竹 孝一郎
副査 森 秀晴
副査 _____
副査 _____
副査 _____



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 有機材料工学
氏名 植村 泰祐

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

Synthesis of Novel Semiconducting Polymers with Solution Processability and Their Application to Organic Thin-Film Transistors

(溶液プロセスに適用可能な新規高分子半導体の合成と有機薄膜トランジスタへの応用)

3. 審査年月日

論文審査 平成 26年 1月 29日 ~ 平成 26年 2月 4日
論文公聴会 平成 26年 2月 4日
場所 10号館4階会議室 (工学部)
最終試験 平成 26年 2月 4日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	有機材料工学	氏名	植村 泰祐
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本研究は、近年注目を浴びているフレキシブルおよびプリンテッドエレクトロニクス分野で重要となる有機半導体材料の創製および有機薄膜トランジスタ (TFT) 応用に関するものである。有機 TFT には、塗布法や印刷法での作製が容易で、高い性能とともに大気中での安定性が求められている。これらの課題を解決するための独自アイデアの提案とその実証を行っている。</p> <p>本論文の第一章では、本研究の背景と目的、および論文構成について記述している。特に、溶液プロセスの適用が容易な高分子材料に着目することを論じている。</p> <p>第二章では、有機 TFT の基本構造や動作原理を説明するとともに、これまで報告されている P 型や N 型の有機半導体材料の報告例を分かり易く整理している。</p> <p>第三章では、前駆体法を経由する新規 P 型高分子半導体の合成方法とそれを用いた有機 TFT の特性について記述している。可溶性の前駆体高分子を経由することで、チオフェンとアントラセン骨格から成る新規高分子半導体の薄膜を、アルキル基などの置換基なしで製膜することに成功し、この合成法が非常に有効であることを実証している。有機 TFT の特性についても、明瞭な P 型のトランジスタ特性が得られたことを示すとともに、大気中に 2 ヶ月以上放置しても特性の劣化が認められず、酸素や水分に対して安定なトランジスタであることを実証している。</p> <p>第四章では、強いアクセプターであるベンゾビスチアゾール (BBT) 構造単位を有する新規 N 型高分子半導体について記述している。ドナー性であるチオフェンの割合を減らした構造や、アクセプター性のチアゾールを利用したアクセプターのみから成る高分子を合成し、その溶液から薄膜を得ている。この薄膜を用いた有機 TFT が明瞭な N 型特性を示すことと、その電子構造とトランジスタ特性の関係を考察している。また、これらの高分子半導体は、狭いバンドギャップと低い LUMO 準位を有することも明らかにしている。</p> <p>第五章は、本研究の成果を総括し、今後の課題等をまとめている。</p> <p>本論文の価値は、有機溶媒に可溶性前駆体を経由する方法を利用することで、新規な P 型高分子半導体、および強いアクセプター性を有する BBT 構造を利用することで新規な N 型高分子半導体の合成と薄膜作製に成功したことである。また、実際にこれら薄膜を用いたトランジスタを作製し、その有効性を実証したことにある。これらの研究成果は高分子半導体の新しい合成方法の提案、および新規な分子構造を有する高分子半導体の開発に繋がるもので、十分な独創性と新規性が認められる。本論の内容は、2 件の査読付英文論文誌に掲載され、また、国内学会 3 件で公開されており、当該専攻の審査基準を満たしている。よって、本論文の内容は博士 (工学) に値するとの結論に達したため、合格と判断した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>主査および副査の 3 名が同席した 1 時間の学位論文に関する発表と質疑応答による討論をもって最終試験とした。発表は良く整理され、分かり易く表現されており、実験結果の考察も論理的かつ十分になされていた。発表後に、各副査の先生から、高分子半導体の合成ルート、中間段階の化合物の純度、高分子の重合度、それを用いた有機トランジスタの特性、さらなるデバイス特性改善の方向性など、基礎から応用まで総合的な質疑がなされ、いずれについても明確な回答を得ることができた。以上のことから、3 名の審査委員が合議した結果、合格と判定した。</p>			