

# 論文内容要旨（和文）

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 03522212

氏名 譚 迺迪  

## 論文題目 ポリマーブレンド層状相分離現象の機能デバイス成形への応用

近年、導電性ポリマーは光電子デバイスに利用されつつある。その光電子デバイスの構造に注目すると、ほとんどの場合に異なる物質が層状に組み合わせられた構造をとっていることが分かる。本博士論文は「ポリマーブレンド層状相分離現象の機能デバイス成形への応用」と題して、ポリマー光電子デバイスを自己組織化で成形する可能性を探求したものであり、全編8章より構成されている。

第1章では本研究の背景について述べた。はじめに導電性ポリマーの誕生、特徴、応用例、及び将来への期待について述べた。次いで研究の動機ならびに研究の目的を述べた。背景としてポリマーブレンド層状相分離現象の発見と傾斜機能材料への応用研究の経緯と現状を解説した。

第2章は本論文の目的のうち、p型導電性ポリマーとn型導電性ポリマーの層状構造体を自己組織化で作る研究の準備として位置づけた。すなわち、本題実験に用いる導電性ポリマーに求められる特徴を検討し、結果としてp型ポリマーであるポリヘキシルチオフェン（PAT-6）とn型ポリマーであるポリキノリン（PQ）を選んだ。さらにこれらのポリマーがブレンド溶液からキャスト膜を作る際の共通溶媒に溶けやすいよう、各ポリマーの修飾基を選定し、ポリマー分子の設計したうえで、これを合成した。

第3章では第2章で合成したp型導電性ポリマーであるPAT-6とn型の導電性ポリマーであるPQを用い、ポリマーp-n接合デバイスがこれらの両ポリマーの混合溶液から自己組織化で成形できるかどうかを検討した。すなわちキャスト膜の断面構造と製膜条件との関連性を検討した。PAT-6とPQの混合溶液から様々な乾燥条件でキャスト膜を作り、これらの膜の断面構造を三種類の分析手段で評価した。その結果、PAT-6とPQブレンドのキャスト成形において、膜の厚さ方向に組成が層状となる膜を自己組織化的に作製できることを示した。

第4章では第3章で作成した層状構造のPAT-6/PQブレンド膜の膜厚方向の電流-電圧関係

曲線 (I-V) 特性を測定し、検討した。その際、ほかに PAT-6/PVK、PAT-6/PVA c などポリマーブレンドの自己組織化層状膜及び自己組織化ではなく逐次キャストした pn 接合膜の I-V 特性も測定し、これらを含めて比較考察した。その結果、本研究で自己組織化成形した PAT-6/PQ の層状膜が pn 接合ダイオードの特性を示すことを確認した。すなわちポリマーブレンドの新しい相分離現象である層状構造化がポリマー光電導もしくは起電デバイスの省工程成形法として活用できることを示した。この試料の pn 界面は厳密には傾斜状であるが、このことは p 型成分と n 型成分の接触面積の大幅増大を導くので、これがキャリア移動性向上を引き出し、ひいてはダイオード特性の向上にもつながることが期待される。この点は今後の検討課題になると考えられる。

第 5 章では第 3 章で明らかにした PAT-6 と PQ ブレンド膜の層状構造の自己組織化的な形成について、そのメカニズムを検討した。すなわち、キャスト過程で層状構造化に関与すると考えられる比重、表面自由エネルギー、相溶性及び溶媒の揮発性などの効果を解析した。これらの要因のうちの文献値が存在しないものは実測して求めた。解析の結果、用いた原料の各物性は共に今回の層状化を促進するように働いたと考えられた。

第 6 章ではポリマー有機 EL に使う原料ポリマーを用い、層状構造膜を自己組織化で成形させることを検討し、その結果を述べた。発光層としてのポリビニルカルbazool (PVK) と正孔輸送層としてのポリヘキシルチオフェン (PAT-6) を組み合わせ、混合溶液から自己組織化で層状構造に成形することを試みた。この結果、乾燥速度の遅いキャスト膜において、膜厚方向に組成が層状化した構造が観察された。本研究の成果によって、将来ポリマー製の層状光電子デバイスを自己組織化を活用して省工程で作れる可能性を示した。

第 7 章では導電性ポリマーとそのドーパント、ならびに電子輸送剤との混合溶液からキャストおよびスピコート法により作製した膜における層状構造化を検討した。この結果、発光層及び正孔輸送層としてのポリビニルカルbazool (PVK)、PVKならびにそのドーパント材としてのローダミン B (RB)、さらに電子輸送層としての 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) のブレンド系について層状構造膜が自己組織化でできることを示した。膜厚の大きいキャスト法と同薄いスピコート法の両手段において自己組織化的な成形に成功した。これによって、将来有機 EL 素子も省工程で製造できる可能性が示唆された。

第 8 章では、本研究の成果をまとめた。

# 論文内容要旨 (英文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 03522212

氏名 譚 迺迪 

論文題目 Application of stratified phase separation phenomenon of polymer blend to fabricate the functional device

The structure of various photoelectron devices consists of the laminate of different materials in many cases. Manufacturing process of these laminated structures needs a lot of processes so are unfavorable for energetic expensive, environmental load and the cost. In this study, in order to decrease the process number, a self-assembly fabrication of the laminated structure of polymer electronic devices was carried out based on the stratified phase separation phenomenon discovered previously in the polymer blend. This dissertation consists of chapters 8.

In Chapter 1, the history and the future problem of the basic technology concerning this study and the purpose of this study was described. In Chapter 2, molecular design and the synthesis of the conductive polymer used in this study were described. In Chapter 3, the fabrication of the stratified structure of electrically semi-conductive polymers, PolyAlkylThiophene-6 (PAT-6) and polyquinoline (PQ), by self-assembly casting method was described. In Chapter 4, the I-V characteristic of the PAT-6/PQ blend film of the stratified structure fabricated in Chapter 3 was measured. The results show that the polymer p-n junction diode is fabricated by self-assembly method. In chapter 5, the mechanism of the self-assembly formation of the PAT-6/PQ stratified structure was considered. In Chapter 6, the stratified structure in the blend of PAT-6 and polyvinylcarbazol (PVK) were also fabricated by using self-assembly casting method. In Chapter 7, another example of the self-assembly fabrication of the stratified structure of conductive polymer and low molecules which were raw materials of organic EL device was described. Finally, the results of this study were summarized in Chapter 8.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 18 年 8 月 28 日

理工学研究科長 殿

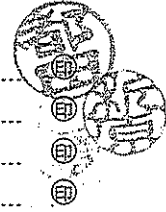
課程博士論文審査委員会

主査 都田 昌之

副査 折原 勝男

副査 広瀬 精二

副査 佐藤 力哉



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 物質生産工学

氏名 譚 酒 迪

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

ポリマーブレンド層状相分離現象の機能デバイス成形への応用

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 18 年 7 月 31 日

場 所 山形大学 ベンチャービジネスラボラトリー 泰記念ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 18 年 7 月 31 日 ~ 平成 18 年 8 月 21 日

最終試験 平成 18 年 8 月 21 日 ~ 平成 18 年 8 月 21 日

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

(1) 学位論文審査 ..... 合 格 .....

(2) 最終試験 ..... 合 格 .....

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

## 別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	譚 迺 迪
学位論文の審査結果の要旨			
<p>自己組織化の現象とその応用に関する研究は、最近自然科学のみならず人文・社会科学をも含む広い分野において検討されつつある。工学分野では、この現象を機能材料や機能デバイスの製造に利用する研究が、ナノテクノロジーの代表的一分野として注目され始めている。このものづくり法は、生体におけるものづくりに学んでおり、従来の人為的な方法に比べて、装置の単純化と工程の短縮化が可能である。製造時の消費エネルギーの軽減、地球環境負荷の低減、労働環境の改善および製品機能の高度化、そしてコスト低下という、人類が抱える多くの課題解決に有効な特徴を有している。しかし、実用化例はまだ発表されていない。本論文は 25 年前に山形大学において発見されたポリマーブレンド層状相分離の現象を、ポリマー電子デバイスの自己組織化製造法の手段として応用することを目的としている。</p>			
<p>第 1 章でこの研究の背景と目的について述べ、第 2 章から第 5 章にかけて導電性ポリマーからなる p n 接合膜を自己組織化で 1 工程成形することに成功し、その機構も明らかにした。これに電極をつけてダイオード特性の発現も実証している。第 6 章と第 7 章ではさらにポリマー有機 EL 素子の積層構造を自己組織化によって成形できる可能性を実験的に示した。第 8 章では研究の総括と今後の展開について述べている。</p>			
<p>これらの研究成果は、製造機械の複雑化と長大化に起因する従来技術の壁を破る手段として期待されている自己組織化製造法の展開に寄与すると考えられる。研究成果は 3 報の論文（英文 1 報、日本語 1 報、中国語 1 報）として専門誌に掲載されており、ほかに 2 報が投稿中である。さらに 3 つの国際会議を含む 7 件の研究発表をして 2 度の学会発表賞を受賞している。成果の公表について満足できるとともに、本論文は学術的、工業的に価値ある知見を多く含んでいる。よって博士論文として十分なものと認め、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>ポリマーの合成、成形加工、電気物性測定、各種分析機器の利用、語学に関して、口頭試問にて試験を行い、合格と判定した。</p>			