

論文内容要旨 (和文)

2019 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 大石 絵理



論 文 題 目 主鎖および側鎖末端が高分子の電子デバイス特性に与える影響

高分子の主鎖末端や一部の側鎖末端の変性は、わずかに数パーセントの変化でありながら高分子の特性に大きな変化をもたらす。主鎖末端変性による効果は、溶媒への親和性、物質への吸着性、異種高分子との相溶性などが報告されており、側鎖末端変性では反応性官能基を側鎖末端に導入し、架橋による強度向上、新たな機能性付与などが挙げられる。現在、高分子は無機材料に変わる材料として様々な電子デバイスへの応用が進められており、性能向上や分子構造の違いによる特性変化など様々な研究が進められている。

本学位論文では、高分子が使用される様々な電子デバイスに着目し、高分子の主鎖および側鎖末端の官能基が電子デバイス特性にどのような変化を与えるのかについて研究を行った。本学位論文は全部で五章から構成され、以下の章立てにて作成した。

第一章「序論」では、本研究の背景および国内外での動向を概観し、本研究の位置づけを記した。

第二章では、末端官能基のみが異なる二種の非晶性フルオロポリマー-CYTOPを使用したエレクトロウエットングデバイスを作製し、末端官能基の違いがエレクトロウエットング性能へ与える影響を明らかにした。この末端官能基効果がデバイスの表面、積層界面、またはポリマーバルク中のどの部分に作用するかを明確にするため、ポリマーコート前の表面処理や二種のCYTOP®を積層、もしくはブレンドするなど様々な条件でデバイス評価をしたところ、アミド基の含有率によって性能が大きく変化することを明らかにした。

第三章では、ポリマー-PTCサーミスタの母材として使用されるPoly-stearyl acrylate (PSA)をリビングラジカル重合の一種であるReversible addition-fragmentation transfer (RAFT)重合を用いて合成し、連鎖移動剤由来の長鎖アルキル(C12 H25)基を末端に有するPSAと、末端の長鎖アルキル基を除去し、AIBNによってイソブチロニトリル基を導入されたPSAの熱特性の違いを調査した。連鎖移動剤由来の長鎖アルキル末端除去およびイソブチロニトリル基の導入は合成されたPSA/トルエン溶液に大過剰量のAIBNを加えて加熱することで容易に得ることができ、その反応率は¹H-NMR、末端構造はMALDI-TOF MS解析によって明確に示された。また、長鎖アルキル基を末端に有する場合、イソブチロニトリル末端を持つPSAより融点が3°C低いことが示された。つまり、末端変性を行うことで高分子の融点が変わることを明らかとした。

第四章では、有機薄膜トランジスタに用いられるdiketopyrrolopyrrole(DPP)系ポリマーに着目した。DPP系ポリマーは高移動度でかつ側鎖のアルキル基の効果により汎用有機溶媒に可溶であるという特徴を持ち、近年最も注目を集めているπ共役系高分子である。本章ではこのDPP系ポリマーに伸縮性を付与するため、可逆的な付加・開裂が可能である金属-有機配位結合を利用したストレッチャブルDPPポリマーをデザインし、合成した。このポリマーはアクセプターとしてDPP、ドナー体であるthienothiophene(TT)を共重合させたドナー・アクセプター交互共重合体である。本章では、汎用有機溶媒へ可溶化させるための分岐アルキル基をもつDPP2ODと、金属中心に配位させるための側鎖末端にピリ

ジル基を有するDPPPyの二種類のDPPを合成し、TTとの三元型ポリマーを合成した。この三元共重合体は一般的な二元共重合体と同じようにトランジスタ特性を示した。

第五章「結言」では、本研究で得られた知見と成果について総括した。

本研究では、様々な高分子の主鎖末端および側鎖末端に着目し、その末端の効果を明確にする、また、新たな機能性を付与することを目的とし、非晶性フルオロポリマー、側鎖結晶性アクリレートポリマー、 π 共役系高分子と幅広い高分子を研究対象とした。今後、より多くの既存の高分子の主鎖・側鎖末端を変性することでデバイス特性の向上や新たな機能性付与が可能であることが明らかになれば、全く新しい構造の高分子を合成するより早く、数多くの機能性高分子が生み出すことができると期待される。

以上、博士論文内容要旨を記した。

論文内容要旨 (英文)

2019 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 大石 絵理



論文題目

Effect of End Groups from Main and Side Chains on Polymeric Electronic Device Properties

Modification of the end groups, which are from main and side chain of polymers, causes significant changes in the properties of the polymer, through the change of the end groups is only a few percent of total polymer. The effects of the modification of the end group on the compatibility with solvents, absorptivity to substances, and compatibility with different macromolecules, etc. have been reported. While about the modification of the end group from side chain, reactive functional groups have been introduced for the improvement of the mechanical strength by cross-linking and the addition of new functionality, etc. Currently, macromolecules have been applied to various electronic devices as materials that can replace inorganic materials, and various studies have been conducted such as performance improvement and characteristic changes due to differences in molecular chemical structure.

In this study, focusing on various electronic devices in which polymers are used, we have studied how the functional groups of the end groups from main and side chain of polymers change the characteristics of electronic devices.

Chapter 1 has summarized the background of each electronic device, in which polymers have been used, and the purpose of this thesis.

Chapter 2 has demonstrated the effect of the end group of fluoropolymers on electrowetting (EW) device performance. The two fluoropolymers with different end groups, amide and carboxyl group, were compared by using a dielectric layer of EW devices. EW performance was improved by increasing amide group amount in the fluoropolymer layer.

Chapter 3 has provided the effect of end group on thermal properties of semi-crystalline acrylate polymers, poly-stearyl acrylate (PSA) for polymer positive temperature coefficient (PTC) thermistor. PSAs were polymerized by reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) polymerization, it has a long alkyl (C₁₂H₂₅) end group, then the long alkyl end groups were removed and isobutyronitrile end groups were introduced by conventional radical reaction using AIBN. The melting and crystallization temperature of PSA with isobutyronitrile end was shifted to higher temperature by 3 degrees than PSA with long alkyl end groups.

Chapter 4 has reported the design and synthesis of stretchable diketopyrrolopyrrole (DPP)-based polymers for organic thin-film transistors. The synthesized DPP polymer has a few pyridyl groups on the end of the side chain that can be crosslinked by metal-organic coordination with metal ions. The DPP polymer was clearly provided transistor characteristics.

Finally, all the studies were summarized in chapter 5.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4年 2月 9日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 高橋 辰宏

副査 森 秀晴

副査 松井 弘之

副査 _____

副査 _____



印

印

印

印

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

論文申請者	有機材料システム専攻			氏名	大石 絵理
論文題目	主鎖および側鎖末端が高分子の電子デバイス特性に与える影響				
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4年 2月 1日～	令和 4年 2月 8日	
論文公聴会	令和 4年 2月 8日	場所	工学部11号館未来ホール(11-201)		
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4年 2月 8日		
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)					
<p>本論文は、絶縁性から有機半導体までの有機高分子の主鎖及び側鎖の末端構造が電子デバイス特性に与える影響に関する研究で、効率的な末端の導入方法と電子デバイス特性相関関係を明らかにしたもので、計5章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。</p> <p>第1章では、研究背景と本論文の目的・構成を記載している。主鎖及び側鎖の末端構造に関する学術的な重要性に関し従来の知見を整理し、その課題について、及び本論文の研究目的について述べられている。</p> <p>第2章では、エレクトロウェッティングデバイスに関して、フッ素系高分子の主鎖末端の官能基効果について検討され、-COOH末端より-NHCO-基を用いることでデバイス性能が向上することを見出している。</p> <p>第3章では、PTCセンサデバイスに関して、用いられる側鎖結晶性アクリレートポリマーの主鎖末端が与える影響に関して検討されている。末端の長鎖アルキル基で結晶サイズが小さくなる傾向があることを見出した。</p> <p>第4章では、伸縮性を有するトランジスタデバイスに関して、側鎖末端に特異的な官能基を付加した新規な高分子を合成する方法において、重合した後に側鎖末端を導入する方法が有効であることを見出し、その特性を明らかにしている。</p> <p>第5章では、第2章から第4章の研究内容を総括し、新たな学術領域からの寄与に関して、本論文をまとめている。</p> <p>研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。以上のことから、本論文は工学における学術的探究と電子デバイスへの貢献という観点から、博士(工学)の学位を授与するに十分であると判断された。本研究成果は、学術論文(2報掲載済み)と国際学会発表(2件)によってまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判定し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判定した。なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>					
最終試験の結果の要旨					
<p>最終試験は、45分の学位論文内容の口頭発表および40分の質疑応答により実施した。発表では、研究の背景・目的について述べ、その後具体的な末端基の種類・導入方法とその影響について説明し、高分子の電子デバイス特性に与える影響に関して明確に説明がなされた。実際の質疑応答では、末端基の導入方法に関する詳細な方法とその検証方法に関して、また、電子デバイス特性への影響、更に、今後の研究展望について質問があった。これに対し申請者は適切かつ具体的に回答できた。その結果、博士(工学)として必要とされる専門知識および研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格とした。</p>					