The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	一軸掃引塗布過程におけるπ共役ポリマーの分子配向メカニズムに関する研究
Author(s)	籔内, 湧太
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88060
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　籔内　湧太　　）	
論文題名	一軸掃引塗布過程におけるπ共役ポリマーの分子配向メカニズムに関する研究

論文内容の要旨

本博士論文では，プリンテッドエレクトロニクスへ応用が期待されるπ共役ポリマーの薄膜における電荷輸送特性の改善方法として，一軸掃引塗布過程による分子配向制御手法に着目し，課題なっていた分子配向メカニズムの解明に向けた検討を行った．以下に各章における内容の要約を示す．

第１章では，本研究を行うに至った背景について述べ，π共役ポリマーの基礎物性，分子配向の制御手法と評価方法，溶液中および薄膜中におけるπ共役ポリマーの構造解析手法について概説した．また，当該分野における本研究の位置づけと目的，本博士論文の構成について述べた．

第２章では，代表的なπ共役ポリマーpoly(3-hexylthiophene) (P3HT)およびpoly(2,5-bis(3-hexadecylthiophene-2 -yl)thieno [3,2-*b*]thiophene) (PBTTT)を用いて，一軸掃引塗布手法であるバーコート法により薄膜を作製し，材料の物性や製膜条件が分子配向性に与える影響を検討した．ポリマー鎖の配向状態は製膜速度や溶媒種といった製膜条件に強く依存していることを見出し，一様分子配向薄膜を作製可能な条件について検討した．また，P3HTとPBTTTの分子配向性を比較し，π共役ポリマーの液中凝集形態が分子配向性に影響を与える可能性を見出した．

第３章では，一軸掃引塗布法によって高い配向度を有するπ共役ポリマー薄膜を作製すること目的として，溶液中において優れた凝集特性を有するドナー・アクセプタ型π共役ポリマーpoly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-*alt* -5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-*b*]thiophene)] (PDPP-DTT)の一軸掃引塗布過程による分子配向性を検討した．バーコート法における製膜速度が100 μm/s以上の場合，PDPP-DTTの配向度はP3HTやPBTTTと同程度であったのに対し，製膜速度を20 μm/s程度の低速にした場合，配向度は大幅に向上した．このとき，主鎖の二次元配向パラメータは0.9以上であり，主鎖はほぼ完全に配向した状態となっていることが分かった．また，主鎖の配向方向は溶液濃度に依存して，製膜方向に対して平行または垂直となることを見出した．これらの結果を踏まえ，溶液中のPDPP-DTTの凝集現象を考慮した分子配向メカニズムについて考察を行った．さらに，PDPP-DTT分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製して電気特性を評価したところ，正孔移動度1.76 cm^2/Vsを達成した．

第４章では，π共役ポリマーの液中凝集現象と分子配向性の関係を詳細に検討するために，溶液に対する小角X線散乱解析を行った．PDPP-DTTの溶液中には，孤立分子鎖が折りたたまれた微小な棒状構造と，複数の分子鎖で構成される凝集体が存在することが分かった．また，溶液から薄膜が形成される過程を想定し，溶液濃度依存性を調べたところ，溶液濃度の増加に伴って凝集体のサイズは大きくなり，薄膜中に存在する凝集体と類似の形状となることが分かった．実際に一軸掃引塗布過程においてPDPP-DTTが溶液状態から固体薄膜へ変化する様子をin-situ微小角入射小角X線散乱法によって調べ，薄膜形成ダイナミクスの検討を行った．薄膜形成過程では，溶媒によって膨潤した液中凝集体が基板上に堆積していき，その後，薄膜の乾燥と共に溶媒が凝集体外へ排出されて，凝集体内で分子鎖間距離が縮小することが分かった．また，PDPP-DTT薄膜の分子配向性には，液中凝集体の堆積過程における溶液流による配向が大きく寄与していることが分かり，液中凝集体の大きさや形状が分子配向性に影響することを明らかにした．

第５章では，第２章から第４章までで得られた一軸掃引塗布過程におけるπ共役ポリマーの分子配向性に関する研究成果を総括し，本研究の結論とした．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　籔　内　湧　太　）			
論文審査担当者	（職）	氏　名	
	主 査	教　授	尾﨑　雅則
	副 査	教　授	森　　勇介
	副 査	准教授	藤井　彰彦
	副 査	招へい教授	光井　將一
	副 査	特任教授	菰田　卓哉

論文審査の結果の要旨

本博士論文では、プリンテッドエレクトロニクスへ応用が期待されるπ共役ポリマーの薄膜における電荷輸送特性の改善方法として、一軸掃引塗布過程おける分子配向制御に着目し、その分子配向メカニズムの解明に向けた検討を行っている。以下に各章における内容の要約を示す。

第１章では、本研究を行うに至った背景について述べ、π共役ポリマーの基礎物性、分子配向の制御手法と評価方法、溶液中および薄膜中におけるπ共役ポリマーの構造解析手法について概説している。そのうえで、当該分野における本研究の位置づけと目的、本博士論文の構成について述べている。

第２章では、代表的なπ共役ポリマーpoly(3-hexylthiophene) (P3HT)および poly(2,5-bis(3-hexadecyl thiophene-2 -yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT)を用いて、一軸掃引塗布手法であるバーコート法により薄膜を作製し、材料の物性や製膜条件が分子配向性に与える影響を検討している。ポリマー鎖の配向状態が製膜速度や溶媒種といった製膜条件に強く依存していることを見出し、一様分子配向薄膜を作製可能な条件について検討している。また、P3HT と PBTTT の分子配向性を比較し、π共役ポリマーの液中凝集形態が分子配向性に影響を与える可能性を見出している。

第３章では、一軸掃引塗布法によって高い配向度を有するπ共役ポリマー薄膜を作製すること目的として、溶液中において高い凝集特性を有するドナー・アクセプタ型π共役ポリマーpoly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolo pyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno [3,2-b]thiophene)] (PDPP-DTT)の一軸掃引塗布過程おける分子配向性を検討している。バーコート法における製膜速度が 100 μm/s 以上の場合、PDPP-DTT の配向度は P3HT や PBTTT と同程度であったのに対して、製膜速度を 20 μm/s 程度の低速にした場合、配向度が大幅に向上し、このとき、ポリマー主鎖の二次元配向パラメータは 0.9 以上であり、主鎖がほぼ完全に配向した状態が実現できたことを明らかにしている。また、主鎖の配向方向は溶液濃度に依存して、製膜方向に対して平行または垂直となることを見出している。これらの結果を踏まえ、溶液中の PDPP-DTT の凝集現象を考慮した分子配向メカニズムについて考察を行っている。以上の知見に基づいて PDPP-DTT 分子配向薄膜を活性層とする薄膜トランジスタを作製して電気特性を評価し、1.76 cm^2/Vs の高い正孔移動度を実現している。

第４章では、π共役ポリマーの液中凝集現象と分子配向性の関係を詳細に検討するために、溶液に対する小角 X 線散乱解析を行っている。PDPP-DTT の溶液中には、孤立分子鎖が折りたたまれた微小な棒状構造と、複数の分子鎖で構成される凝集体が存在することを明らかにしている。また、溶液から薄膜が形成される過程を仮定して溶液濃度依存性を調べ、溶液濃度の増加に伴って凝集体のサイズが大きくなり、薄膜中に存在する凝集体と類似の形状となることを明らかにしている。さらに、実際に一軸掃引塗布過程において PDPP-DTT が溶液状態から固体薄膜へ変化する様子を in-situ 微小角入射小角 X 線散乱法によって調べ、薄膜形成ダイナミクスの検討を行っている。薄膜形成過程では、溶媒によって膨潤した液中凝集体が基板上に堆積し、その後、薄膜の乾燥と共に溶媒が凝集体外へ排

出されて凝集体内での分子鎖間距離が縮小することを明らかとしている。また、PDPP-DTT 薄膜の分子配向性には、液中凝集体の堆積過程における溶液流による配向が大きく寄与していることを示し、液中凝集体の大きさや形状が分子配向性に影響することを明らかにている。

第５章では、第２章から第４章までで得られた一軸掃引塗布過程におけるπ共役ポリマーの分子配向性に関する研究成果を総括し、本研究の結論としている。

以上のように、本論文では、π共役ポリマーの一軸掃引塗布過程における分子配向機構の解明を行っており、塗布プロセスで極めて優れた分子配向状態を実現し、高い電気伝導状態を実現している。これは、π共役ポリマーを電子デバイスへ応用するにあたって極めて重要な知見を与えており電気電子情報通信工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。