

(様式 5)

2020 年 12 月 8 日  
Year Month Day

## 学位（博士）論文要旨

(Doctoral thesis abstract)

論文提出者 (Ph.D. candidate)	工学府博士後期課程 応用化学 専攻 (major) 2015 年度入学 (Admission year) 学籍番号 15832209 氏名 森田淳 (student ID No.) (Name)
主指導教員氏名 (Name of supervisor)	下村武史
論文題目 (Title)	高分子ナノファイバーを包埋したフレキシブル半導体コンポジットに関する研究
論文要旨 (2000 字程度)	
<p>本論文は、ポストシリコンとなるフレキシブルエレクトロニクスの実現に向けて、導電性高分子ナノファイバーのコンポジットを用いた、簡易かつ低コストを特徴とするエレクトロニクスに関する研究をまとめたものである。医療・ヘルスケアを中心とした IoT デバイス・センサーの急速な普及とさらなる利用拡大という背景のもとに、小型・軽量・薄型なフレキシブルデバイスが求められている。しかし、既報のフレキシブルエレクトロニクスはフレキシブル性と電気特性のトレードオフ、およびシリコンエレクトロニクスとのアナロジー確保という点で課題を抱えている。そこで、フレキシブル性を維持したまま結晶性を向上するため、析出法で作製した結晶度の高い導電性高分子ナノファイバーを、柔軟なエラストマーへ複合化し、バックプレーン等への応用に向けたシリコン代替となる、フレキシブルエレクトロニクス技術、およびデバイス実装に向けた加工技術確立を試みた。</p> <p>本研究では、導電性高分子ナノファイバーの疎水性エラストマーへの高い分散性を活用し、ナノファイバーが分散したエラストマー導電相を相分離で局在化させることによって多階層の電気伝導パーコレーションを積極的に制御しつつ、エラストマー由来のフレキシブル性を付与すること。およびエラストマーコンポジットを用いて、微細な内部構造を有する積層構造 (Architected Material) を用いることで、ウェアラブルデバイスを複雑な工程なしで直接造形する手法を提案する。</p> <p>1 章においては、今後のポストシリコンとなるフレキシブルエレクトロニクスに向け、フレキシブル半導体、およびフレキシブルデバイス作製に向けた近年の研究をまとめた。</p> <p>2 章では相分離を用いない系での高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。汎用高分子として、PMMA を用いた p 型ナノファイバーコンポジットフィルムと n 型ナノファイバーコンポジットフィルムを組み合わせた相補型デバイス (有機 pn 接合ダイオード) の温度特性の評価を行った。この有機 pn 接合は、常温付近での温度依存性はシリコンに匹敵することから、フレキシブルデバイスを、ナノファイバーコンポジットを用いることによって簡易に製造できる可能性を確認できた。一方で、ポリプロピレンフィルム上に、この有機 pn 接合ダイオードを作製し、曲げた状態での I-V 特性について評価</p>	

を行ったところ、PMMA コンポジットに関しては、ダイオードの整流性は曲げると失われたことから、界面の結合とマトリックスの全体としての靱性がデバイスとしてのフレキシブル性に非常に重要であることがわかった。

3 章ではフレキシブル性の改良に向けてマイクロ相分離構造を有する SBS を用いた高分子半導体ナノファイバーのコンポジットフィルムに着目した。マトリックスの界面強度と靱性付与を目的として、P3HT ナノファイバー/SBS コンポジットフィルムの電気特性を評価した。従来確認されてこなかった、結晶性ポリマー中でのナノファイバー形成を確認した。P3HT ナノファイバーのネットワークが SBS バルクマトリックス内で接続されており、シートトランジスタへの応用が期待されることがわかった。曲げに関しては 2 章で議論した PMMA マトリックスに比べると大きく改善しており、FET 動作、すなわち VG によるドレイン電流の減衰は曲げ変形の影響をほとんど受けず、P3HT ナノファイバーを担持した SBS 膜を用いたフレキシブルデバイスの作製の可能性が確認できた。

4 章では、マイクロ相分離ポリマーへの分散では見られなかった、電気特性の向上をナノファイバーの偏在によって実現するため、ブレンドポリマーへのコンポジットに着目した。ポリブタジエン (PB) /ポリエチレングリコール (PEG) ブレンドにポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) ナノファイバーを担持した場合の二重パーコレーションの臨界現象を調べた。3 章で評価したマイクロ相分離と異なり、ファイバーよりも大きなスケールで相分離するブレンドマトリックスにコンポジットを行うことで、親和性の高い PB 相に P3HT ナノファイバーは局在化し、PB 相と P3HT ナノファイバーのダブルパーコレーションを確認することができた。また、高分子ナノファイバーが均一に分散した系を評価したため、臨界現象を、パーコレーション理論に従って明確に説明することができた。従来厳密に理解されていなかったダブルパーコレーションの臨界現象を明らかにすることができた。

5 章では 3D プリンタによる、エラストマーを用いたデバイス製造技術に着目した。構造によって物性を発現する Architected Material の手法を用い、構造パラメータと力学物性の関係についての検討と、実測される荷重変位曲線と人がデバイスを身に着けた際の触感の関係についての評価を行った。「硬さ」を指標として Architected Material の格子パラメータを連続的に制御でき、インソール形状をデザインする構造化ソフトウェアを開発することで、光造形型の 3D プリンタを用いて硬さと形状をコントロールしたデバイス構造の製造技術を確立できた。

(英訳) ※和文要旨の場合(400 words)

This thesis summarized the research on an electronics technology using semiconductor composites comprising the conducting polymer nanofiber with the feature of simple and low-cost device fabrication to realize post-silicon flexible electronics.

In this study, I investigated a simple method for fabricating wearable devices without complex processes, taking advantage of the high dispersion of conducting polymer nanofibers in hydrophobic elastomers. By localizing the elastomeric phase with dispersed conductive nanofibers through the phase separation, we actively controlled the hierarchical electrical percolation and obtained the flexibility derived from elastomers. We showed the possibility of a device with the multi-percolation structure and the fine internal structure using the elastomer.

In chapter 1, I summarized the recent researches on the fabrication of flexible semiconductors and flexible devices for post-silicon flexible electronics.

In chapter 2, I investigated a complementary device (an organic pn junction diode) based on the composite film loaded with p-type (poly(3-hexylthiophene) (P3HT)) and n-type (N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C8)) nanofiber. The temperature dependence of the organic pn junctions was comparable to that of silicon at room temperature. On the other hand, the rectifying property of the diodes was lost with bending the organic pn junction diodes comprising this composite film. So, the improvement in interfacial strength and matrix toughness are needed.

In chapter 3, I investigated polymer nanofiber composite films based on poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) with micro-phase separation structure to improve the flexibility. The network of P3HT nanofibers was connected through the SBS bulk matrix, which can be applied to sheet transistors. The effect of the bending deformation on the FET performance, i.e., the drain current enhancement by the gate voltage, was comparably small, so it was possible to fabricate flexible devices using SBS films loaded with P3HT nanofibers.

In chapter 4, I investigated the critical phenomena of double percolation of P3HT nanofibers loaded on polybutadiene (PB)/polyethylene glycol (PEG) blends. The double percolation of the PB phase into the composite bulk and P3HT nanofibers into the PB phase was confirmed in the macro-phase separation system. I could clarify the critical phenomenon of double percolation, which has not been clearly explained, by investigating the system of uniformly dispersed polymeric nanofibers.

In chapter 5, I investigated the relationship between structural parameters and mechanical properties using a 3D printer. In addition, the effect of the haptic perception of the device during mounting on the load-displacement curves was evaluated. Therefore, it was developed the method for manufacturing wearable devices with controlled stiffness and shape using an optical 3D printer.