

学位論文審査報告

有馬, 一弥

吉野, 英夫

<https://hdl.handle.net/2324/16744>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 26 (3), pp.379-382, 2004-12. Interdisciplinary
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

学位論文審査報告

氏名(本籍) 有馬 一 弥 (佐賀県)
学位記番号 総理工博甲 第496号
学位授与の日附 平成16年6月28日
学位論文題目 Synthesis and Properties of
Tetrakis (thienylphenyl) methane
based Molecules with Tetrahedral
Geometry
(テトラキスチエニルフェニルメタ
ン類から成るテトラヘドラル型分子
の合成及び物理的性質の研究)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 助教授 Thiemann, Thies
(副 査) 〃 教授 金 政 修 司
〃 〃 〃 新名主 輝 男

論文内容の要旨

五員環系の芳香族複素環化合物であるチオフェンが三員以上直線的に連結した一次元型オリゴチオフェン類は、高いキャリア輸送性と電界発光性を持つことから有機FETや有機EL材料における有機薄膜材料として注目を集めている。しかしながら、従来の一次元型オリゴチオフェン類は $\pi-\pi$ 分子間相互作用に起因する会合能を有するために、有機薄膜材料としては溶解性、成膜性に劣り、また発光材料としては分子間クエンチングによる発光効率の低下などの問題点を持っている。テトラヘドラル構造を有する三次元型オリゴチオフェンはアシギュラースペースを持つため、分子間相互作用の低減が期待出来る。しかしながら、テトラヘドラル構造を含む三次元型オリゴチオフェンの研究例は非常に少ない。本論文はテトラヘドラル型3-アルキルオリゴチオフェン及びその関連化合物を合成し、それらの物性について検討を行った結果をまとめたものであり、以下の六章から構成される。

第一章は序論で、これまでの一次元型オリゴチオフェン類に関する研究の経緯、問題点、及び本研究の目的について述べた。

第二章では、14族元素である炭素原子、珪素原子、スズ原子、及び剛直な構造を持つアダマンタン分子を中心ブロックとし、1または3個のチオフェン環を含むフェニルチエニルコオリゴマーを枝ユニットとするテトラヘドラル型分子を合成した。さらに比較のため、上述した中心ブロックに枝ユニットを一本のみ結合させたモデル分子の合成も行った。また、X線単結晶構造解析において、テトラキスベンゾ [b] チエニルシランは枝ユニットであるベンゾ [b] チエニル基由来

のロータマーとして存在していることが確認された。これは、テトラヘドラル構造に特有のアシギュラースペースのためと考察した。

第三章では、炭素原子、珪素原子を中心ブロックに持つテトラヘドラル型分子の電気的性質を反転させる目的で、枝ユニットに存在するチオフェン環の酸化反応について検討した。酸化剤としてペルオキシドなどを用いた場合はチオフェン環を部分的に酸化することしか出来なかったが、ジメチルジオキシランを用いることにより、テトラヘドラル型分子中のチオフェン環をすべてチオフェン-S, S-ジオキシド体に酸化することが出来た。

第四章では、第二章、第三章で合成したテトラヘドラル型分子の光化学的及び電気化学的性質について述べた。テトラヘドラル型分子では固体状態における蛍光波長がモデル分子のそれに比べて短波長シフトしており、テトラヘドラル構造が分子間相互作用の減少に寄与していることが示された。また、中心ブロックが珪素原子、スズ原子であるテトラヘドラル型分子は、モデル化合物及び、中心ブロックが炭素原子のテトラヘドラル分子に較べて溶液中、固体状態のいずれにおいても著しい蛍光強度の向上を示した。これは、高周期の中心元素とそれに結合した π 系との間に働く $\sigma^*-\pi$ 相互作用に起因するものと考察した。CVスペクトルより、枝ユニットに電子供与性のチオフェン環を持つテトラヘドラル型分子はカチオン種を、電子吸引性のチオフェン-S, S-ジオキシドを持つテトラヘドラル型分子はアニオン種を、それぞれ可逆的に生成出来ることを見出された。

第五章では、第二章、第三章、第四章で得られた結果を基に、今後の研究の展望について議論を行った。

第六章では、本研究で得られた結果をまとめた。

論文調査の要旨

近年、新しい光電子デバイスとして有機FETデバイス、有機ELデバイスが広く注目を集めており、それらを構成する材料として様々な π 共役系有機化合物が広く研究されている。一次元型オリゴチオフェンは、高いキャリア輸送性と電界発光性を持つことから有望な材料の一つに挙げられているが、これらの分子は会合能を有するために、溶解性や成膜性に劣る、分子間クエンチングにより発光効率が低下するなどの欠点を持っている。これらを克服するためには、三次元構造の導入が有効であると思われるが、三次元構造を持つオリゴチオフェンに関する報告はほとんど無い。

本論文は、新規有機薄膜材料創製の観点から、最も単純な三次元骨格であるテトラヘドラル構造にオリゴチオフェンを組み込んだテトラキス (チエニルフェニ

ル)メタン類の合成を行い、三次元構造が光電子の物性に及ぼす効果について検討している。

本論文で得られた成果は以下の通りである。

- (1) テトラキス(ハロフェニル)メタンをコアブロック、チエニルフェニルスズ化合物を枝ブロックとして用いることによりテトラキス(チエニルフェニル)メタンの合成に成功し、さらにケイ素、スズ及び、アダマンタンをコアとするテトラヘドラル化合物の合成にも成功している。また比較のため、上述のコアブロックに枝ブロックを一本のみ結合させたモデル分子の合成も行っている。
- (2) 炭素、ケイ素、スズ、アダマンタンコアを持つテトラキス(チエニルフェニル)メタンと枝ブロックモデル化合物の各種スペクトルを測定し、UV-Visスペクトルにおけるそれらの吸収強度は枝ブロックの数と共に増大することを見出し、テトラヘドラル構造の導入が分子間相互作用の低減に有効であることを明らかにしている。また、蛍光スペクトルでは中心ブロックがケイ素原子であるテトラキス(チエニルフェニル)シランが、他のコア要素を持つ誘導体と比べて溶液中、固体状態のいずれにおいても著しく強蛍光性であることを見出している。
- (3) テトラヘドラル分子内に導入されたチオフェン-S-オキシド、チオフェン-S、S-ジオキシド環の光安定性を検討するため、モデル化合物であるピチオフェン-S-オキシド、-S、S-ジオキシドに光照射し、S-オキシド体は速やかに光脱酸素反応を行うが、チオフェン-S、S-ジオキシド体は光照射に対して安定であることを見出している。
- (4) (3)の結果に従って、テトラヘドラル化合物を酸化することにより対応するテトラキス(ジオキソチエニルフェニル)メタン及びシランの合成に成功している。これらテトラヘドラル酸化体はジクロロメタン溶液からキャストフィルム作製の際に溶媒不溶の固体が得られることを見出し、固体中におけるスペクトル及び電気化学的測定から、モノマーの性質を保持したまま密に集積することによりこのような固体が生成したと考察している。
- (5) テトラヘドラル分子のチオフェン環を酸化してチオフェン-S、S-ジオキシド環に誘導することにより、p型の有機半導体の性質を持ったテトラキス(チエニルフェニル)メタンがn型のテトラキス(ジオキソチエニルフェニル)メタン類へと誘導されたことを各種スペクトル及び電気化学的測定により明らかにしている。

以上本論文は、枝ブロックとして機能性チオフェンを有する三次元構造のテトラヘドラル型チオフェン化

合物を新規合成し、テトラヘドラル構造が分子間相互作用の低減に有効であることを明らかにするとともに、酸化的化学修飾によりこの三次元構造チオフェンの電子的性質の変換にも成功したものである。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 吉野英夫(大分県)

学位記番号 総理工博甲 第497号

学位授与の日附 平成16年7月30日

学位論文題目 電子機器における複合伝熱に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤井 丕 夫

(副査) 〃 〃 小山 繁

〃 〃 増岡 隆 士

論文内容の要旨

近年、マイクロプロセッサの性能向上に伴い、その発熱量が著しく増加しつつある。効果的な冷却技術・熱設計手法が求められているものの、マイクロプロセッサ周囲の伝熱現象は、熱伝導と対流伝熱の共存する複合伝熱系であり、精度良く温度を評価できる汎用的な整理式は得られていない状況にある。一方、計算機の演算スピードの著しい高速化と電子機器専用のCFDコードの商品化、3次元CADを用いた3次元解析により、詳細な実製品形状をそのまま利用することを念頭においた熱設計シミュレーションが行われている。しかしながら、実際の設計段階での運用において、部品の詳細形状を保持した3次元設計データをそのまま熱設計シミュレーションに適用した場合、解析規模が大きくなり、現在の計算機の演算能力では短時間で解析結果を得ることが難しい。また、解析の規模が膨大であるため、本来必要とされる最適設計のためのパラメータスタディも十分にはなされていない。特に、電子機器の複合伝熱に関する従来の研究では、実製品マイクロプロセッサに近い形状・内部構造を模擬した熱源を対象とした実験的研究、あるいは3次元モデルを使用した数値計算の事例が少なく、実製品の熱設計に有効に利用できる整理式、評価手法が提案されていない。

一方、今後開発が予想される100W/cm²規模の熱流束となる高発熱密度部品では、従来利用されてきた銅ヒートシンクやヒートパイプでは、十分な放熱性能が得られず、より高性能な冷却部品の開発が必要とされている。この要求を満足する冷却デバイスとして、フラット型ヒートパイプ、つまりベーパーヒートスプ

レッダーの開発・利用が期待されているものの、その伝熱性能に関する詳細な研究報告はほとんどない状況にある。

以上の背景をもとに、本論文では、モデルパッケージの複合伝熱現象に関する実験および数値計算を行い、さらにベーパーヒートスプレッダーの基本的な伝熱特性の測定および性能の評価を行った。

本論文は、以下の5章から構成されている。

第1章では、電子機器の高発熱化にともなう、熱設計技術の進展の概要とこの課題に関連の従来の研究動向を整理し、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、PC基板上に搭載されたICチップの代わりにダイオード温度センサをもつモデルパッケージについて、熱伝導実験を行い、温度分布および放熱量の測定を行った。また、熱伝導の数値計算を行い、モデルパッケージや基板の物性値および境界条件の影響を評価し、実験結果を再現できる物性値、および境界条件を求めた。

第3章では、モデルパッケージの強制対流実験を行い、モデルパッケージを設置したダクト内部の風速分布、モデルパッケージの温度分布の測定を行った。また、実験結果を従来の定義による無次元数を用いて整理し、従来手法による無次元整理式の問題点を明らかにした。また、数値計算と実験値を比較し、汎用CFDコードCFdesignの計算精度が高いことを確かめた。

第4章では、数値計算の条件を変化させたパラメータスタディにより、基板上に配置された1個の熱源について、PCBの熱伝導率、ダクト内の風速の影響を評価し、等価伝熱面積の概念を導入して、適用範囲の広い無次元整理式を提案した。さらに、複数のモデルパッケージが配置された条件について、同様な等価伝熱面積を用い、モデルパッケージ間距離と基板の熱伝導率の影響を考慮した無次元整理式を導いた。

第5章では、複合伝熱系の典型的な例として、沸騰・対流・凝縮・熱伝導伝熱が並存するベーパーヒートスプレッダーの実験装置を製作し、作動液としてエタノールを用いて伝熱性能の測定を行った。凝縮部に熱交換器を設置し、ヒートスプレッダーの冷却性能におよぼす作動液の注入量、ヒーターの発熱量が与える影響について調べた。また、蒸発潜熱による冷却熱量を求め、ヒーターの発熱量と作動液量が熱抵抗に与える影響および熱流束と過熱度の関係を明らかにした。さらに、ヒートパイプと同様の手法により最大熱輸送量を算出し、実測値との比較を行い、冷却性能を向上させるための改善策について検討を加えた。

第6章では、本論文の総括を行った。

論文調査の要旨

マイクロプロセッサの性能向上に伴い素子当りの発熱量が著しく増加しつつあり、近い将来、素子近傍の熱流束は $100\text{W}/\text{cm}^2$ を超えとも予測されている。一方、素子の信頼性および寿命を維持するためにその温度は 100°C 以下に保つ必要があり、素子の効果的な冷却技術・熱設計手法の開発が重要で緊急の課題となっている。しかし、このような高熱流束下にある素子を直接、高々 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 程度の温度差で冷却することは従来の伝熱技術では不可能に近い。したがって、この困難な課題を解決するためには、素子周りの複合伝熱現象を正確に把握し、素子内部の局所的な発熱領域からの熱を周囲に効率よく拡散し、熱流束を低減する技術の開発が必要であるが、現状ではこのような複合伝熱系における温度場を精度良く評価できる汎用的な整理式は得られていない。さらに、発熱源からの熱を拡散するためのヒートスプレッダーについては、種々の形状、機能を有するものが開発され実用に供されているが、ヒートパイプの変形であるベーパーチャンバーについては定量的な研究はなされていない。

本論文は、実際の電子機器で用いられるプリント基板上に搭載されたモデルパッケージを対象として、対流と熱伝導とが複合した伝熱現象に関する実験および数値計算を行い、素子周りの伝熱経路の詳細を明らかにするとともに、試作した円形のベーパーヒートスプレッダーについて、その基本的な伝熱特性の測定および性能の評価を試みたものである。本研究で得られた主な成果は以下のようまとめられる。

1. プリント基板上に搭載されたモデルパッケージ、すなわち、ICチップの代わりにヒータとダイオード温度センサをもつパッケージについて、熱伝導状態での温度分布および放熱量を正確に測定し、同時に実験装置とまったく同じ系についての数値計算を行い、両者を比較した結果からモデルパッケージや基板の熱物性値を実用上十分な精度で推定することに成功している。
2. ダクト内に設置されたモデルパッケージについて強制対流熱伝達の詳細な実験を行い、ダクト内の風速がパッケージ局りの温度分布、すなわち熱伝達におよぼす影響を明らかにしている。一方、汎用CFDコードCFdesignを用いた数値解析を行い、固体部分や対流空間の格子分割を適切に設定することにより測定値と高精度で一致する計算結果が得られることを確かめている。
3. プリント基板上に1個のモデルパッケージを設置したときの強制対流熱伝達の測定値は従来の無次元整理の手法では一般的にまとめることができないことを明らかにし、このような複合伝熱系ではプリント基板内の熱伝導による伝熱面積の拡大を考慮した

等価伝熱面積の概念を導入する必要があると指摘している。

4. 基板上に配置された1個の熱源について、ダクト内強制対流の系統的な数値解析を行い、プリント基板の熱伝導率、ダクト内風速の影響を調べ、各々の条件下で共通に適用できる等価伝熱面積を定義している。この等価伝熱面積を用いた熱伝達係数の無次元整理式は1個の熱源に限らず、複数のパッケージが配置された場合についても適用可能であること、さらに、パッケージ間距離と基板の熱伝導率の影響なども適切に考慮できるものであることを確かめている。
5. 将来の高性能放熱部品として期待されるベーパーヒートスプレッダーの試験装置を製作し、作動液と

してエタノールを用いた伝熱性能の測定を行い、ヒートスプレッダーの冷却性能におよぼす作動液の注入量およびヒータの発熱量が熱輸送性能に及ぼす影響を明らかにしている。また、通常のヒートパイプと同様の手法により算出した最大熱輸送量を実測値と比較し、冷却性能を向上させるための改善策を提案している。

以上要するに、本論文は電子機器内の発熱素子周りの複合伝熱現象について実験と数値解析を行い、等価伝熱面積を導入した熱伝達係数の汎用無次元整理式を提案するとともに、新しい放熱部品であるベーパーチャンバーの伝熱特性を明らかにしたもので熱工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認める。

