

論文内容要旨 (和文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 渋谷 勇助



論文題目 アズレン骨格を基盤とした有機半導体材料の構造と
電荷輸送特性に関する研究

第一章 〈緒論〉

アズレンはナフタレンの構造異性体であり、5員環と7員環が縮環した 10π 電子系の芳香族炭化水素である。アズレンはナフタレンと比較して構造の対称性が低く、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)が非対称であるため、原子軌道係数は骨格原子上で大きく異なる。特に、2,6-位の炭素原子上の LUMO は軌道係数が大きいのにに対し、HOMO はこの位置に軌道係数がなく節面が存在する。従って、2,6-位での構造拡張は HOMO 準位の上昇を抑制し、大気中の酸素に対する高い酸化安定性を維持しながら、LUMO 準位のみを低下させることが可能である。さらに、2,6-位での構造拡張は分子のアスペクト比が大きく、電荷輸送に適した Herringbone 構造の構築に有利に働くことから有機電界効果トランジスタ(OFET)材料として注目されてきた。従来、アズレンを用いた化合物群は主に溶液中での研究対象とされており、有機半導体材料に代表されるような固体物性の研究は極めて限られている。本研究では、溶液状態に加えて結晶あるいは薄膜状態の構造物性相関を明らかにするため、新規なアズレンオリゴマーを合成し、有機半導体材料として有用性と新規な分子設計指針を提案する。

第二章 〈直線状ビアズレン異性体の構造と物性および電荷輸送特性評価〉

アズレンは奇数環同士が縮合した分子骨格でありナフタレンに比べて構造の対称性が低い。本章では、アズレンが 2,6-位で二量化したビアズレン異性体 3 種を合成し、アズレンの 2-位で結合した 2,2'-ビアズレン(BAz2)がアズレン単体よりも高い分子対称性を示すことを見出した。さらに、BAz2 では 5 員環同士の立体障害が小さく、高度な平面性と秩序性を持った Herringbone パッキング構造を示した。ビアズレン異性体とビナフタレンの溶液および固体状態の構造物性相関を調査した結果、BAz2 は高い大気安定性を示し、金電極からのホール注入が可能な HOMO 準位を有することが明らかになった。また、蒸着法によって作製した BAz2 の OFET デバイスは p 型特性を示した。さらに、BAz2 は高度に配向した Herringbone 構造と等方的かつ大きなトランスファー積分をと、各異性体の中で最も高い p 型特性を示した。ビアズレン異性体はテトラセンと同等の分子サイズであり、シンプルかつ小さい分子骨格を持つ新規な有機半導体材料群と位置付けることができる。また、2,6-位で構造拡張されたアズレンオリゴマーは、回転によって配座異性体が発生しないことから二量化することで分子対称性が向上する。この構造的性質は二量化によって分子対称性が低下するナフタレンとは相反する特徴であり、ビアズレン異性体の高い結晶性と分子配向性はアズレン独自の構造的優位性に起因することを見出した。

第三章 〈アズレンでエンドキャップした可溶性 n 型半導体材料の開発〉

近年注目されている有機半導体材料を用いた実用的な論理回路では高い性能を持った n 型材料の開発が急務であり、印刷法などの塗布成膜による低コスト化を目的とした可溶性 n 型

OFET 材料の開発が求められている。本章では、汎用有機溶媒に可溶かつ合成が簡便な材料開発を目指して電子受容性が高く骨格サイズが小さい 1,3,4-チアジアゾール(TDA)に着目し、アズレンの電子不足な 7 員環側(6-位)と電子豊富な 5 員環側(2-位)でそれぞれ TDA をエンドキャップした 6,6'-BAzTDA と 2,2'-BAzTDA を設計した。BAzTDA 異性体は、鈴木-宮浦クロスカップリング法によって一段階で合成することができた。サイクリックボルタンメトリーによって電気化学特性を評価した結果、電子不足なアズレンの 7 員環で結合した 6,6'-BAzTDA は 2,2'-BAzTDA よりも低い LUMO 準位を示し、金電極からの電子注入に適していることが明らかになった。単結晶 X 線構造解析の結果、6,6'-BAzTDA ではアズレン部分の Herringbone 構造と TDA 部分の Brickwork 構造が複合した層状パッキング構造が確認された。6,6'-BAzTDA は分子量が小さく汎用有機溶媒に可溶であり、塗布法によって成膜した OFET 素子は n 型 FET 特性を示した。一方、2,2'-BAzTDA はスリップスタック型 Herringbone 構造を示し、FET 特性は得られなかった。以上のことから、6,6'-BAzTDA の低い LUMO 準位と Herringbone-Brickwork 複合層状構造が OFET 材料として優位性を持つことが明らかになり、アズレンを用いた n 型材料における新しい分子設計指針が得られた。また、高い秩序性を持った Herringbone 構造を示す n 型半導体材料の例は極めて限られていることからアズレン骨格の構造的優位性が示唆された。

第四章〈アルキル基を導入したアズレンエンドキャップ型半導体材料の開発〉

第三章では、アズレンの 6-位で TDA をエンドキャップした 6,6'-BAzTDA が、Herringbone-Brickwork 複合構造によって当局的な電荷輸送を可能にすることを述べた。6,6'-BAzTDA の溶解性を向上させることで、デバイス作製条件の自由度を向上させることができる。そこで本章では、さらなる溶解性の獲得と分子配向制御の両立を目的とし、アズレンの 2-位へのアルキル基の導入を検討した。既存の瀬戸-野添合成法で得られるアズレン誘導体に対して Grignard 試薬の求核置換反応を検討し、アズレンの 2 位へのペンチル基の導入に成功した。合成した C5-BAzTDA はアルキル基の柔軟性によって 6,6'-BAzTDA よりも高い溶解度を示した。また、分子長軸方向に大きなアスペクト比を持つ構造を持ち、6,6'-BAzTDA と同様に Herringbone-Brickwork 複合構造を形成していることが確認された。さらに、等方性の高いトランスファー積分を示し、二次元電荷輸送に適したパッキング構造であることが明らかになった。本結果によって、アルキル基を導入したアズレンエンドキャップ型半導体材料のプリンテッドエレクトロニクスにおける優位性が示唆された。

第五章〈アズレンでベンゼンをエンドキャップした p 型半導体材料の開発〉

ビチオフェンとチエノチオフェンをそれぞれアズレンでエンドキャップした DAzBT と DAzTT は電荷輸送に適した Herringbone 構造を形成し、p 型半導体特性を示す。しかしながら、正孔のトランスファー積分が小さく、その理論移動度は 10^{-2} オーダーであった。アズレン骨格の HOMO と HOMO-1 が入れ替わることによる分子間軌道相互作用の減少に起因すると推察される。本章では、より分子間軌道相互の増大を目的としてベンゼンをアズレンの 6 位でエンドキャップした新規分子 6,6'-BAzPh を設計した。単結晶構造解析の結果、6,6'-BAzPh ではアズレンの 7 員環とベンゼン環がねじれることでそれぞれが Herringbone 構造を形成することが明らかになった。また、HOMO と HOMO-1 は縮退しており、正孔のトランスファー積分は HOMO と HOMO-1 の相互作用によって等方的かつ 100 meV を超える値を示し、最大で $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の理論移動度が得られた。本計算値は代表的な高性能 OFET 材料であるペンタセンやルブレンよりも大きく、新規な材料設計指針として今後の展開が期待される。

第六章〈総括〉

二章から五章までの研究結果をまとめ、アズレンを用いた有機半導体の優位性について総括した。

論文内容要旨 (英文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 渋谷 勇助



論 文 題 目 Structural and Charge Transport Properties of Azulene-Based
Semiconductor Materials

Chapter 1: The structure of azulene has low symmetry, and the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are not symmetrically related; structural extensions at the 2- and 6-positions decrease the LUMO level, and increases the aspect ratio of the molecular structure which promotes the formation of herringbone structures favorable for charge transport.

Chapter 2: Biazulene isomers dimerized at 2,6-positions of azulene units exhibit high crystallinity and molecular orientation based on molecular symmetry, acquiring p-type OFET properties along with a highly ordered herringbone packing structure and large transfer integral. An important feature of the azulene backbone is the enhancement of the symmetry of the molecular structure by structural extension.

Chapter 3: Azulene end-capped 1,3,4-thiadiazole exhibits low LUMO levels and a herringbone-brickwork cooperative layered structure and showed n-type properties in OFET devices prepared by a solution method. Very few n-type semiconductor materials exhibit a highly ordered herringbone structure, and these findings indicate that the azulene backbone is advantageous for OFET materials.

Chapter 4: Azulene end-capped 1,3,4-thiadiazole with alkyl groups exhibits both high solubility and herringbone-brickwork cooperative structure formation. The large transfer integrals and high theoretical mobility of BAZTDA suggest the potential as a n-type OFET material in printed electronics.

Chapter 5: Azulene end-capped benzene forms a layered herringbone structure and exhibits unusually large transfer integrals and theoretical mobility due to HOMO and HOMO-1 interactions. A novel concept in the design of organic semiconductor materials is proposed.

Chapter 6: Summary, Conclusions and Recommendations.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 9 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 _____ 片桐 洋史 _____

副査 _____ 岡田 修司 _____

副査 _____ 増原 陽人 _____

副査 _____ 伊藤 和明 _____

副査 _____ _____



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	専攻名 物質化学工学専攻 氏名 渋谷 勇助		
論文題目	アズレン骨格を基盤とした有機半導体材料の構造と電荷輸送特性に関する研究		
学位論文審査結果	合格・不合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 30 日～ 令和 5 年 2 月 8 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 8 日	場 所	工学部 3 号館 3-2307 教室
最終試験結果	合格・不合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 8 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
本論文は、アズレン骨格を基盤とする新規な有機半導体材料の合成と結晶構造解析、ならびに物性と有機トランジスタ (OFET) 特性の評価によって構造物性相関を明らかにし、アズレン骨格の優位性に基づく新規な有機半導体材料の開発と分子設計指針の確立を目的としている。本論文は全六章で構成されている。第一章では、これまでに報告されている有機半導体材料の分子設計と課題についてまとめ、アズレン骨格の分子構造と電子構造ならびに半導体材料としての可能性について述べている。第二章では、直線状ビアズレン異性体の構造物性相関を明らかにし、分子の平面性と直線性だけでなく、回転異性体が生じない構造特性が高い結晶性と配向性に優位性を持つことを見出している。第三章では、アズレンエンドキャップ型オリゴマーにおいて電子不足な芳香族ユニットを組み合わせることで軌道エネルギー準位を制御し、n 型半導体特性を得ることに成功している。また、ヘリンボーン構造とブリックワーク構造の協働によって OFET 材料に適した結晶構造と結晶成長が得られることを見出している。第四章では、アズレンエンドキャップ型オリゴマーにアルキル基を導入することで高い溶解性と等方的なトランスファー積分が得られることを明らかにし、多結晶膜デバイスにおける分子設計の優位性を確立した。第五章では、アズレンエンドキャップ型分子の中心骨格の構造対称性と電子状態を適切に選択することで軌道の縮退を実現し、HOMO 以外の被占軌道に基づくトランスファー積分の増大と高い理論移動度を達成している。第六章では、アズレン系 OFET 材料の構造物性相関と優位性をまとめた上で、有機半導体材料における分子設計指針に有用であると結論づけ、今後の課題と将来の展望を述べている。 本研究の成果は、2 報の査読付き学術雑誌に掲載されており、当該専攻の審査基準を満たしている。研究テーマには高い新規性と独創性があり、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。また、本研究で解明した構造物性相関に基づく新規な分子設計指針は学術的にも工業的にも大きな波及効果が得られるものと判断し、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。			
最終試験の結果の要旨			
本学の規定に従い、主査および副査の 4 名が同席した学位論文に関する 50 分の口頭発表、ならびに 40 分の質疑応答を最終試験とした。発表内容は分かりやすく整理されており、実験結果の考察も論理的になされていた。発表後には、研究背景から各章の専門的な内容まで多くの質疑がなされ、全てにおいて明確な回答を得ることができた。以上のことから、博士 (工学) として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格と判定した。			