

論文内容要旨 (和文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

学生番号 20531003

氏 名 松永 周



論文題目 ヨウ素-ヨウ素相互作用による分子配向制御を活用した非対称チエノアセン系有機半導体材料の創製

【第1章】緒論

有機電界効果トランジスタ(OFET)は有機結晶材料を用いた代表的な電子デバイスであり、軽量かつフレキシブルな特長を兼ね備えていることから近年精力的に研究が進められている。特に、有機分子の特徴を活かした塗布法による素子作製はプリンテッドエレクトロニクスに必要な基本技術であり、高い溶解性を持つ材料の開発が求められている。OFET素子における有機活性層では高効率な電荷輸送に適した高い分子配向秩序が求められることから、最密充填構造を指向した平面的かつ直線的な構造を持つ分子設計が広く用いられてきた。しかしながら、 π 共役系の分子構造を対称かつ直線的に拡張することは、溶解性の著しい低下を引き起こし必ずしも塗布法に適した分子設計とは言えない。このような中、高い溶解性と分子配向秩序を兼ね備えた非対称構造を主骨格に持つ化合物が注目されている。非対称型分子は双極子モーメントや立体障害の緩和によって、スリップスタック型やアンチパラレル型といった分子間軌道相互作用が小さく電荷輸送に不利な結晶構造を形成する傾向がある。そこで本研究では、分子性結晶における主要な分子間力である London 分散力、ならびにこれまで着目されることがなかったヨウ素-ヨウ素相互作用に着目し、分子配向制御を基盤とする塗布型有機半導体材料の開発を行った。

【第2章】非対称型チエノアセン系有機半導体材料の London 分散力制御

本章では、非対称チエノアセン系化合物に働く London 分散力の制御に着目し、ナフトチエノチオフェン(NTT)、アントラチエノチオフェン(ATT)、およびそれらのチエニル誘導体(TNTT, TATT)を合成し、結晶構造解析と OFET 特性評価により分子構造と電荷輸送特性の相関を明らかにした。その結果、分子短軸方向ではすべての化合物が2次元的な電荷輸送に有利な herringbone 構造を形成することが明らかになった。一方、分子長軸方向では、NTT と ATT はスリップスタック型構造、TNTT はスリップスタック型とフルスタック型が混在した構造、TATT はフルスタック型構造を形成することが明らかになった。また、NTT は分子短軸方向に disorder (不規則性) 構造を示したが、TATT は分子長軸方向に disorder 構造を示した。TATT では他の非対称チエノアセン類と比較して大きなトランスファー積分が得られたことから、分子長軸方向のフルスタック型 disorder 構造は電荷輸送に有利であった。本結果は、非対称型チエノアセン系分子の中で最も高い分子構造対称性を持つ TATT において London 分散力が分子配向秩序に有効に働いていることを示唆している。すなわち、非対称型チエノアセン系材料の分子対称性と London 分散力の調整によって、電荷輸送特性に適した分子配向秩序が得られることを見出した。

【第3章】ヨウ素-ヨウ素相互作用を活用した非対称化合物の分子配向制御

従来、高い分子配向性と溶解性を両立する分子設計指針として溶解性官能基である長鎖

アルキルのファスナー効果を活用した分子配向制御が広く用いられてきた。しかしながら、アルキル基は鎖長依存性と偶奇効果が結晶構造に影響を及ぼすことから、最適化には一連の化合物群を合成する必要がある。また、熱安定性の低下から素子作製や動作の条件に制限がある。そこで本章では、これまで着目されなかった分子間ヨウ素-ヨウ素相互作用を活用した分子配向制御を検討した。ハロゲン-ハロゲン相互作用の中でも London 分散力を主体とした弱い相互作用は最密充填構造を形成する分子性結晶の配向制御に適している。ATT の片末端にヨウ素を導入した I-ATT の結晶構造と電荷輸送特性を詳細に調査したところ、I-ATT がフルスタック型パラレル配向を形成し、ATT と比較して二桁高いホール移動度($2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示すことが明らかになった。また、明確なヨウ素-ヨウ素相互作用が確認されただけでなく、分子長軸方向にトランスファー積分を示すことがわかった。本結果は、ヨウ素の導入が OFET に適した分子配向秩序と高い電荷輸送特性に寄与していることを示唆している。

【第 4 章】一置換型非対称チエノアセン系材料におけるヨウ素-ヨウ素相互作用を活用した分子配向制御の一般化

本章では、一置換型の含ヨウ素非対称チエノアセン系材料群を合成し、ヨウ素-ヨウ素相互作用による分子配向制御の一般化を検討した。その結果、全ての化合物は薄膜状態で head-to-head 型の 2 分子層状構造に対応する X 線回折プロファイルを示した。すなわち、ヨウ素導入における分子配向制御の一般性が確認された。また、I-TATT においては 1 分子周期と 2 分子周期が混在した薄膜構造であることが明らかになった。さらに、OFET 特性において、含ヨウ素系化合物は無置換化合物と比較して低いしきい値電圧を示した。本結果もまた、ヨウ素の導入に共通する効果と位置付けることができる。以上の結果は、ヨウ素の導入による分子配向制御と OFET 特性の向上における一般性を支持している。

【第 5 章】拡張縦型積層配向の形成を目指したヨウ素-ヨウ素相互作用の利用

本章では、第 3 章と第 4 章で確立したヨウ素-ヨウ素相互作用を用いるコンセプトの拡大、ならびにヨウ素特有の電子物性を活用した新規な有機半導体材料への展開として、ジチエノベンゾチオフェン(DTBT)を基本骨格とする二置換型非対称チエノアセン群を合成し、その構造と物性の相関を調査した。その結果、DTBT をジヨード化した 4 種の DI-DTBT において、最高被占軌道(HOMO)の軌道係数が DI-DTBT1 では局在化を示し、DI-DTBT3 と DI-DTBT4 では中程度の局在化を示し、DI-DTBT2 では非局在化することが明らかになった。単結晶 X 線構造解析の結果、DTBT1 と DTBT4 は分子長軸方向に herringbone 構造を形成しており、電荷輸送には不利な構造であった。一方、分子長軸方向に herringbone 構造を形成する DTBT2 と分子短軸方向に herringbone 構造を形成する DTBT3 は、それぞれ 1 次元的な電荷輸送に適した γ -型と 2 次元的な電荷輸送に適した θ -型の構造を示した。また、DI-DTBT1、DI-DTBT3 および DI-DTBT4 は θ -型構造を示したが、DI-DTBT3 と DI-DTBT4 は disorder 構造であった。DI-DTBT2 は DTBT2 と同様の γ -型構造を示した。すなわち、HOMO の局在化と非局在化の違いで γ -型構造と θ -型構造を制御できること、ならびに disorder 構造が制御できる可能性が示唆された。本結果は、非対称チエノアセンの分子配向制御に対してヨウ素-ヨウ素相互作用と分子軌道分布が協働的に寄与することを示しており、塗布型有機半導体材料の新規な設計指針として今後の展開が期待できる。

【第 6 章】総括

第 2 章から第 5 章までを総括し、今後の展望を述べた。

論文内容要旨 (英文)

2020年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

学生番号 20531003

氏 名 松永 周



論文題目 Development of Asymmetric Thienoacene-Based Organic Semiconductor Materials Utilizing Molecular Orientation Control by Iodine-Iodine Interaction

Organic field effect transistors (OFETs) require high molecular orientation in the active layer of the devices. In addition, since the OFET device fabrication using solution processing is a fundamental technology required for printed electronics, it is necessary to develop materials with high solubility. Against this background, asymmetric compounds are attracting attention as candidates for materials that have both high solubility and molecular orientation. However, asymmetric molecules tend to adopt crystal structures with small overlapping orbitals, such as slip-stack or antiparallel structures, due to dipole moment relaxation and steric hindrance, which are disadvantageous for charge transport. This study focused on the London dispersion force and iodine-iodine interaction, which are the main intermolecular forces in molecular crystals, and aimed to develop solution-processable organic semiconductor materials by controlling these intermolecular forces.

Anthrathienothiophene (ATT), naphthothiophene (NTT), and their thienyl derivatives (TATT and TNNT) were synthesized to investigate the effect of London dispersion forces. The crystallographic analysis showed that NTT and ATT formed slip-stack structures, TNNT formed a mixed structure of slip-stack and full-stack structures, and TATT formed a full-stack structure. These results indicate that the molecular orientation suitable for charge transport properties can be obtained by tuning the molecular symmetry and London dispersion force of asymmetric thienoacene-based materials. Moreover, the control of molecular orientation using intermolecular iodine-iodine interactions was investigated by synthesizing a monoiodine compound (I-ATT) and comparing its structure and OFET properties with those of iodine-free compounds (ATT and TATT). This study revealed that I-ATT forms a full-stack parallel orientation and exhibits a hole mobility ($2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) that is two orders of magnitude higher than that of ATT. These results suggest that the introduction of iodine contributes to the favorable molecular orientation and high charge transport properties.

As a further development of iodine-iodine interactions into novel organic semiconductor materials, disubstituted asymmetric thienoacene derivatives based on dithienobenzothiophene (DTBT) were synthesized and their molecular structure-property relationships were investigated. This study revealed that the localization and delocalization of the HOMO can control the γ - and θ -type packing mode, as well as the order and disorder of the molecules. These results indicate that iodine-iodine interactions and molecular orbital distribution cooperatively contribute to the control of molecular orientation of asymmetric thienoacenes and are expected to provide a new approach to the design of solution-processable organic semiconductor materials.

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 伊藤 和明

副査 増原 陽人

副査 松井 弘之

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 松永 周		
論文題目	ヨウ素-ヨウ素相互作用による分子配向制御を活用した 非対称チエノアセン系有機半導体材料の創製		
学位論文審査結果	<u>合格</u> ・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	<u>合格</u> ・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、非対称型チエノアセン骨格を基盤とする新規な有機半導体材料の合成と構造物性相関の解明、ならびに弱い分子間力を用いた分子配向制御に基づく新規な分子設計指針の確立を目的としている。第一章では、従来の有機トランジスタ材料の分子構造と問題点についてまとめ、非対称型分子構造の可能性と結晶構造制御における分子間相互作用の重要性について述べている。第二章では、非対称型チエノアセン系材料の London 分散力と分子配向性の相関を明らかにし、分子構造の対称性および London 分散力の調整によって電荷輸送特性に適した分子配向性が得られることを明らかにしている。第三章では、London 分散力を主体とする弱いヨウ素-ヨウ素相互作用に着目し、非対称型チエノアセン系材料の分子配向制御と OFET 特性の向上を達成している。ヨウ素の導入が OFET に適した分子配向と高い電荷輸送特性の両者に資することを明らかにし、塗布型有機半導体材料の分子配向制御に対して新規な知見と指針を示している。第四章では、片末端にヨウ素を持つ非対称型チエノアセン系材料群を合成し、ヨウ素-ヨウ素相互作用を活用した分子配向制御の一般化に成功している。第五章では、分子両末端にヨウ素を導入したチエノアセン系材料群の合成法を確立し、構造物性相関を明らかにすることで、分子配向と電子物性におけるヨウ素原子導入の効果について述べている。これらの結果に基づき、第六章では、非対称チエノアセン系材料の構造物性相関、ならびに分子配向と物性の制御におけるヨウ素-ヨウ素相互作用の優位性をまとめた上で、ヨウ素原子導入が有機半導体材料における分子設計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、ならびに弱い分子間力を用いた分子配向制御に基づく新規な分子設計指針は、含ヨウ素系電子材料という独創的な研究対象を創出しており、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。