

論文内容要旨 (和文)

平成21年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学専攻

氏 名 山口 裕二



論文題目 アズレン骨格を有した有機半導体材料の合成と
有機トランジスタ及び有機薄膜太陽電池への応用

有機半導体材料を用いたアプリケーションに、有機トランジスタ、有機太陽電池がある。これらデバイスの最大の特徴は、薄い、軽い、フレキシブルと言った利点を有することである。更に、大面積且つ安価に製造が可能である事から、重要な次世代デバイスとして研究が盛んに行われている。有機半導体材料は、芳香族化合物を基本骨格として構成される。一般的には、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素系及び、チオフェン、フラン、ピリジンなどの複素環式化合物をオリゴマー化あるいは縮合させることで、高度に発達した π 共役骨格を構築している。

本研究では、10 π 電子系の炭化水素で有りながら、可視光領域に吸収を持つアズレンに着目した。アズレンは古くから知られている芳香族化合物であるが、未だに有機エレクトロニクス関連での研究例はほとんどない。アズレンは7員環と5員環の縮環構造であり、それぞれの環が芳香族化することにより安定化する。これにより、分子内電荷移動が生じ、長波長の吸収が起こる。異性体のナフタレンが無色であるのに対し、アズレンは美しい青色を呈する。そこで、可視光吸収特性を持ち、且つ安定な炭化水素であるアズレンを π 共役骨格として用いることにより、置換基効果に頼らない安定な新規ナローバンドギャップ半導体材料を構築出来ると考えた。また、アズレンの2位及び6位を結合位置にすることは、直線的且つ平面な分子構造を構築する上で有利であり、高度な分子配向性を持つことが期待できる。

まず始めに、チオフェンオリゴマー、チエノチオフェンの末端にエンドキャップする形で導入した、新規アズレン置換オリゴマーである**DAzBT**及び**DAzTT**に着目した。アズレン5員環の2位と、チオフェン5員環の1位及び1'位で結合する事により、隣り合う分子との立体障害が少なく、直線的且つ平面な分子が構築可能であると考えた。

DAzBT 及び **DAzTT** は、2-ヨードアズレンを出発原料として、対応するボロン酸エステルとの鈴木-宮浦クロスカップリング反応を経由し、**DAzBT** を収率 60%、**DAzTT** を収率 40%で得た。次に、X線結晶構造解析を行った結果、どちらもほぼ平面な分子であり、狙い通り、分子間の立体障害が非常に小さく抑えられ、直線的且つ平面な分子の構築に成功した。又、どちらの材料も、C 軸方向にラメラ型の層構造を成しており、典型的な edge-to-face スタッキングである Herringbone 構造を示した。**DAzBT** 及び **DAzTT** の薄膜 UV-vis 吸収スペクトルを測定した所 630, 690 nm 付近に吸収ピークが観測された。吸収端から最小遷移エネルギーを算出した所、どちらも 1.74 eV と非常に小さな値が得られた事から、アズレン骨格導入により、材料の長波長吸収特性の発現に成功した。

次に、有機トランジスタ及び有機太陽電池への応用を行った。 n^+ -Si/SiO₂ 基板上に **DAzBT** 又は **DAzTT** の薄膜を真空蒸着で形成し、トップコンタクト型の有機 FET 素子を作製した。また、ITO 基板上に **DAzBT** 又は **DAzTT** を蒸着し、続いて C₆₀, BCP, Al 電極を蒸着してヘテロ接合型有機薄膜太陽電池を作製した。トランジスタ素子において、**DAzBT**, **DAzTT** は安定な p 型半導体特性を示した。特に **DAzTT** の電荷輸送性が高く、電荷移動度は最大で $5.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この結果、**DAzBT**

及び **DAzTT** は有用な半導体材料であることが示唆され、アズレン分子が有機半導において有用な化合物である事が実証された。次に、疑似太陽光 (AM1.5G, 100mW/cm²) 照射下における、太陽電池素子の *J-V* 特性を測定した。その結果、明確な整流性と理想的な光起電力特性を示し、0.2%以上のエネルギー変換効率が得られた。この結果は、アズレンを有機薄膜太陽電池に応用した初めての研究例である。

次に、アズレンを同一方向、直線的につなげた分子 **2,6';2',6"-terazulene** に着目した。双極子モーメントが同一方向にならび、直線的分子構造になるということから、高度な分子配向性の発現とアズレンの特異的性質の強化に興味を持たれる分子である。**2,6';2',6"-terazulene** は、2-ヨードアズレンを出発原料として、主に Pd 触媒を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行い、合成した。X線結晶構造解析を行った結果、ほぼ平面な分子であった。又、C 軸方向にラメラ型の層構造を成しており、典型的な edge-to-face スタッキングである Herringbone 構造を示した。UV-vis 吸収スペクトルを測定した所 600-750 nm 付近に長波長吸収ピークが観測された。又、溶液と薄膜状態では吸収特性に変化が見られ、薄膜では長波長吸収ピークの顕著な増大が観測された。

次に、有機トランジスタへの応用を行った。 n^+ -Si/SiO₂ 基板上に **2,6';2',6"-terazulene** の薄膜を真空蒸着で形成し、トップコンタクト型の有機 FET 素子を作製した。素子特性の評価を行った所、驚くべき事に *n* 型半導体特性の発現が観測された。又、デバイスの最適化を行ったところ、電荷移動度は最大で 0.29 cm²/Vs を示し、既存の *n* 型半導体材料と比べてトップクラスの電荷輸送特性を有する事がわかった。この *n* 型特性発現の原因を追求すべく、DFT 計算により分子軌道計算を行った。その結果、HOMO は分子の一方に局所的な偏りが見られ、一方、LUMO は分子全体に広く広がった軌道を持つと言った結果が得られた。又、分子の基底状態における双極子モーメントは 5.56 D と非常に大きな値を持つ事が示唆された。

アズレンを 2, 6 位で同一方向且つ直線的につなげることで「分子配向性の向上⇒高い電荷輸送特性、分子全体での軌道の偏り⇒大きな双極子モーメント、大きな双極子モーメント⇒分子のアンチパラレル配向、アンチパラレル配向⇒分子間の LUMO のみのオーバーラップ」といった一連の流れが起こり、結果、優れた *n* 型半導体特性の発現が起こったと考えられる。これは、「分子軌道制御による FET の極性制御」といった有機半導体材料の分子設計において、全く新しい概念である。

(注) ① タイプ、ワープロ等を用いてください。10pt 2,000字程度 (2 頁以内) とします。

② 論文題目が英文の場合は、題目の下に和訳を () を付して併記してください。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年 2月15日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査	大場 好弘	
副査	森 秀晴	
副査	伊藤 和明	
副査	片桐 洋史	
副査		
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

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学専攻
氏 名 山口 裕二

2. 論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記する。）

アズレン架橋を有した有機半導体材料の合成と
有機トランジスタ及び有機太陽電池への応用

3. 審査年月日

論文審査 平成25年 2月 1日 ～ 平成25年 2月15日
論文公聴会 平成25年 2月15日
場所 工学部3号館3-2307
最終試験 平成25年 2月 15日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果（「合格」・「不合格」で記入する。）

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨（1,200字程度）

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	物質生産工学専攻	氏 名	山口 裕二
学位論文の審査結果の要旨			
(論文の内容に沿って、章ごとに記述してください) 申請者である山口裕二氏の博士学位論文は以下の様な構成で記述されている。 第1章：緒論 有機半導体の概要、有機エレクトロニクス、有機トランジスタ及び有機太陽電池の基礎概念、アズレンの基礎、および本研究の目的と内容について丁寧な記述がなされている。第2章：DAzBT及びDAzTTの合成と物性 チオフェン2量体とアズレンの2位を結合部位として2つのアズレンを結合したDAzBTおよびチオフェン2つが縮環したチエノチオフェンにアズレンの2位を結合部位として2つのアズレンを結合したDAzTTの2種類の新規化合物の合成を行った。ジクロロビスクロヘプテノンを経た中間体として用いた、合成経路を用いて2-ヨードアズレンを合成し、更に鈴木-宮浦カップリングを用いて収率60%で新規な半導体材料であるDAzBTを合成し、収率40%でDAzTTの合成に成功している。更に得られた2つの化合物の熱安定性、単結晶X線構造解析、分子軌道計算、UV-Vis スペクトル測定、PYS測定などから様々な物理特性を求めた。得られた2種類の材料を用いたデバイスを作成し有機トランジスタ素子特性を測定したところDAzBTは移動度$\mu = 2.4 \times 10^{-2}$, 閾値は1.7×10^6であった。DAzTTは移動度$\mu = 4.7 \times 10^{-2}$, 閾値は1.3×10^5であった。これらのAmsterdam Density Function(ADF)計算により、結晶方向による半導体特性の予測を行い興味深い知見を得ている。2つの材料をp型半導体として用い、C60をn型半導体とした有機薄膜太陽電池を蒸着法で作成し、電池特性を評価した。いずれも0.2%程度のエネルギー変換効率を示した。太陽電池デバイスとして最適化されてはいないが、長波長吸収を可能にした材料としての可能性を広げた結果である。DAzBTのHOMOレベルは-5.43eV, DAzBTのHOMOレベルは-5.45eVであり、非常に深い事から高いVocが期待されたが、結果として0.3V程度であった。更にDAzBT, DAzTTのLUMOレベルはそれぞれ-3.69 eV, -3.71 eVでありC60のLUMOレベル-4.00 eVと比較して、差が小さいので効率良い電荷分離が起こらなかった可能性が高い。第3章では2,6'-2,6"-terazuleneの合成と物性として、新規なアズレン3量体の合成、熱安定性、UV-Vis スペクトル、およびPYS測定での物理特性評価、単結晶X線測定による結晶構造解析、有機トランジスタ特性評価および分子軌道計算を実施し、興味深い成果を得た。特に世界で初めてアズレン3量体を合成したこと、n型有機半導体として0.29 という高い移動度を示したことは非常に優れた学術上の知見であると評価される。 (論文の内容の印刷公表について言及してください。)博士論文の内容はY. Yamaguchi, Y. Maruya, H. Katagiri, K. Nakayama, and Y. Ohba, Synthesis, Properties, and OFET Characteristics of 5,50-Di(2-azulenyl)-2,20-bithiophene (DAzBT) and 2,5-Di(2-azulenyl)-thieno[3,2-b]thiophene (DAzTT), Org. Lett., 2012, <i>14</i>, 2316-2319, DOI: 10.1021/ol3007327 によって公表されている。 国際会議としては、Synthesis of azulene-based organic semiconductors and their application to OFET and OPV, The 4th Asian Conference on Organic Electronics, Yonezawa, Japan, 2012, p 80.で発表している。以上、論文審査の結果、内容及び学問的な水準ともに十分に優れたものであり、合格と判定した。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、主査及び3名の副査による学位論文の審査、並びに公聴会での口頭発表および発表内容と関連ある科目について口頭試問により厳正な審査を行った。その結果、博士論文として十分な内容とそれを裏付ける公聴会発表、口頭試問での受け答えであり、申請者の学力も工学博士として相応しいもので最終試験合格であると判断した。よって、審査員全員一致の総意として申請者山口裕二君の学位論文審査を合格、最終試験合格とした。			