

# 論文内容要旨 (和文)

26年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 物質化学工学分野

氏 名 小川 雄太



論 文 題 目 チエノチオフェン骨格を基盤とする非対称型有機トランジスタ材料の開発

## 【第1章】緒論

有機半導体材料を活性層に用いた有機電界効果型トランジスタ(OFET)は、次世代有機エレクトロニクスの中核を担うデバイスとして期待されている。現在では、アモルファスシリコンに匹敵する移動度( $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上)を達成する化合物が多く開発され、塗布型デバイスへの適応性など、有機分子の特長を活かした分子の開発が求められている。OFET には、効率の良い電荷輸送のため活性層における高次の分子配列が求められる。しかしながら、縮合環数の増加に伴う配向性の向上と溶解性、安定性はトレードオフの関係にある。そのため、有機トランジスタ材料の利点を活かした溶液プロセスによる素子作製の実現には、配向性と溶解性の両立が必要である。以上の背景から、本研究では非対称な骨格に着目し、溶解性と配向性を併せ持つ有機半導体材料の開発を行った。

## 【第2章】折れ曲がり型チエノアセン系有機トランジスタ材料の開発

従来、OFET 材料は、分散力の増大を期待した  $\pi$  共役の拡張によって対称かつ直線的な多環芳香族化合物が用いられてきた。そのような中、本章では、配向性と溶解性のトレードオフの解消を目指し、チエノ[2,3-*b*]チオフェンが創出する非対称骨格に着目した。両側にナフタレンを持つ bent-DNTT、アントラセンを持つ bent-DATT、ナフタレンとアントラセンの両方を持つ bent-ANTT を高収率かつ位置立体選択的に合成した。全ての化合物は p 型半導体特性を示した。特に、bent-DNTT は無置換アセンでありながら有機溶媒に対して高い溶解性を示し、スピノート法によって製膜したデバイスにおいて半導体特性が得られ、高い配向性を有した。すなわち、折れ曲がり型構造を鍵として溶解性と配向性を併せ持つ材料の創出に成功した。

**[第 3 章] 非対称アルキルチエノアセン系有機トランジスタ材料の開発**

従来、半導体特性の向上には、高度に拡張された  $\pi$  共役系およびフラスナー効果を期待した分子長軸両端への長鎖アルキル鎖の導入が試みられてきた。しかしながら、高度に拡張された  $\pi$  共役系分子への対称的なアルキル鎖の導入は必ずしも高い溶解度を与えない。そこで本章では、アントラチエノチオフェン(ATT)を用いた非対称な構造拡張による塗布型有機半導体材料の開発を目的とした。非対称なアルキル基またはアルキルチエニル基の導入によって著しく溶解性が向上した。アルキルチエニル基を持つ CnTATT は塗布法でのデバイス作製が可能であり、C8TATT はドロップキャスト法で最高  $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度を示した。また、薄膜構造解析によって高い配向性が確認された。すなわち、CnTATT が高性能な塗布型 FET 材料であることを見出した。また、アルキルチエニル基の導入が、塗布プロセスへの適応性と分子配向性の向上に寄与していることを明らかにした。

**[第 4 章] 非対称含ヨウ素チエノアセン系有機トランジスタ材料の開発**

非対称化合物は、結晶および薄膜中で双極子モーメントや立体障害によりアンチパラレル配向を好む。しかしながら、アンチパラレルな配向は分子間接触の減少を招くことから、電荷輸送に不利である。そこで本章では、分子片末端にヨウ素原子を導入することにより分子配向を制御し、より高性能な半導体材料の開発を目指した。ATT の片末端にヨウ素を導入した I-ATT を合成し、塗布型トランジスタ材料へ応用した。その結果、ヨウ素原子が母骨格である ATT の配向を制御し、分子間接触を増大させることが明らかとなった。また、ヨウ素-ヨウ素相互作用が構造の安定化に寄与していることが分かった。ドロップキャスト法によって作製した I-ATT の OFET デバイスは、移動度  $0.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の p 型半導体特性を示した。すなわち、ヨウ素-ヨウ素相互作用がアセン骨格の配向に効果的に働くことを見出した。

**[第 5 章] 総括**




第 2 章から第 4 章までの総括を行った。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成30年2月13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 ..... 森 秀晴 .....   
 副査 ..... 岡田 修司 ..... 

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・分野名	有機材料工学専攻・物質化学工学分野	氏名	小川 雄太
論文題目	チエノチオフェン骨格を基盤とする非対称型有機トランジスタ材料の開発			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成30年1月29日～ 平成30年2月9日	
論文公聴会	平成30年2月9日	場 所	工学部3号館3-2307教室	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成30年2月9日	

学位論文の審査結果の要旨

有機電界効果型トランジスタ (OFET) は次世代有機エレクトロニクスにおいて最も重要なデバイスの1つである。OFET 材料の高性能化では薄膜状態における高い結晶性と高度な分子配列が求められることから、従来  $\pi$  電子系の拡張による強い分子間相互作用を期待した直線的かつ対称的な  $\pi$  共役系の拡張が試みられてきた。しかし、多くの場合  $\pi$  共役系の拡張と溶解性はトレードオフの関係にあり、有機材料の特長を活かした溶液プロセスによる素子作成において大きな問題点となっている。第1章では研究目的と背景について特に低分子  $\pi$  共役材料を中心にこれまでの半導体材料の傾向と問題点について述べている。第2章では折れ曲がり型チエノアセン系有機トランジスタ材料について述べている。折れ曲がり型の骨格が溶解性獲得に有効なことを見出し、溶液プロセスによる半導体特性の獲得に成功している。また、その要因について単結晶構造および薄膜構造から論理的に考察している。第3章では、非対称アルキルチエノアセン系有機トランジスタ材料について検討している。非対称にアルキルチエニル基を導入することで分子配向性と溶解性の向上によって、半導体特性の大幅な向上と溶液プロセスへの適用性を見出している。また、基礎物性と薄膜構造の観点からアルキルチエニル基の優位性を明らかにしている。第4章では、ヨウ素-ヨウ素相互作用を用いた分子構造制御による高性能半導体材料の開発について検討している。非対称分子に多く見られるアンチパラレル配向を、弱い分子間相互作用であるヨウ素-ヨウ素相互作用によって構造制御できることを見出している。また、薄膜構造解析によって塗布膜の構造が単結晶構造に等しいことを明らかにしている。さらに、塗布プロセスを用いた半導体特性の発現に成功している。第5章では本研究を総括し、非対称構造と弱い分子間相互作用の両者が高い溶解性と優れた分子配向性の実現に有効であり、今後の塗布型半導体材料における分子設計指針として高い可能性を有すると結論づけている。

本研究の成果は、2報の学術論文 (英文) に掲載され、当該専攻の審査基準を満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および論文内容ともに工学的貢献が十分に認められることから、合格と判定した。

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2名が同席した学位論文に関する40分の口頭発表、ならびに30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。