

氏名	兵頭 恵太
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第5539号
学位授与の日付	平成29年 3月24日
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	含硫黄多環芳香族化合物の合成および有機電界効果トランジスタへの応用
論文審査委員	教授 西原 康師 教授 門田 功 教授 久保園芳博

学位論文内容の要旨

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、フレキシブル、軽量、低コストなどの特長から、次世代の電子デバイスへの応用が期待されており、近年注目を集めている。ピセンは、剛直で高度に拡張した π 電子系をもつため、その強い分子間相互作用により優れたホール移動度を達成している。さらに高性能な OFET 材料を開発するための手法としては、ヘテロ芳香環を縮環させることが効果的である。特に、含硫黄多環芳香族化合物は、より原子半径が大きく極性の高い硫黄原子の存在により、より密な充填構造が可能となるほか、分子間相互作用の増大による移動度の向上が見込める。

本博士論文では、含硫黄縮合多環芳香族化合物の効率的な合成法を確立し、種々の高性能有機半導体材料の開発に成功した。さらに、合成した化合物の物理化学特性や FET 特性、薄膜構造を詳細に調査し、構造-物性相関を解明した。

まず、有用な半導体材料であるピセンの両末端をチオフェン環へと変換したフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) の効率的な合成法の開発をおこなった。さらに、ファスナー効果による移動度の向上を目的として、アルキル誘導体 (C_n -PDT) の開発にも成功した。合成した化合物を FET 素子へと応用したところ、最大移動度 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。また、アルキル鎖長と移動度の相関に関しては、原子間力顕微鏡および面外 X 線回折測定により解明した。

続いて、PDT の構造異性体であるフェナントロ[2,1-*b*:7,8-*b'*]ジチオフェン (PDT-2) とそのドデシル誘導体 (C_{12} -PDT-2) の合成をおこない、理論計算による電子状態や基礎物性などの調査をおこなった。その結果、 C_{12} -PDT-2 の電子状態は C_{12} -PDT とは異なっており、 C_{12} -PDT-2 の HOMO の形状は、 C_{14} -ピセンに類似していることがわかった。さらに、 C_{12} -PDT-2 を FET 素子へと応用した結果、PZT 絶縁膜上に作製した素子において、最大移動度 $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。

さらに、移動度の向上を目的として、縮環数を 7 に拡張したピセノ[4,3-*b*:9,10-*b'*]ジチオフェン (PiDT) とそのアルキル誘導体 (C_n -PiDT) を開発した。PDT の合成手法を応用することで、PiDT を効率的に合成することができ、最終段階である分子内環化芳香族化反応の位置選択性については理論計算を用いて解明した。さらに、合成した化合物の光学・電気化学特性など物理化学特性を調査した結果、アルキル基による電子状態への寄与は極めて小さいことを明らかにした。さらに、FET 素子を作製した結果、 C_8 -PiDT において最大移動度 $2.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。

最後に、フェナセン骨格の一部にアセン部位を導入し、HOMO レベルを適度に上昇させたジベンゾ[2,3-*d*:2',3'-*d'*]アントラ[1,2-*b*:5,6-*b'*]ジチオフェン (DBADT) とその誘導体の開発に成功した。FET 素子を作製した結果、フェニル基を導入した Ph-DBADT-2 において最大移動度 $1.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、アルキルチエニル基を導入した $C_8\text{Th-DBADT}$ については、しきい電圧が -5 V と低電圧駆動を達成することができた。さらに、置換基の種類や導入位置により分子配向を制御できることを、微小角入射広角 X 線散乱測定により明らかにした。

論文審査結果の要旨

申請者は、本学位論文において高性能な有機半導体材料を開発するために、含硫黄縮合多環芳香族化合物の効率的な合成法の開発をおこなった。

まず、有用な半導体材料であるピセンの両末端をチオフェン環へと変換したフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) およびそのアルキル誘導体 (C_n -PDT) の合成の効率的な合成法を開発した。さらに、FET 素子へと応用し、最大移動度 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。また、アルキル鎖長と移動度の相関について原子間力顕微鏡 (AFM) および面外 X 線回折 (XRD) 測定をおこない、構造-物性相関を解明した。さらに、PDT の構造異性体であるフェナントロ[2,1-*b*:7,8-*b'*]ジチオフェン (PDT-2) とそのドデシル誘導体 (C_{12} -PDT-2) の合成をおこなった。さらに、 C_{12} -PDT-2 を FET 素子へと応用した結果、PZT 絶縁膜上に作製した素子において、最大移動度 $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。

また、高性能な有機半導体材料を開発するために、 π 電子系の拡張を目的として、縮環数を 7 へと拡張したピセノ[4,3-*b*:9,10-*b'*]ジチオフェン (PiDT) とそのアルキル誘導体 (C_n -PiDT) を開発した。さらに、合成した化合物の光学・電気化学特性など物理化学特性を調査した結果、アルキル基による電子状態への寄与は極めて小さいことを明らかにした。さらに、低電圧駆動を達成するために、化合物の HOMO レベルを上昇させることを発想し、フェナセン骨格の一部にアセン部位を導入し、HOMO レベルを適度に上昇させたジベンゾ[2,3-*d*:2',3'-*d'*]アントラ[1,2-*b*:5,6-*b'*]ジチオフェン (DBADT) とその誘導体を合成した。その結果、フェニル基を導入した Ph-DBADT-2 において最大移動度 $1.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、また、C8Th-DBADT については、しきい電圧が -5 V と低電圧駆動を達成することができた。

以上のように、申請者は、含硫黄縮合多環芳香族化合物の効率的な合成法を確立し、種々の高性能有機半導体材料の開発に成功した。さらに、合成した化合物の物理化学特性や FET 特性、薄膜構造を詳細に調査した。これらの成果により、新規な有機半導体材料が開発され、有機機能性材料分野への波及効果が期待できる。

したがって、本論文は、博士 (理学) の学位に相当するものと認める。