The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Oxygen-Bridged π-Electronic Materials and Their Application to Organic Electronic Devices
Author(s)	中原, 勝正
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34414
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　中原　勝正　　）	
論文題名	Synthesis of Oxygen-Bridged π-Electronic Materials and Their Application to Organic Electronic Devices （酸素架橋パイ電子系材料の合成および有機デバイスへの応用）

論文内容の要旨

近年，有機エレクトロニクスの産業応用への精力的な展開がなされており，その重要性は日々増してきている．有機半導体材料は既存の無機材料と比べて，印刷技術による低コストかつ低環境負荷な製造プロセスが可能で，また，有機化合物特有の柔軟性によるフレキシブルな素子が比較的容易に作製可能といった特長を持っている．そのため，有機電界効果トランジスタ（OFET），有機発光ダイオード（OLED），有機薄膜太陽電池などに向けた様々な材料が開発されている．中でも，スイッチングの機能を有するOFETはデバイスの心臓部にあたるため非常に重要な役割を担っている．最近になって，液晶パネルを駆動させる為に必要な移動度1.0 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$を超える高性能な材料が報告されてきているが，OFET材料には移動度以外にさまざまな要件を同時に満たす必要がある．OFET材料に求められる条件として主に以下の四項目が挙げられる．①グラムスケールでの合成が可能であること，②化合物が高い熱的及び化学的安定性を有すること，③印刷プロセスを指向し，一般的に用いられる有機溶媒に対して高い溶解性を持つこと，④アモルファスシリコンに匹敵する1.0 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$程度の高移動度を有すること，である．従って，これらの要請を満たすような優れた材料を実現するためには，有機合成化学の観点に立脚し，一分子のレベルから材料を設計し，合成する必要がある．本論文において筆者は，分子の形状と酸素架橋パイ電子系材料の特長に着目して，新たな分子を設計し，その効率的合成手法を確立した．さらに，得られた材料群を用いてOFET素子を作成して電荷移動度の評価したところ，上記の要件を満たす優れた有機半導体材料群であることを見いだした．さらには酸素架橋によって実現される興味深い発光特性に関しても知見を得たので記述する．

本論文は全５章からなる．以下に各章の概要を述べる．

第１章では序論として有機半導体の歴史的背景，有用性について記述する．本論文において筆者は含カルコゲン元素を有する屈曲した分子構造（V字型，W字型，U字型）を有する有機半導体材料に着目している．これまでに報告されている材料の多くは棒状の構造を持つものであるが，屈曲分子は分子内双極子モーメントを持ち，パイ電子コア自身が有機溶媒に対する高い溶解性を示すだけでなく，その屈曲した分子構造に起因して高い構造熱安定性を有するものと期待できる．さらに筆者はその材料の付加価値を高めるという観点から，特に酸素原子を有する材料に着目している．これまでに硫黄元素を含んだパイ電子系材料に関する多くの研究報告例があるが，同じ１６族元素である酸素を導入した化合物に関しての研究は，その合成手法が乏しいといった制約からあまり行われていない．しかしながら，屈曲分子群は硫黄より原子半径が小さい酸素を導入することで，分子構造が変わるだけでなく，含硫黄化合物では実現困難な優れた発光特性を示すことが期待される．このような材料設計の元，本論文の研究目的について述べる．

第２章及び第３章ではジナフト[2,3-*b*:2',3'-*d*]フラン（V字型：**DNF–V**）及びジナフト[1,2-*b*:2',1'-*d*]フラン（W字型：**DNF–W**）材料の合成，基礎物性，集合体構造，光学的特性そして電荷輸送性能について述べる．

第２章では，まず材料の合成について述べる．**DNF–V**骨格の合成に関しては既に報告例があるものの，総収率が2%と低く，かつ誘導体合成が困難であることから，筆者は新たな合成手法の開発を行った．ビナフトール前駆体に対し，ゼオライト触媒を用いた脱水反応により定量的にフラン環を構築する手法を鍵反応とし，総収率約60%，グラムスケールで目的とするV字型分子を簡便かつ安価に合成できることを筆者は見いだした．本合成手法における最大のメリットとして，有機溶媒に対する溶解性の向上を目指して種々のアルキル基を任意の位置に導入することができるという点がある．一方でW字型分子は既存の手法で合成した．p型素子とした際，電極から正孔の容易な注入の為には材料のイオン化ポテンシャルが金電極の値（5.1 eV）に近いことが求められるが，光電子収量分光法によって薄膜におけるイオン化ポテンシャルを見積もったところ，**DNF–V**は5.93 eV，**DNF–W**は5.87 eVとやや深い値であるが，いずれもp型材料として用いることができることを明らかにした．さらに電子供与性のアルキル鎖を導入した**DNF–V**系材料はイオン化ポテンシャルが金電極の値に近くなることが分かった．さらに，**DNF–V**誘導体と**DNF–W**に関して集合体構造，熱物性ならびに光物性について論じる．得られた化合物についてX線結晶構造解析を行ったところ，**DNF–V**誘導体は

キャリアの２次元伝導に有利なヘリングボーン型の集合体構造を取ったのに対し，**DNF–W**は１次元的なパイーパイスタッキング構造を取った．さらに分子のずれに着目すると無置換体の**DNF–V**は分子間のずれが小さく，アルキル鎖を導入した誘導体に関しては完全にずれが無くなっていた．これはHOMO軌道の重なりの増大を意味し，高い正孔移動度が期待できる．光物性に関して固体での蛍光量子収率を測定したところ**DNF–V**は72%，**DNF–W**は60%と高い発光特性を示した．また，**DNF–V**系材料に関してアルキル鎖の置換位置によって量子収率に変化が起こることを明らかにした．導入するアルキル鎖の位置が異なる２種類の誘導体（2, 10位置換：**Cn–DNF–VW**，3, 9位置換：**Cn–DNF–VV**）に関して示差走査熱量分析により熱物性を測定したところ，**Cn–DNF–VW**は液晶相を発現したのに対し，**Cn–DNF–VV**は発現しなかった．これは分子構造に起因する分子の回転運動の違いによると考えられる．また，いずれの化合物も熱的に安定であることを明らかにした．

第３章では，**DNF–V**誘導体，**DNF–W**の電荷輸送性能について論じる．中でもアルキル置換**DNF–V**系材料の多結晶膜を用いてOFET素子を作製し評価したところ最高で1.6 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$とフラン系材料としては世界最高の移動度を有する材料であることを見いだした．材料の真のキャリア移動度を評価するために結晶粒界のない単結晶でのFETについても検討した．単結晶の調製は無置換体についてはPhysical Vapor Transport法，アルキル置換誘導体はエッジキャスト法と呼ばれる本学産研の竹谷研究室（現　東京大学）が開発した塗布法により得た．得られた単結晶を用いたFETを評価したところ，**DNF–V**系材料は1.0 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$を超える高い正孔移動度を示したのに対し，**DNF–W**は$10^{-2}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$程度の移動度であった．これはパッキング構造の違いによると考えられる．このように**DNF–V**系半導体材料は優れた発光特性だけでなく高い電荷輸送性能を両立することから，更なる展開が期待できることが明らかとなった．

第４章では，U字型分子構造を有するジナフト[2,1-*b*:1’,2’-*d*]フラン（**DNF–U**）及びジナフト[2,1-*b*:1’,2’-*d*]チオフェン（**DNT–U**）の合成及び評価について論じる．U字型構造を有するこれらの分子は捻れたパイ骨格を有し，原子半径の異なる酸素と硫黄に起因する捻れ角の違いから成る集合体構造とそれに伴う電荷輸送性能に興味が持たれる．また筆者は，**DNF–U**だけでなく**DNT–U**の合成に関してもゼオライト触媒がチオフェン環形成に有用であることを新たに見いだした．これはゼオライト触媒が様々なヘテロ環を形成する汎用性の高い触媒であることを示している．合成したU字型分子群はその捻じれた構造から**V**字および**W**字型分子と比べて高い溶解性を示し，特に**DNF–U**は有機溶媒に対して6.4 wt%と非常に高い溶解性を持つことが分かった．いずれの化合物も高い熱安定性を有し，X線結晶構造解析の結果，**DNF–U**はヘリングボーン型，**DNT–U**は１次元的なカラム状構造を形成していた．単結晶FETによりキャリア輸送性能を評価したところ，**DNF–U**は1.9 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$，**DNT–U**は0.15 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$と10倍近い性能差が見られた．これは**DNF–U**が２次元伝導に有利なパッキング構造を形成することによると考えられる．

第５章では，本論文を総括し，展望を述べる．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　中原　勝正　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	笠井秀明
	副 査	教授	小林慶裕
	副 査	教授	民谷栄一
	副 査	教授	竹谷純一（東京大学大学院新領域創成科学研究科）
	副 査	教授	久保孝史（理学研究科）

論文審査の結果の要旨

本論文は５章から構成されており，酸素架橋された縮環パイ電子系材料の開発と構造物性相関，さらには有機デバイスへの応用について論じている．

第一章では本研究の動機の源を示すべく，有機半導体の歴史的背景，有用性について述べられている．筆者は本論文において特に屈曲した分子構造に着目している．屈曲した分子構造を有する有機材料はこれまでに報告されている棒状の構造を持った有機半導体分子に比べて，①分子内双極子モーメントに起因して溶解性が高い，②高い構造熱安定性を有するという優位性を有する．ここで筆者は次世代の有機半導体材料に与えるさらなる付加価値として「発光特性」に力点を置いた物質開発を提案する．既に報告されている屈曲した分子構造を有する有機半導体分子は１６族元素である硫黄を有するも材料であるが，スピン軌道相互作用により，発光特性が得られない．そこで筆者は中心１６族元素を硫黄より軽い酸素に置換することでスピン軌道相互作用を抑制し，効率的に一重項励起状態からの発光を取り出し，困難とされてきた高い電荷輸送性能と発光特性の両立が可能になるのではないかと仮説を立てている．この観点に立脚し，以下の章で新たな屈曲した分子構造を有する酸素架橋型有機半導体材料の設計及び評価について論じる．

第二章では始めに新規有機半導体材料の合成方法について述べている．第一章において簡単に触れられた有機半導体分子材料の開発に関するこれまでの歴史の概略に続いて，硫黄元素を含んだパイ電子系材料に関しては多くの研究報告例があるのと比べ，同じ１６族元素である酸素を導入した化合物に関しての研究は不安定性といった制約からあまり行われていないことの重要性を指摘する．しかし，その難点は芳香環の導入と言った手法で解決できることが知られていることに着眼する．そこで筆者は，特に縮環パイ電子系酸素架橋屈曲型分子であるジナフト[2,3-*b*:2',3'-*d*]フラン（V 字型：**DNF–V**）及びジナフト[1,2-*b*:2',1'-*d*]フラン（W 字型：**DNF–W**）を自ら合成する可能性を検討している．**DNF–V** の合成については，既に報告例があるものの最終生成物を得るための効率が極めて悪いため，ゼオライト触媒を鍵反応とする新たな合成手法の開発を行うこととした．その結果，既存のものに比べ，簡略化と低コスト化，グラムスケールでの合成を実現しており，また誘導化が容易であり，将来の工業化という観点からも大きな優位性をもつことが明らかとなった．また光電子収量分光測定から，p 型の有機トランジスタ用半導体として有望であることを明らかにしている．一方，溶解性に関しては，アルキル置換した DNF–V 系材料はいずれも 0.1wt%を超える高い溶解性を有している中で，特に 3, 9 位アルキル置換した **Cn–DNF–VV** は 1.58–3.22 wt%と非常に高い溶解性を有しており塗布プロセスへの応用が可能であることを示している．その後 **DNF–V**，**DNF–W** について集合体構造，熱物性，光物性についても論じている．X 線結晶構造解析の結果から，**DNF–V** 誘導体はいずれ電荷の二次元伝導に有利なヘリングボー

ン型の集合体構造を取っているのに対し，**DNF–W** は一次元的なパイーパイスタッキング構造を取っていることが明らかとしている．またアルキル鎖を有する **DNF–V** 誘導体は置換位置に関わらず中心骨格のずれが無くなっており，高い正孔移動度が期待できることを明らかとしている．本論文において筆者が注目している固体における光物性であるが，無置換の **DNF–V**，**DNF–W** はそれぞれ 72%，60%と高い固体量子収率を有している．熱安定性に関してもアルキル鎖を有する種々の誘導体は熱分解を起こさず安定であることが示されている．また一般にアルキル鎖を有する化合物は熱失活等により蛍光特性が下がる傾向があるが，2，10 位アルキル置換した **Cn–DNF–VW** は 40–50%と高い蛍光量子収率を保つことを明らかにしている．

第三章では **DNF–V** 誘導体，**DNF–W** の電荷輸送性能について論じている．中でもアルキル置換 **DNF–V** 系材料の多結晶膜を用いて OFET 素子を作製し評価したところ最高で 1.6 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ とフラン系材料としては世界最高の移動度を有する材料であることを見いだしている．筆者は材料の真のキャリア移動度を評価するために結晶粒界のない単結晶での FET についても検討を行っている．単結晶の調製は無置換体については Physical Vapor Transport 法，アルキル置換誘導体はエッジキャスト法と呼ばれる本学産研の竹谷研究室（現　東京大学）が開発した塗布法により得ている．得られた単結晶を用いた FET を評価したところ，**DNF–V** 系材料は 1.0 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ を超える高い正孔移動度を示すのに対し，**DNF–W** は $10^{-2}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ 程度の移動度である．いずれの単結晶素子についても放射光施設における X 線回折から集合体構造と伝導方向の関連性について明らかにしており，これは集合体構造の違いによると筆者は指摘している．このように **DNF–V** 系半導体材料は優れた発光特性だけでなく高い電荷輸送性能を両立していることが，注目に値する．

第四章では，U 字型分子構造を有するジナフト[2,1-*b*:1',2'-*d*]フラン（**DNF–U**）及びジナフト[2,1-*b*:1',2'-*d*]チオフェン（**DNT–U**）の合成及び評価について論じている．U 字型構造を有するこれらの分子は捻れたパイ骨格を有し，原子半径の異なる酸素と硫黄に起因する捻れ角の違いから成る集合体構造とそれに伴う電荷輸送性能に筆者は述べている．また筆者は，**DNF–U** だけでなく **DNT–U** の合成に関してもゼオライト触媒がチオフェン環形成に有用であることを新たに見いだしている．これはゼオライト触媒が様々なヘテロ環を形成する汎用性の高い触媒であることを示している．合成した **U** 字型分子群はその捻じれた構造から **V** 字および **W** 字型分子と比べて高い溶解性を示し，特に **DNF–U** は有機溶媒に対して 6.4 wt%と非常に高い溶解性を有している．いずれの化合物も高い熱安定性を有し，X 線結晶構造解析の結果，**DNF–U** はヘリングボーン型，**DNT–U** は１次元的なカラム状構造を形成しており，単結晶 FET によりキャリア輸送性能を評価したところ，**DNF–U** は 1.9 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$，**DNT–U** は 0.15 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ と 10 倍近い性能差がある．これは **DNF–U** が２次元伝導に有利なパッキング構造を形成する原因であると指摘している．

第五章は本研究の総括に当てられている．第二章から第四章の結果をもとに酸素架橋された縮環パイ電子系材料が示す優れた性質を考察するとともに，今後の展開について述べている．

なお，本論文第二～第四章は東京大学教授竹谷純一博士，東京大学准教授岡本敏宏博士および東京大学特任助教三津井親彦博士との共同研究であるが，研究計画及び検討の主体は論文提出者であり，論文提出者の寄与が十分であると考えられる．

以上のように、本論文は酸素架橋パイ電子系材料の合成および有機デバイスへの応用に関して，有機合成化学，元素化学，光化学さらには半導体物理を幅広く網羅する，学術的に非常に価値の高いものである．さらに提示された分子設計指針は次世代有機半導体材料の開発へつなげていく点でも有益であり，応用物理学，特に材料科学に寄与するところが大きい．よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．