

Title	DEVELOPMENT OF ELECTRONEGATIVE OLIGOTHIOPHENES BASED ON NOVEL FLUORINATED CYCLOPENTATHIOPHENES
Author(s)	梅本, 欽一
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49530
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【8】				
氏 名	うめ もと よし かず 梅 本 欽 一			
博士の専攻分野の名称	博 士（工 学）			
学 位 記 番 号	第 2 2 4 2 2 号			
学 位 授 与 年 月 日	平 成 20 年 8 月 21 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻			
学 位 論 文 名	DEVELOPMENT OF ELECTRONEGATIVE OLIGO THIOPHENES BASED ON NOVEL FLUORINATED CYCLOPENTATHIOPHENES (新規なフッ素化シクロペンタチオフエンの合成を基盤とする電子受容 性オリゴチオフエンの開発)			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 安蘇 芳雄 (副査) 教 授 三浦 雅博 教 授 茶谷 直人 教 授 井上 佳久 教 授 明石 満 教 授 馬場 章夫 教 授 神戸 宣明 教 授 生越 専介 教 授 真嶋 哲朗 教 授 芝田 育也 准教授 関 修平			

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文では構造有機化学的知見からオリゴチオフエンを基本成分とした有機エレクトロニクス材料の開発を行い、それらの性能評価から高性能材料開発に向けた設計指針の確立を目指した。

第1章では、共役平面性の保持された電子受容性オリゴチオフエンの開発を目指し、その基本単位となるヘキサ

分野であると位置づけられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。

フルオロシクロペンタ[*c*]チオフェンの合成を行った。このユニットをオリゴチオフェン鎖に組み込んだ分子は、共役平面性が保持され、かつ、高い電子受容性を有することが明らかとなった。また、末端にパーフルオロアルキル基を有するチオフェン6量体について有機電界効果トランジスタ (OFET) 素子を作製し、その電子移動度の評価を行ったところ、良好な電子輸送特性が確認された。これらの結果より、ヘキサフルオロシクロペンタ[*c*]チオフェンがオリゴチオフェンの電子受容性向上に有効であるのみならず、OFET素子においてn型特性の発現に有効なユニットであることが明らかとなった。

第2章では、さらに電子受容性の高いオリゴチオフェンの創製を目的として、全てのチオフェン環をヘキサフルオロシクロペンテン縮環させたホモオリゴマーの合成を行った。これらのオリゴマーは、立体的に嵩高いフルオロアルキル基を導入しているにもかかわらず、共役平面性が保持され、その電子受容性は基本ユニットの数の増加に伴い向上することが明らかとなった。その結果、6量体ではラジカルアニオン状態が安定化され、分子本来の電子移動度も高くなることが示された。

第3章では、電子受容性の向上とともに薄膜状態における分子間配列の制御も可能な末端ユニットの開発を目的として、ジフルオロジオキシシクロペンテン縮環チオフェンの合成を行った。このユニットも同様に、電子受容性オリゴチオフェンの構成部位となる化合物であり、さらに、この縮環部位を末端基として導入することにより、OFET素子において分子の電子受容性が活かされることが明らかとなった。このような高い電子受容性と薄膜状態での優位な分子間相互作用を併せ持つ新たな末端基を開発したことは、中央部分に用いる π 共役分子を変えることにより電子的にチューニングが可能であるため、多種多様な有機n型半導体材料創製の基盤となると期待できる。

総括では、本研究で得られた成果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、オリゴチオフェンを基盤とした分子設計・合成からの有機エレクトロニクス材料の開発およびそれらの設計指針を提供するものである。目的達成のために構造物性化学からの視点だけでなく、分子の電子構造と分子間の相互作用をコントロールし薄膜状態での性質を制御できる機能的な分子設計を取り入れた合成研究を展開している。得られた主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) n型の有機半導体材料の基本骨格としてヘキサフルオロシクロペンテン縮環チオフェンに着目し、その合成ルートに成功している。この骨格をオリゴチオフェン鎖に組み込んだ化合物が予想通り高い電子受容性を示し、さらに末端に鎖状のフルオロアルキル基を導入したオリゴマーが、n型の高い電界効果トランジスタ (FET) 特性を示すことを明らかにしている。これらから、n型の有機半導体材料開発に求められる新たな分子設計指針を提案している。
- (2) 上記の知見をもとに、さらなる電子受容性の高いオリゴチオフェンの開発を目指してホモオリゴマーを設計・合成している。基本骨格の高い電子受容性のため、遷移金属触媒を用いた通常のカップリング反応では合成が困難であったが、これをアニオン種の酸化カップリング反応で克服することにより、チオフェン6量体ホモオリゴマーの合成に成功している。ラジカルアニオン種の生成をスペクトル測定で同定し、分光学的手法による本質的な電子移動度の測定を行うことにより、この化合物がn型の高い半導体特性を有していることを明らかにしている。このことから、分子の高い電子受容性とイオン種の高い安定性が高性能の素子実現に必要な不可欠であるとの指針を得ている。
- (3) 高い電子受容性と薄膜中での分子間相互作用の発現を併せ持つ骨格として、カルボニル基を導入したシクロペンテン縮環チオフェン類を設計し、それらの合成に成功している。オリゴチオフェン鎖に組み込むことにより、その電子受容性の著しい向上を、さらに鎖末端への導入により、FET素子におけるn型の高い特性を実現している。これらのことから、共役系に隣接するカルボニル基は、電子受容性の向上とともに、薄膜状態での分子配列制御に有効であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は次世代の有機エレクトロニクス材料に向けて、機能評価をもとにした有機合成による分子開発について述べている。分子構造とそれらを用いた電子デバイスの性能との相関を比較検討した研究例はほとんど無く、本論文における有機合成からの機能材料開発は構造物性化学と材料科学の融合による重要な研究