



Title	液晶性を有する有機半導体における分子集合秩序とキャリヤ移動に関する研究
Author(s)	三宅, 康雄
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58350
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	三 宅 康 雄
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学 位 記 番 号	第 24593 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
	工学研究科電気電子情報工学専攻
学 位 論 文 名	液晶性を有する有機半導体における分子集合秩序とキャリヤ移動に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 尾崎 雅則 (副査) 教授 森 勇介 教授 大森 裕 教授 伊藤 利道 教授 片山 光浩 教授 栖原 敏明 教授 近藤 正彦 教授 谷口 研二 教授 森田 清三 教授 八木 哲也

論文内容の要旨

液晶材料は、自己組織化性を有し分子配向制御が可能であることから、ディスプレイの画素スイッチング素子として応用され、近年大きな成果を上げている。最近では、液晶性を有する有機半導体も見いだされ、アモルファスシリコン並みのキャリヤ移動度($10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダー)の達成によって液晶性半導体が注目されている。液晶性半導体は有機溶媒への溶解性の高さと自己組織化性から、プリンティッドエレクトロニクスへの応用に期待がかかる材料であり、更なるキャリヤ移動度の向上に向けて精力的な研究が行われている。

本論文は、円盤状分子が積層構造を形成するカラムナー液晶相の分子集合秩序を斥力相互作用及び引力相互作用により制御し、キャリヤ移動特性に与える影響について得られた成果をまとめたものである。本論文は序論と結論を含む全6章からなっており、各章の概要は以下の通りである。第1章では、有機半導体の現状と液晶性半導体の優位性を概説し、本論文の目的と意義を述べた。第2章では、計測装置についての原理とその解析手法を述べた。第3章では、斥力相互作用の導入により分子積層構造が低秩序化したカラムナー液晶相を示すアルキルフタロシアニン同族列(アルキルの炭素数n=6~11)が、カラムナー液晶相において両極性の高いキャリヤ移動度($10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダー)を示すことを明らかにした。また、ヘキシル基(n=6)を持つ材料が、ポリドメイン結晶膜において $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達するホール移動度を示し、可溶性の有機半導体でありながら世界のトップデータに並ぶキャリヤ移動度を示すことを見出した。加えて、フラーーエン誘導体とのペルクヘテロジャンクション型の薄膜太陽電池を作製し、可溶性フタロシアニンとしては世界最高のエネルギー変換効率(3.1%)を示すことを明らかにした。第4章では、親フッ素/疎フッ素相互作用の導入により分子の並進揺動が抑制され、カラムナー液晶相が安定化されたトリフェニレン分子が、自発的配向性を有しながら、親フッ素/疎フッ素相互作用未導入のトリフェニレン分子と同等のキャリヤ移動度を示すことを明らかにした。第5章では、アミド基を有するトリフェニレン分子が、分子間水素結合の形成によって分子の回転及び並進揺動が抑制され、カラムナー液晶相が安定化することを見いだすとともに、アミド基の結合位置及び導入本数によってキャリヤ移動度の更なる向上の可能性を示唆した。第6章では、第3章から5章で得られた研究成果を総括し、本研究の結論を述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、液晶性を有する有機半導体材料について、その分子集合秩序とキャリヤ輸送特性との関係に関する研究を行い、その成果をまとめたものであり、以下の6章より構成されている。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、本論文の目的と意義を明らかにしている。さらに、本論文で着目した液晶性有機半導体について概説したのち、本論文の構成を述べている。

第2章では、キャリヤ移動度の測定法として本論文で採用したtime-of-flight法の原理と測定手法、液晶相の同定に用いた熱分析法及びX線構造解析法についてそれらの原理と解析手法を概説している。

第3章では、1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-オクタアルキルフタロシアニンの同族列のキャリヤ輸送特性、分子配向特性及び太陽電池特性について述べている。本同族列はいずれの化合物も、分子の積層カラム構造が六方格子状に配したヘキサゴナルカラムナー液晶相を示し、分子積層時にアルキル長鎖が立体障害基として作用するために低秩序化した積層カラム構造を形成するが、両極性かつ $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリヤ移動度を示すことを明らかにしている。中でも、アルキル鎖長が6の化合物のポリドメイン結晶膜において、 $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の可溶性有機半導体における世界最高値に並ぶ正孔移動度を確認している。さらに、本化合物とフラーーエン誘導体とのペルクヘテロジャンクション型の薄膜太陽電池を作製し、可溶性フタロシアニンとしては世界最高のエネルギー変換効率(3.1%)を示すことに成功している。

第4章では、フッ素化アルキル鎖を周辺側鎖に導入したトリフェニレンにおいて、カラム内分子配向秩序とキャリヤ輸送特性について検討し、フッ素化アルキル鎖を導入することによって、親フッ素/疎フッ素相互作用により分子並進揺動が抑制され、カラム構造の熱安定性が向上することを見出している。同時に、フッ素を含まないアルキル長鎖トリフェニレンと同等のキャリヤ移動度を保持しつつ強い自発的配向性を有することも見出し、分子配向制御性の観点から、フッ素化アルキル鎖の導入が極めて有効であることを明らかにしている。

第5章では、水素結合性のアミド基を周辺側鎖に導入したトリフェニレンにおけるキャリヤ輸送特性を検討し、分子間水素結合相互作用の導入が、カラムナー液晶相の熱的安定性向上に有効であり、しかもアミド基の結合位置及び導入数の検討によるキャリヤ移動度向上の可能性を明らかにしている。

第6章では、第3章から第5章まで得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

以上のように、本論文は、液晶性有機半導体の分子集合秩序とキャリヤ輸送特性と関係を、動的秩序性制御という観点から考察することにより、高性能有機半導体材料の分子設計指針を明らかにしており、有機半導体材料のエレクトロニクス分野への応用について極めて重要な展望を与えており、電気電子情報工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。