OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Development of Conjugated Oligomers Containing Planar Units Bridged with Electron-withdrawing Groups and Application to n-type Organic Semiconducting Materials
Author(s)	二谷, 真司
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59230
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	二谷真司（にたにまさし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第　24845　号
学位授与年月日	平成23年6月20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 Conjugated Oligomers Containing Planar Units Bridged with Electron-withdrawing Groups and Application to n-type Organic Semiconducting Materials （電子求引性基により架橋した平面ユニットを組み込んだ共役オリゴマーの開発とn型有機半導体材料への応用に関する研究）
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　関　修平　教授　真嶋　哲朗 教授　芝田　育也

論文内容の要旨

近年、有機半導体材料を基にした有機エレクトロニクス分野が大変注目されている。しかし、材料開発のための明確な分子設計指針が未だ確立されておらず、分子構造－基礎物性－機能相関を解明することが不可欠な状況にある。半導体には大きく分けてホール移動型のp型と電子移動型のn型が存在するが、特にn型半導体の開発が遅れている。さらにn型有機半導体のほとんどは、空気中では酸素や水がキャリアトラップとなり半導体特性を示さない。

有機半導体材料としては、チオフェンやベンゼンなどの芳香族分子を主骨格としたπ共役オリゴマーが優れた性能を示すことが知られている。さらに、π共役化合物にフルオロアルキル基等の電子求引性基を導入することで最低空軌道 (LUMO) を低下させた化合物が、n型特性を発現することが報告されている。しかし、置換基の導入位置によっては、立体反発により隣り合う芳香環同士がねじれ共役平面性が低下するなどの問題点が残されていた。そこで、この問題の解決による高性能n型有機半導体材料の開発を目指した。本論文ではn型有機半導体材料への応用を目指して、電子求引性基で架橋した平面π共役化合物を創製し、これを構成ユニットとしたオリゴマーを設計・合成した。分光学的・電気化学的測定、単結晶X線構造解析、分子軌道計算などの手法を駆使して分子の構造ならびに基礎物性について評価を行った。最終的に、FET素子を作製しその電界効果移動度を見積もると同時に薄膜中での分子配列状態についても評価を行い、分子構造と基礎物性、FET機能の相関関係について考察した。一連の測定により得られた知見を、次の分子設計へと反映させることで性能の向上を行った。本研究で得られた知見を要約すると以下の通りである。(1)隣り合う芳香環同士を電子求引性基で架橋することにより、LUMOレベルの低下と共役平面性の保持を一挙に実現することができることを明らかとした。(2)電子求引性基で架橋された化合物をユニットに含むπ共役化合物はn型FET特性を示した。(3)分子構造、LUMOレベル、および、

製膜性と、FET素子における電子移動度、大気下駆動安定性の間に明確な相関関係が確認された。(4)架橋型ユニットは適切な可溶性ユニットと組み合わせることで塗布法に適用可能な半導体材料となりうることが明らかとなった。

本論文は電子求引性基で架橋した電子受容性π共役化合物が高いn型FET性能を示し、有機エレクトロニクスにおける半導体材料として有効であることを見いだした。分子構造–基礎物性–機能相関で得られた知見は、構造有機化学の視点から精密な分子設計に基づく化学修飾により、今後の有機エレクトロニクス材料開発において重要な指針となる事が期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文では、新規 n 型有機半導体材料の開発と電界効果トランジスタによる評価を行い、それらの結果から有機エレクトロニクス材料開発に向けた設計指針の確立を目指している。本論文で得られた主たる研究成果は以下の通りである。

(1)分子の平面性を保持しつつ電子受容性を向上させるという観点から、フルオロアルキル基やカルボニル基などの電子求引性基で隣り合う芳香環を架橋した化合物の有機合成を達成している。架橋構造を有する化合物は架橋構造を持たない化合物と比べ、サイクリックボルタンメトリー測定により最低空軌道(LUMO)が大きく低下していることが示唆されている。さらに、単結晶 X 線構造解析により、期待通りの平面な構造と密なパッキング構造を有していることを明らかとしている。以上の結果より、電子求引性基で架橋したパイ共役化合物が n 型有機半導体材料として有効なユニットとなりえることを示している。

(2)電子求引性基で架橋した平面ユニットを組み込んだ共役オリゴマーを合成して、その基礎物性評価ならびにトランジスタ特性評価を行っている。合成したオリゴマーは n 型半導体特性を示し、フルオロメチレン架橋ビチオフェンもしくはカルボニル架橋ビチアゾールをコアユニットとするオリゴマーが良好な電子移動度を示した。中でも、カルボニル架橋ビチアゾールを有する化合物は高い電子移動度と大気下での駆動安定性が確認されている。真空蒸着膜の X 線回折測定ならびに原子間力顕微鏡による表面観察の結果、架橋ユニットを有する化合物は秩序だった薄膜を形成していることが明らかとなり、半導体性能と薄膜の秩序性の相関関係が示されている。

(3)最も良好な性能を示したカルボニル架橋ビチアゾールユニットについて、長鎖アルキル基を導入した末端ユニットと組み合わせることにより、塗布法に適用可能な n 型半導体材料となることが明らかとなった。化合物溶液からのスピンコート法により作製した薄膜は高い秩序性を示し、良好な電子移動度と大気下駆動安定性を示すことを明らかとしている。

本論文は電子求引性基で架橋したパイ共役化合物が高い n 型トランジスタ性能を示し、半導体材料として有効であることを見いだしている。分子構造–基礎物性–機能相関で得られた知見は、構造有機化学の視点から精密な分子設計に基づく化学修飾により、今後の有機エレクトロニクス材料開発において重要な指針となる事が期待される。

以上のように、本論文は新しい n 型有機半導体材料の開発を達成しその架橋構造の有用性を示した点で有機エレクトロニクス分野の発展に極めて高い意義がある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。