The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Quinoidal and Anti-aromatic Compounds Having Tuned Electronic Structure for Application to Organic Semiconducting Materials
Author(s)	山本, 恵太郎
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76515
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　（　山本　恵太郎　）	
論文題名	Studies on Quinoidal and Anti-aromatic Compounds Having Tuned Electronic Structure for Application to Organic Semiconducting Materials （電子構造を調節したキノイドおよび反芳香族分子の開発と有機半導体材料への応用に関する研究）

論文内容の要旨

有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池 (OPV) などの有機エレクトロニクスの活性層に使用される半導体材料への応用を指向した、キノイドおよび反芳香族分子の創出と構造物性相関の解明を目的とした研究を行った。キノイド分子は基底状態において開殻性を有することに起因して分子構造の不安定性を引き起こすが、この課題に対してベンゾ縮環構造およびフッ素原子を導入したキノイドオリゴチオフェンの開発を行った。キノイドオリゴチオフェンに対するベンゾ縮環の導入に基づいたビラジカル性の制御が、分子構造、固体中における物性、および半導体特性に与える影響を検証した。一方で、反芳香族分子は本質的な分子不安定性に起因してその合成報告例は限られているが、新たな反芳香族骨格の創出のために 7 員環縮環構造を有する分子の合成を行い、物性評価および有機エレクトロニクス材料への応用の可能性について検証した。本論文の構成は、以下のとおりである。

第 1 章ではキノイド分子の閉殻構造の寄与の増加を目的として、benzo[*c*]thiophene ユニットを導入したキノイドオリゴチオフェンの合成を行った。そして量子化学計算および基礎物性評価によって参照分子と分子構造および物性の比較を行うことで、キノイド構造の安定化の効果を明らかとした。また、チオフェンの β 位にフッ素原子を導入した分子の開発も行い、電子受容能の向上に対する効果、および分子構造に及ぼす影響を検証した。さらに、これらの分子を用いた OFET 素子を作製し、キャリア輸送特性を評価した。分子のビラジカル性の違いがキャリア生成に影響を与えることが示され、キノイドオリゴチオフェンに対するベンゾ縮環構造の導入が、高いオンオフ比を有する n 型 OFET 材料の創出に有効であることを明らかにした。

第 2 章ではキノイドオリゴチオフェンにベンゾ縮環を導入することの効果をより詳細に検証するため、全てのチオフェン環に対してベンゾ縮環構造を導入した分子の開発を行った。benzo[*c*]thiophene を繰り返し単位とするオリゴマーの官能基化は容易ではないことから、逆 Diels-Alder 反応を用いた前駆体法で合成を行った。そしてビラジカル性、電気化学特性、光吸収特性を調査し、分子構造に起因する電子的特徴を明らかとした。さらに、キノイド分子の開殻性の制御に基づいた電子デバイスへの展開として、非フラーレン型 n 型半導体としての OPV 応用を行い、ベンゾ縮環構造の導入が OPV 特性に対して有利に働くことを示した。

第 3 章ではキノイドオリゴチオフェンにフッ素原子を導入することの効果をより詳細に調べるため、チオフェンの β 位にフッ素原子を有するキノイド分子の系統的な開発を行った。そして、フッ素原子の導入が分子構造および基礎物性に与える影響を評価した。また、これらの分子を活性層に用いた OFET 素子を作製し、フッ素原子の導入がデバイス特性に及ぼす影響も明らかにした。さらに、p 型半導体との混合膜を作製し、その結晶構造とキャリア輸送特性の評価を行うことで、ドナー性分子との混和性に対するフッ素原子の効果を検証した。フッ素原子導入による静電ポテンシャルの対称性の変化がドナー、アクセプター型の錯体形成に有利であることが示され、この錯体に基づいた OFET デバイスにおいて両極性キャリア輸送特性の発現が観測された。

第 4 章では 7 員環を含んだ反芳香族性分子の開発を目指して、indeno[1,2-*b*]fluorene にシクロヘプタトリエンを縮環させた分子の合成を行った。X 線結晶構造解析に基づいた結合長解析と量子化学計算から、分子構造と反芳香族性の関係を検証した。電気化学特性の評価から、indeno[1,2-*b*]fluorene と比較して分子の最高被占軌道 (HOMO) エネルギーが非常に高められていることを明らかとした。さらに、反芳香族性分子のデバイス応用への可能性を調べるため OFET 素子の作製を行い、そのキャリア輸送特性を評価した。この分子の薄膜はホール輸送特性を示し、7 員環縮環構造に基づいた局所的な反芳香族性がキャリア輸送特性に影響を与えることを明らかにした。

以上、本研究ではキノイドオリゴチオフェンへのベンゾ縮環構造の導入による開殻性の制御が、OFET および OPV デバイス性能の向上に有効であることを明らかにした。ならびにキノイドオリゴチオフェンへのフッ素原子の導入が、優れた n 型材料の創出に適することを示した。また、7 員環を含んだ反芳香族分子の高い HOMO エネルギーに起因した、p 型半導体材料としての可能性を明らかにした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　山本　恵太郎　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	家　裕隆
	副 査	教授	三浦 雅博
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	安田　誠
	副 査	教授	正岡　重行
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	鳶巣　守
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

本研究では有機エレクトロニクス材料への応用を指向したキノイドおよび反芳香族分子の開発を行っている。ベンゾ縮環およびフッ素原子を導入することでπ共役系の電子構造を制御し、それらが分子の基礎物性および有機エレクトロニクスデバイスにおける半導体特性に与える影響を系統的に研究した。

第１章では、部分的にベンゾ縮環構造を導入したキノイドオリゴチオフェン３量体、６量体の設計、および合成手法の確立を行った。従来のキノイドオリゴチオフェンは、基底状態において開殻性のビラジカル構造との共鳴構造を有しており、これが分子構造の不安定性に起因していたが、開発した新規分子ではベンゾ縮環の導入によってキノイド構造の寄与の増加が示され、従来のキノイドオリゴチオフェンと比べて高い分子構造の安定性を示した。結果として、これらの分子は有機電界効果トランジスタデバイスにおいて優れたキャリア輸送特性を示した。またフッ素原子を導入した新規キノイドオリゴチオフェンの合成にも成功し、n型半導体材料への応用を可能とした。

第２章では、すべてのチオフェン環にベンゾ縮環構造を導入したキノイドターチオフェンを設計し、前駆体法を用いた熱変換反応によってその分子合成を達成した。得られた分子は各種実験的測定および量子化学計算から完全な閉殻構造を有することが示され、結果として分子の熱安定性の向上が観測された。また溶液中および薄膜中での光吸収特性にもキノイド分子に対するベンゾ縮環構造の導入は大きな影響を与えることが示され、有機薄膜太陽電池におけるアクセプター材料として、キノイド分子として初となる光電変換特性が得られた。

第３章では、第１章で開発に成功したフッ素導入キノイドオリゴチオフェンの物性についてさらに詳細に検討するために一連のフッ素原子を導入したキノイドオリゴチオフェンの開発を行った。これらの分子はフッ素原子とチオフェン環の硫黄原子との相互作用によりその立体配座が安定化されており、薄膜中において高い結晶性を示した。またこれらの分子は参照分子と比較して高い電子受容能を有し、大気下で非常に高い安定性を有する電子輸送特性を示したことから、n型材料の新たな分子設計指針となるものである。

第４章では、合成報告例が極めて限られている７員環を含んだ反芳香族性分子を設計し、合成手法の確立を行った。開発された新規分子はベンゾ縮環構造の導入によって、反芳香族性を有していながらも高い熱安定性を示した。またその反芳香族性に起因する特異的な電気化学特性、光吸収特性についての構造―物性の相関についての解明を行った。さらに電界効果トランジスタ移動度測定を行い、有機エレクトロニクス応用への可能性を示した。

以上のように本論文は、キノイドおよび反芳香族分子の共鳴構造に着目し、電子状態の制御を行った新規π共役骨格の構造物性相関を明らかにしており、新たな有機エレクトロニクス材料への分子設計指針を示すものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。