

学位論文の要旨

Abstract of Thesis

研究科 School	自然科学研究科
専攻 Division	地球生命物質科学専攻
学生番号 Student No.	51427203
氏名 Name	兵頭 恵太

学位論文題目 Title of Thesis (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

含硫黄多環芳香族化合物の合成および有機電界効果トランジスタへの応用

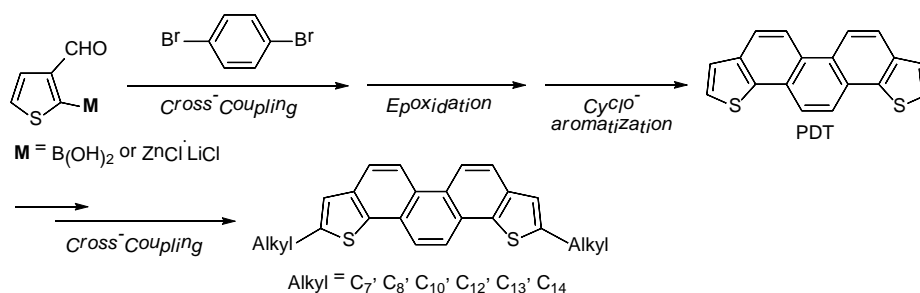
学位論文の要旨 Abstract of Thesis

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、フレキシブル、軽量、低コストなどの特長から、次世代の電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ、RFID タグなどへの応用が期待されており、近年注目を集めている。ピセンは、ベンゼン環が五つ W 型に縮環した多環芳香族炭化水素であり、剛直で高度に拡張した π 電子系を有するため、その強い分子間相互作用により優れたホール移動度を達成している。さらに高性能な OFET 材料を開発するための手法としては、ヘテロ芳香環を縮環させることが効果的である。特に、含硫黄多環芳香族化合物は、より原子半径が大きく極性の高い硫黄原子の存在により、より密な充填構造が可能となるほか、分子間相互作用の増大による移動度の向上が期待できる。

本博士論文では、高性能な有機半導体材料を開発するために、含硫黄縮多環芳香族化合物の効率的な合成法の開発をおこなった。また、高移動度かつ低電圧駆動を達成するために、分子骨格の一部にアセン部位を組み込んだ新規有機半導体材料の探索もおこなった。さらに、合成した化合物の物理化学特性や FET 特性、薄膜構造を詳細に調査し、構造-物性相関を解明した。

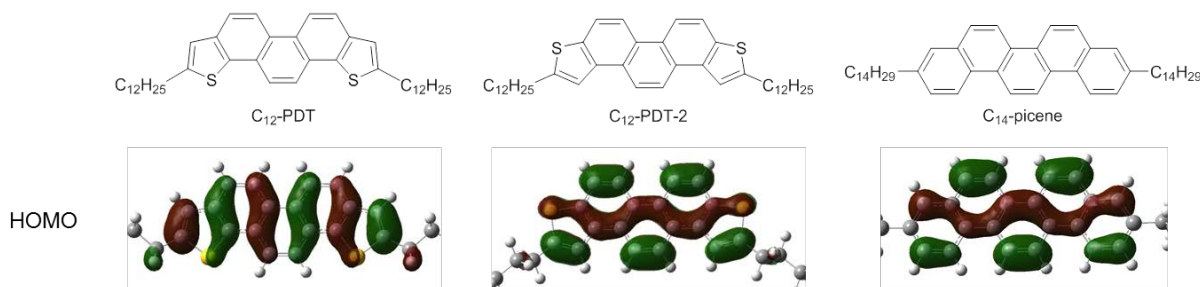
アルキル置換フェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェンの合成および有機電界効果トランジスタへの応用

本項では、有用な半導体材料であるピセンの両末端をチオフェン環へと変換したフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) の効率的な合成法を開発した。さらに、ファスナー効果による移動度の向上を目的として、アルキル誘導体 (C_n -PDT) の合成にも成功した。合成した化合物の分光・電気化学特性などの物理化学特性を調査し、 C_n -PDT は深い HOMO レベルを有し、大気安定性に優れていることが分かった。さらに、FET 素子へと応用したところ、高誘電率の絶縁膜上に C_{12} -PDT を用いて作製した素子において、最大移動度 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と極めて高い値を達成した。また、アルキル鎖長と移動度の相関に関しては、原子間力顕微鏡 (AFM) および面外 X 線回折 (XRD) 測定により解明した。



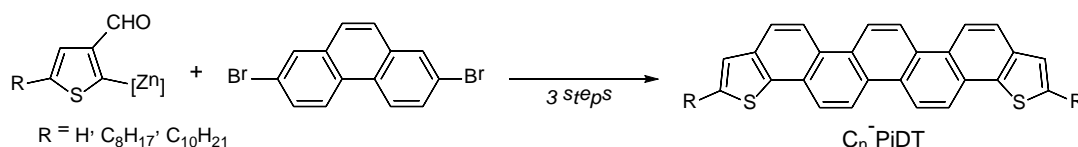
フェナントロジチオフエン (PDT) 誘導体の合成および構造-特性関連の調査

高性能な有機半導体材料を開発するためには、硫黄原子を導入する位置が極めて重要である。本研究では、PDT の構造異性体であるフェナントロ[2,1-*b*:7,8-*b'*]ジチオフエン (PDT-2) とそのドデシル誘導体 (C₁₂-PDT-2) の合成をおこない、理論計算による電子状態や基礎物性などの調査をおこなった。その結果、C₁₂-PDT-2 の電子状態は C₁₂-PDT とは異なっており、C₁₂-PDT-2 の HOMO の軌道の形状は、C₁₄-ピセノに類似していることがわかった。さらに、C₁₂-PDT-2 を FET 素子へと応用した結果、PZT 絶縁膜上に作製した素子において、最大移動度 5.6 cm² V⁻¹ s⁻¹ と極めて高い値を達成した。



ピセノ[4,3-*b*:9,10-*b'*]ジチオフエン (PiDT) とそのアルキル誘導体の合成および有機電界効果トランジスタへの応用

高性能な有機半導体材料を開発する手法として、 π 電子系を高次に拡張することは極めて効果的な手法の一つである。これは、 π 電子系を拡張することにより、隣接する分子間の相互作用の増大を見込めるためである。そこで本研究では、さらなる移動度の向上を目的として、縮環数を 7 へと拡張したピセノ[4,3-*b*:9,10-*b'*]ジチオフエン (PiDT) とそのアルキル誘導体 (C_n-PiDT) を開発した。PDT の合成手法を応用することで、PiDT を効率的に合成することができ、最終段階である分子内環化芳香族化反応の位置選択性については理論計算を用いて解明した。さらに、合成した化合物の光学・電気化学特性など物理化学特性を調査した結果、アルキル基による電子状態への寄与は極めて小さいことを明らかにした。さらに、Si/SiO₂ 基板上に FET 素子を作製した結果、C₈-PiDT において最大移動度 2.36 cm² V⁻¹ s⁻¹ と極めて高い値を達成した。これは、良質な薄膜の形成に由来することを AFM および XRD 測定により明らかにした。



ジベンゾ[2,3-*d*:2',3'-*d'*]アントラ[1,2-*b*:5,6-*b'*]ジチオフェン (DBADT) とその誘導体の合成および置換基がトランジスタ特性に及ぼす影響

低電圧駆動を達成するためには、有機半導体材料の HOMO レベルを素子の電極として用いる金の仕事関数 (~5.1 eV) に近づけ、エネルギー障壁を小さくする必要がある。また、化合物の HOMO レベルを上昇させる手法としては、共役が拡張したアセン部位を導入する方法が有効である。そこで本研究では、フェナセン骨格の一部にアセン部位を導入し、HOMO レベルを適度に上昇させたジベンゾ[2,3-*d*:2',3'-*d'*]アントラ[1,2-*b*:5,6-*b'*]ジチオフェン (DBADT) とその誘導体の合成に着手した。合成した化合物のサイクリックボルタンメトリー測定により、導入した置換基により HOMO レベルが大きく異なり、5-オクチル 2-チエニル基を導入した DBADT 誘導体 C8Th-DBADT において、最も適した HOMO レベルを有することを明らかにした。さらに、FET 素子へと応用した結果、フェニル基を導入した Ph-DBADT-2 において最大移動度 $1.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示し、また、C8Th-DBADT については、しきい電圧が -5 V と低電圧駆動を達成することができた。さらに、置換基の種類や導入位置により分子配向を制御できることが、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定により明らかにした。

