

氏名	西永 周平		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	5968	号
学位授与の日付	平成31年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科	地球生命物質科学	専攻
	(学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	複素多環式化合物の合成および分子構造と半導体特性の相関解明		
論文審査委員	教授 西原 康師	教授 門田 功	教授 久保園芳博
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>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の分子設計指針を確立することを目的に、ヘテロ原子を組み込んだ拡張 <math>\pi</math> 電子系有機分子を設計し、それらを基盤とする新たな有機半導体を開発した。また、置換基やヘテロ原子の導入位置などを最適化することで、固体状態のパッキング構造を制御し、デバイス特性の向上を目指すとともに、分子構造と半導体特性の相関を解明した。</p> <p>まず、様々なアルキル基の組み合わせを有するフェナントロ[1,2-<i>b</i>:8,7-<i>b'</i>]ジチオフエン (PDT) – イソインジゴ (IID) 系半導体ポリマーを合成した。最適なアルキル側鎖を有するポリマーが高分子量体として得られ、さらに高い溶解性と強い分子間相互作用を両立したため、高いデバイス特性を示した。また、アルキル側鎖の組み合わせにより、ポリマーの分子配向に違いが観測された。分岐一分岐アルキル側鎖を有する <b>BOBO</b> は、薄膜中で有機薄膜太陽電池 (OPV) に有利な <i>face-on</i> 配向成分が多く混在したため、5.3% の光電変換効率を示した。一方で、直鎖一分岐アルキル側鎖を有する <b>12OD</b> は、有機電界効果トランジスタ (OFET) に有利な <i>edge-on</i> 配向を形成したため、ホール移動度 <math>0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math> を示した。</p> <p>続いて、アントラセンに二つのチアジアゾール環を縮環した新たな半導体骨格である、アントラ[1,2-<i>c</i>:5,6-<i>c'</i>]ビス[1,2,5]チアジアゾール (ATz) の効率的な合成手法を確立した。また、ATz とクオオターチオフエンを組み合わせた ATz 系ポリマーを合成し、有機電子デバイスへと応用した。その結果、最適な可溶性側鎖を導入した <b>PATz4T-o6OD</b> は、不適切な薄膜構造を形成したにも関わらず、OPV 素子において最大で 5.7% の光電変換効率、OFET 素子においてホール移動度 <math>0.032 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math> を示した。</p> <p>次に、硫黄原子の位置の異なる 2 種類の新規 7 環性チエノアセンであるビスベンゾチエノベンゾチオフエン誘導体 (<b>R-BBTBDT</b>, <b>R-BBTBDT-2</b>) を合成した。OFET 素子へ応用したところ、硫黄原子を <i>anti</i> に導入した <b>R-BBTBDT-2</b> 誘導体が高い特性を示した。中でも、<b>BBTBDT-2</b> が最も高い特性を示し、最大でホール移動度 <math>1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math> を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、<b>BBTBDT-2</b> は規則的に配列した 2 次元ヘリングボーン構造を形成したため、最も高いデバイス特性を示した。</p> <p>最後に、[7]フェナセンの分子中心に硫黄原子を導入したジフェナントロ[1,2-<i>b</i>:2',1'-<i>d</i>]チオフエン (DPT) 誘導体を合成し、OFET 素子へと応用した。その結果、DPT 誘導体のしきい電圧は <math>-30 \text{ V}</math> 程度と、[7]フェナセンと同様であったにも関わらず、高い OFET 特性を示した。特に、デシル基を導入した <b>C10-DPT</b> は、最大移動度 <math>3.60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math> を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、<b>DPT</b> は 2 次元ヘリングボーン構造を形成し、大きなトランスファー積分を有しているため、効果的なキャリア輸送を実現できた。</p>			

## 論文審査結果の要旨

申請者は、高性能な有機半導体材料を開発するための分子設計指針を確立することを目的に、硫黄原子を組み込んだ拡張  $\pi$  電子系有機分子を設計し、新たな有機半導体を開発した。

まず、様々なアルキル基の組み合わせを有するフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) – イソインジゴ (IID) 系半導体ポリマーを合成した。分岐–分岐アルキル側鎖を有するポリマーは、薄膜中で有機薄膜太陽電池 (OPV) に有利な *face-on* 配向成分が多く混在したため、5.3% の光電変換効率を示した。一方で、直鎖–分岐アルキル側鎖を有するポリマーは、有機電界効果トランジスタ (OFET) に有利な *edge-on* 配向を形成したため、 $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のホール移動度を示した。続いて、新たなアクセプター骨格である、アントラ[1,2-*c*:5,6-*c'*]ビス[1,2,5]チアジアゾール (ATz) の効率的な合成手法を確立し、ATz とクオーターチオフェンを組み合わせたポリマーを合成した。その結果、不適切な薄膜構造を形成したにも関わらず、OPV 素子において最大で 5.7% の光電変換効率、OFET 素子においてホール移動度  $0.032 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。

次に、硫黄原子の位置の異なる 2 種類の新規 7 環性チエノアセンであるビスベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (R-BBTBDT, R-BBTBDT-2) を合成した。OFET 素子へ応用したところ、硫黄原子を *anti* に導入した有機分子がより高い特性を示した。中でも、無置換の誘導体が最も高い特性を示し、最大でホール移動度  $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、この分子は規則的に配列した 2 次元ヘリングボーン構造を形成したため、最も高いデバイス特性を示した。さらに、分子および HOMO の形状に着目して新たに開発した、ジフェナントロ[1,2-*b*:2',1'-*d*]チオフェン (DPT) 誘導体は、OFET 素子において最大ホール移動度  $3.60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い値を示した。

以上のように、申請者は、硫黄原子を組み込んだ様々な拡張  $\pi$  電子系有機分子を設計し、効率的な合成法を確立することに成功した。さらに、合成した化合物の物理化学特性や有機電子デバイス特性、薄膜構造や結晶構造を詳細に調査した。以上の研究成果により、今後新たな高性能 p 型半導体材料が開発され、有機機能性材料の研究領域においてさらなる発展が期待できる。したがって、本論文は、博士 (理学) の学位に相当するものと認める。