

# 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.	51428205
氏名 Name	西永 周平

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)

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

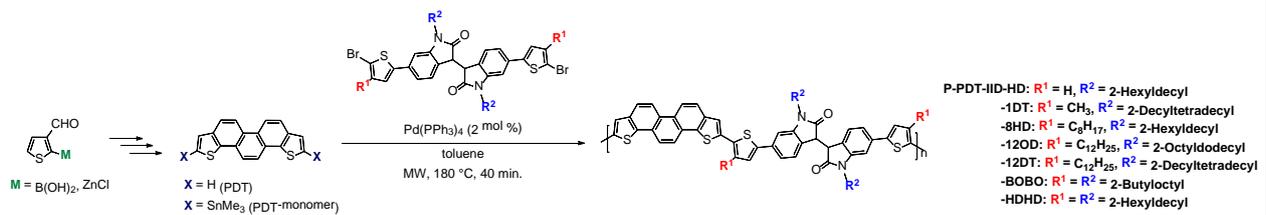
## 学位論文の要旨 Abstract of Thesis

有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) に代表される有機エレクトロニクスは、溶液プロセスや印刷技術を用いたデバイス作製により、低コスト化や大面積化が可能であるほか、高い柔軟性も併せ持つため、次世代のエレクトロニクスとして注目されている。高性能な有機半導体材料を開発するためには、硫黄 (S) や窒素 (N) 原子などのヘテロ原子を分子骨格中に組み込んだ、拡張  $\pi$  電子系化合物を基盤とする分子設計指針が有用である。さらに、導入する置換基の種類や組み合わせやヘテロ原子の導入位置の違いにより、固体状態における分子のパッキング構造や結晶性などは大きく異なることが知られている。そのため、これらの最適化により、OPV および OFET に有利なパッキング構造へと自在に制御することが、高性能な有機半導体材料を開発するためには重要である。

本博士論文では、高性能な有機半導体の新たな分子設計の指針を確立することを目的に、硫黄や窒素などのヘテロ原子を組み込んだ拡張  $\pi$  電子系化合物を新たに設計し、それらを基盤とする新たな有機半導体の合成をおこなった。また、置換基やヘテロ原子の導入位置の最適化により、固体状態におけるパッキング構造を制御することで、高性能な半導体材料の開発を目指すとともに、それらの分子構造と半導体特性の相関を解明した。

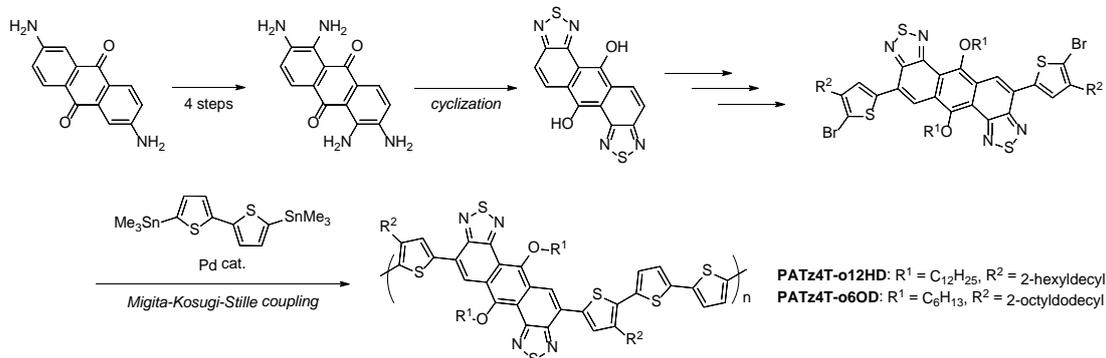
### 様々なアルキル側鎖を導入したフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン-イソインジゴ型半導体ポリマーの開発と有機エレクトロニクスへの応用

以前に当研究室で開発した新たな p 型半導体骨格である、フェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) とイソインジゴ (IID) を組み合わせた新規半導体ポリマー **P-PDT-IID-R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>** を設計および合成することに成功した。さらに、高い溶解性と強い分子間相互作用を両立させることを目的に、ポリマー主鎖に導入するアルキル側鎖の長さや組み合わせを最適化することで、有機半導体材料としての高性能化を目指した。その結果、最適な長さの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、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、薄膜中におけるポリマーの分子配向に違いが観測できた。分岐-分岐アルキル側鎖を有する **BOBO** は、薄膜中で OPV に有利な face-on 配向成分が多く混在したため、OPV 素子において最大で 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 **12OD** は、OFET に有利な edge-on 配向を形成したため、OFET 素子において最大ホール移動度  $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。



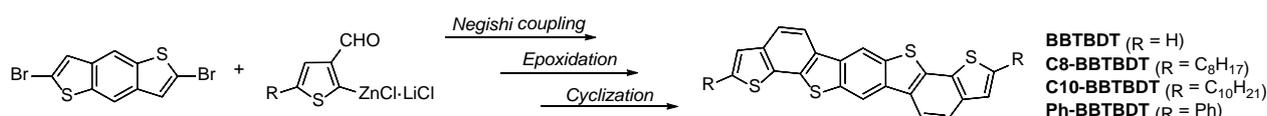
### アントラ[1,2-c:5,6-c']ビス[1,2,5]チアジアゾール系半導体ポリマーの開発と有機電子デバイスへの応用

高性能な高分子系半導体材料を開発するためには、優れた分子骨格を新たに開発することが重要である。中でも、高い電子受容能を有するアクセプター骨格は、報告例が極めて少ないため、これらの開発が特に必要とされている。そこで本研究では、アントラセンに二つのチアジアゾール環を縮環した新規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) を設計し、効率的な合成手法を確立することに成功した。また、ATz とクォーターチオフェンを組み合わせた 2 種類の ATz 系ポリマーを合成し、有機電子デバイスへ応用した。その結果、最適な長さの可溶性側鎖を導入した **PATz4T-o6OD** が、OPV 素子において最大で 5.7% の光電変換効率、また OFET 素子において最大ホール移動度  $0.032 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を達成した。GIWAXS 測定により詳細な薄膜構造解析をおこなったところ、**PATz4T-o6OD** は結晶性が低く、アモルファス様の構造を形成していた。しかしながら、この不適切な薄膜構造を形成したにも関わらず、良好なデバイス特性を示したことから、ATz は有用なアクセプター骨格であると考えており、分子修飾によりさらなるデバイス特性の向上が期待できる。



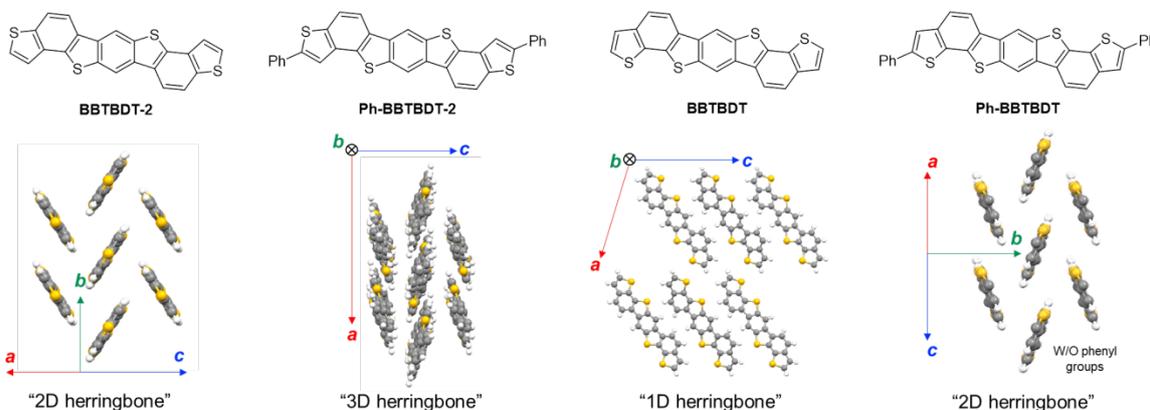
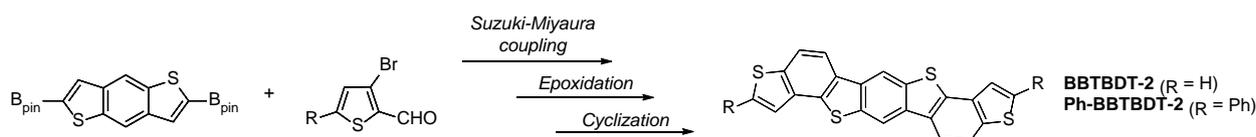
### ビス[1]ベンゾチエノ[6,7-d:6',7'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (BBTBDT) 誘導体の合成および有機電界効果トランジスタへの応用

低分子系の有機化合物においては、チオフェン環を含む拡張  $\pi$  電子系化合物が高性能 OFET 材料として期待できる。これは、 $\pi$  電子系の拡張による分子間相互作用の増大のみならず、原子半径の大きな硫黄原子の導入により、隣接分子間で S-S や S- $\pi$  相互作用が生じるため、密に充填した構造を形成し、効果的なキャリア輸送が可能となるためである。本研究では、新規 7 環性チエノアセン分子であるビス[1]ベンゾチエノ[6,7-d:6',7'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン誘導体 (**R-BBTBDT**) を合成し、それらの結晶構造および OFET 特性を調査した。その結果、フェニル基を導入した **Ph-BBTBDT** を用いて作製したデバイスが、最も高いホール移動度  $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。さらに、OFET 素子のしきい電圧は  $-9 \text{ V}$  であり、低電圧でのデバイス駆動を達成した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、**Ph-BBTBDT** は OFET に有利な二次元ヘリングボーン構造を形成していた。しかしながら、HOMO の軌道同士の重なり積分は約  $10 \text{ meV}$  と小さく、HOMO の相互作用が弱いことが分かった。これは、節が多く、 $\pi$  平面に対して HOMO の係数が大きく存在してないといった、不適切な HOMO の形状が大きな要因だと考えている。



### 硫黄原子の位置の異なるビス[1]ベンゾチエノ[5,4-d:5',4'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (BBTBDT-2) 誘導体の合成とその結晶構造および OFET 特性の調査

有機分子の HOMO の形状や薄膜中におけるパッキング構造を変化させるための手法として、分子骨格中の硫黄原子の位置を変化させることが知られている。そこで、**BBTBDT** の末端チオフェン環の硫黄原子の位置が異なるビス[1]ベンゾチエノ[5,4-d:5',4'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (**BBTBDT-2**) およびそのフェニル誘導体 (**Ph-BBTBDT-2**) を合成した。理論計算により分子軌道を見積もったところ、**BBTBDT-2** 誘導体は、**BBTBDT** 誘導体と比較して、HOMO が  $\pi$  平面に対して大きく張り出していることがわかった。続いて、OFET 特性を調査したところ、**BBTBDT-2** 誘導体はいずれも **BBTBDT** 誘導体よりも高い特性を示した。中でも、**BBTBDT-2** が最も高い特性を示し、多結晶薄膜において  $0.43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、単結晶デバイスにおいて  $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のホール移動度を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、**BBTBDT-2** は二次元的なヘリングボーン構造を形成していたのに対して、フェニル基を導入した **Ph-BBTBDT-2** は、*b* 軸方向にずれたパッキング構造を形成していた。そのため、**BBTBDT-2** はより規則的なパッキング構造を形成したため、最も高い特性を示した。



### ジグザグ型ジフェナントロ[1,2-b:2',1'-d]チオフェン (DPT) 誘導体の合成と OFET 素子への応用

第 5, 6 章の研究成果から確立した分子設計指針を応用し、[7]フェナセンの分子中心に硫黄原子を組み込んだジフェナントロ[1,2-b:2',1'-d]チオフェン (**DPT**) およびそのアルキル誘導体 (**C10-DPT**) を合成し、OFET 素子へと応用した。その結果、**DPT** 誘導体を用いて作製したデバイスは、[7]フェナセンと同様のしきい電圧を示したのに対して、ホール移動度に差が見られた。**DPT** は、最大ホール移動度  $0.73 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と、[7]フェナセン ( $0.58 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) よりも高い特性を示した。さらに、デシル基を導入した **C10-DPT** は、最大ホール移動度  $3.60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高い OFET 特性を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、**DPT** は 2 次元ヘリングボーン構造を形成し、いずれの方向においても大きな HOMO の軌道同士の重なり積分を有していることがわかった。そのため、効果的なキャリア輸送が可能となり、高いホール移動度を示したと考えている。

