

氏 名	吉 震飛		
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	6 3 9 5	号
学位授与の日付	2 0 2 1 年 3 月 2 5 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	Synthesis and Semiconducting Properties of Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (含硫黄多環芳香族炭化水素の合成と半導体特性)		
論文審査委員	教授 西原 康師	教授 門田 功	教授 久保園 芳博
学位論文内容の要旨			
<p>The development of organic field-effect transistors for application in organic electronic devices is of great interest due to their ease of design and solution processability in thin film and device fabrication. This doctoral Thesis focuses on the investigation of regioisomeric effects on the intrinsic electronic and charge transport properties as well as engineering side-chain effects on their physicochemical properties.</p> <p>① <b>Synthesis and Physicochemical Properties of 2,7-Disubstituted Phenanthro[2,1-<i>b</i>:7,8-<i>b'</i>]dithiophenes</b></p> <p>The design, synthesis, and physicochemical properties of an array of phenanthro[2,1-<i>b</i>:7,8-<i>b'</i>]dithiophene (PDT-2) derivatives were investigated by introducing five different alkyl (<math>C_nH_{2n+1}</math>; <math>n = 8, 10, 12, 13</math>, and <math>14</math>) or two different decylthienyl groups into the 2,7-positions of the PDT-2 core. Systematic studies have shown that the alkyl length and the type of side chain have a great effect on their physicochemical properties.</p> <p>② <b>Effect of Positional Isomerism of Picenodithiophene Derivatives on Semiconducting Properties</b></p> <p>The design, synthesis, physicochemical and FET properties of piceno[3,2-<i>b</i>:10,11-<i>b'</i>]dithiophene (PiDT-3), a positional isomer of piceno[4,3-<i>b</i>:9,10-<i>b'</i>]dithiophene (PiDT-1) were investigated. OFET devices based on PiDT-3 on chlorosilane-treated substrates showed a low mobility of <math>10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math>. When the SAM was changed from chlorosilanes to FOTS, the mobility of PiDT-3 reached <math>1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}</math>. However, the hole mobility of PiDT-3 was found to be lower than that of PiDT-1, even though the surface was modified with different types of SAMs.</p> <p>③ <b>Synthesis and Physicochemical Properties of Picenodithiophene Isomers: Investigation of the Effects of the Position of the Sulfur Atom</b></p> <p>The synthesis and physicochemical properties of two isomers with different sulfur atom positions, namely, piceno[3,4-<i>b</i>:10,9-<i>b'</i>]dithiophene (PiDT-2) and piceno[2,3-<i>b</i>:11,10-<i>b'</i>]dithiophene (PiDT-4), were investigated. The UV-vis absorption spectrum of PiDT-2 showed a clear blue-shifted behavior compared to that of PiDT-1, while the positional isomers of the sulfur atom, PiDT-3 and PiDT-4, exhibited maximum absorption at almost the same wavelength. These results highlight that the difference in the position of the sulfur atom in the PiDT core has an important influence.</p>			

## 論文審査結果の要旨

申請者は、本学位論文において高性能な有機半導体材料を開発するために、含硫黄縮合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。

まず、フェナントロ[2,1-*b*:7,8-*b'*]ジチオフエン (PDT-2) の 2,7 位にアルキル基を導入した 5 種類、またはデシルチエニル基を有する 2 種類の誘導体の設計、合成、および物理化学的性質について調査した。系統的な検討により、アルキル長と側鎖の種類が物理化学的性質に大きな影響を与えることが明らかになった。本研究により、アルキル基やデシルチエニル基で修飾することは、対象分子の物理化学的性質を変化させる効率的な方法であり、高性能有機半導体の開発につながる可能性があることが明らかになった。

また、ピセノ[4,3-*b*:9,10-*b'*]ジチオフエン (PiDT-1) の位置異性体であるピセノ[3,2-*b*:10,11-*b'*]ジチオフエン (PiDT-3) の合成、物理化学的、FET 特性について調査した。その結果、クロロシラン処理した基板上的 PiDT-3 を用いた OFET デバイスは、SAM として FOTS を用いた時、PiDT-3 の移動度は  $1.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達した。しかし、PiDT-3 の正孔移動度は、PiDT-1 よりも低いことがわかった。これは、PiDT-3 の分子性双極子モーメントが増加したことにより、薄膜の形態や分子パッキングが変化したためと考えられる。

さらに、硫黄原子の位置が異なる PiDT 誘導体の 2 つの異性体、ピセノ[3,4-*b*:10,9-*b'*]ジチオフエン (PiDT-2) とピセノ[2,3-*b*:11,10-*b'*]ジチオフエン (PiDT-4) の合成と物理化学的性質について研究した結果、PiDT コアの硫黄原子の位置の違いが重要な影響を与えていることを示した。

以上のように、申請者は、含硫黄縮合多環芳香族化合物の効率的な合成法を確立し、種々の高性能有機半導体材料の開発に成功した。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た。これらの成果により、新規な有機半導体材料が開発され、有機機能性材料分野への波及効果が期待できる。

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。