

京都大学	博士 (工学)	氏名	中村 智也
論文題目	Molecular Orientation Control of Organic Semiconducting Materials for Thin Film Electronics (薄膜エレクトロニクスのための有機半導体材料の分子配向制御)		
<p>本論文は、分子構造の平面性と次元性に着目し薄膜中での有機半導体の分子配向制御に取り組んだ成果についてまとめたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、有機エレクトロニクスに用いられる有機半導体薄膜に求められる物性について、電荷輸送特性を中心に述べた。また、求められる電荷輸送の向きがデバイス構造に応じて異なることを述べ、デバイスの性能向上のためには薄膜中での分子の並び方、すなわち分子配向の制御が重要であることを示した。また、有機電界トランジスタ、有機薄膜太陽電池、有機 EL の材料における分子配向を制御するための取り組みについて、具体例を挙げながら示した。最後に、分子配向制御、特に分子平面が基板に対して水平となる”face-on”型の配向を実現するための本研究における分子設計の指針を示すとともに、本研究の概要を示した。</p> <p>第 1 章では、高い平面性をもつドナー・アクセプター型ポリマーを指向した電子受容性骨格として、ベンゾチアゾール (BT) 骨格に注目した。この BT 骨格に対してチアゾールまたはイミダゾールを縮環した電子受容性骨格を開発し、アゾールの縮環が電子構造に与える影響を検討した。チアゾールの縮環により BT 骨格の電子受容性をさらに向上させることができ、イミダゾールの縮環により電子受容性を保ったまま高い電子供与性をもつ骨格となることを明らかにした。また、チアゾール縮環 BT 骨格について、メチルチオ基 (SMe) をメチルスルフィニル基 (SOMe)、メチルスルフォニル基 (SO<sub>2</sub>Me) へと変えることで電子構造制御が可能であることを見出した。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で開発したチアゾール縮環 BT 骨格を用いたドナー・アクセプター型ポリマーの開発に取り組んだ。アルキルチオ基またはアルキルスルフォニル基を導入した本骨格をアクセプター、ベンゾジチオフェン骨格をドナーとして用い、分子内 S···N 相互作用により高い平面性をもつ 2 種類のドナー・アクセプター型ポリマーを開発した。これら 2 種類のポリマーでは、チアゾール縮環 BT 骨格の高い電子受容性により、通常の BT 骨格を用いた参照化合物と比較して、低い HOMO エネルギー準位を保ったままバンドギャップを効果的に低下させることができた。これらのポリマーを p 型材料として用い、n 型のフラーレン誘導体と組み合わせた有機薄膜太陽電池を作製し、その素子特性を評価した。その結果、ポリマーの小さなバンドギャップに対して高い開放電圧を得ることができ、また 950 nm におよぶ近赤外光を光電変換できることが明らかになった。</p> <p>第 3 章では、アズレンに対して酸素架橋トリアリールアミン骨格を 4 つ導入した 2 次元シート型化合物に着目し、骨格に導入するアルキル基の長さが薄膜の物性に与える影響を系統的に検討した。導入するアルキル基をオクチル基から、より短いブチル基やメチル基に変えることで、薄膜の熱安定性が劇的に向上することを見出した。さらに、これらの化合物を正孔輸送材料として用いたペロブスカイト太陽電池を作製し、その素子特性を評価した結果、短いアルキル基を用いることが光電変換効率の向上にもつながることを明らかにした。さらに、X 線回折や IR 吸収を用いた配向解析の結果、すべての誘導体について薄膜は非晶質であり、分子はランダムに配向していることが明らかになった。DFT 計算の結果から、これらの化合物においてエネルギー差の小さな複数の配座異性体が存在することが示唆され、これによって結晶化が妨げられて非</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	中村 智也
<p>晶質の膜が形成されたと考えられる。</p> <p>第 4 章では、分子間の水素結合ネットワークの形成による分子配向制御に取り組んだ。高い可視光透過性をもつ電子輸送材料として、イミド基上に水素原子をもつナフタレンジイミド (NDI) に着目し、分子間 N-H...O 水素結合ネットワークの形成によって face-on 配向が実現できるのではないかと考えた。水素置換体は溶解度が非常に低いため、加熱によって水素置換体へと変換できる tert-ブトキシカルボニル (Boc) 基を導入した分子を前駆体化合物として設計した。前駆体のスピコート膜を加熱し水素置換体の膜へと変換する過程について、X 線回折や IR 吸収を用いた分子配向解析を行った。その結果、前駆体は分子平面が基板に対して垂直方向の edge-on 配向であるにもかかわらず、Boc 基が脱離すると分子間水素結合の形成を通じて薄膜中で分子が再配列し、基板に対して水平方向の face-on 配向へと変化することを明らかにした。マイクロ波を用いたキャリア移動度の測定により、水素置換体の薄膜は異方的な電荷輸送特性を示し、基板に対して垂直方向の電荷移動度が水平方向の値よりも 3 倍程度大きいことが明らかになった。また、この化合物がペロブスカイト太陽電池の電子輸送材料として機能することを実証した。さらに、1) NDI の近紫外領域の吸収 (~400 nm) が太陽電池の光電変換効率を制限している、2) 前駆体の高い結晶性が薄膜の粗さを生み出す一因となっていることを明らかにし、解決すべき課題として捉えている。</p> <p>第 5 章では、第 4 章で得られた知見をもとに、近紫外領域にも透明性を示す電子輸送材料の開発に取り組んだ。トリアジンに対してフタルイミドを 3 つ導入した Y 字型分子、および 2 つ導入した V 字型分子を設計・合成した。分子内の水素結合により固体状態での平面性を保つと同時に、メタ位での連結形式により吸収の長波長化を防ぎ、吸収端が 340 nm 程度と近紫外光も透過する薄膜を得ることに成功した。また、単結合まわりのフタルイミドの回転による複数の配座異性体が存在することで結晶化が抑制され、均一性の高い薄膜が得られることを明らかにした。イミド基上に Boc 基を導入した分子を前駆体化合物として用い、そのスピコート膜を加熱することで水素置換体の膜へと変換させた。この過程について、X 線回折や IR 吸収を用いた分子配向解析を行った結果、Y 字型分子では face-on 配向への変化が観測された。一方、V 字型分子では配向変化が起こらなかったことから、2 次元シート状の水素結合ネットワークの形成が分子を face-on に配向させる推進力であることを見出した。さらに、face-on 配向の Y 字型分子は edge-on 配向の V 字型分子よりも 1 桁程度高い電子移動度を示すことを明らかにした。</p> <p>以上のように、本研究では、分子構造の平面性と次元性に着目した独自の分子設計に基づき、薄膜中での有機半導体分子の配向制御に取り組んだ。また、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト太陽電池など、実際の有機エレクトロニクス素子への応用も行った。本研究で得られた成果は、今後の有機半導体材料の開発研究に重要な知見を提供するものである。</p>			

本論文は、分子構造の平面性と次元性に着目し薄膜中での有機半導体の分子配向制御に取り組んだものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ベンゾチアジアゾール骨格に対してチアゾールまたはイミダゾールを縮環した電子受容性骨格を開発した。チアゾールの縮環により電子受容性をさらに向上させることができ、イミダゾールの縮環により電子受容性を保ったまま高い電子供与性をもつ骨格となることが明らかになった。
2. チアゾール縮環ベンゾチアジアゾール骨格をベンゾジチオフェン骨格と組み合わせ、分子内相互作用により高い平面性をもつドナー・アクセプター型ポリマーを開発した。LUMO エネルギー準位を低下させることで、近赤外光でも発電する有機薄膜太陽電池を実現した。
3. アズレンに対して酸素架橋トリアリールアミン骨格を4つ導入した、2次元シート型化合物に着目し、骨格に導入するアルキル基の長さが薄膜の物性に与える影響を系統的に検討した。いずれの化合物も薄膜中でランダム配向を示し、アルキル基を短くすると薄膜の熱安定性とペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料としての性能が向上することが明らかになった。
4. ナフタレンジイミドに着目し、分子間水素結合の形成による分子配向制御に取り組んだ。tert-ブトキシカルボニル (Boc) 基を導入した前駆体の膜を加熱して水素置換体の膜へと変換する過程で、分子の配向が薄膜中で edge-on から face-on へと変化することが明らかになった。本薄膜はペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として機能することが示された。
5. トリアジンに対してフタルイミドを3つ導入した、Y字型の分子を設計した。Boc 保護体を前駆体として用いたアプローチにより、非晶質性をもちながら face-on に分子が配向した薄膜が得られた。また、フタルイミドを2つ導入した V字型分子との比較により、2次元シート状の水素結合ネットワークの形成が分子を face-on に配向させるドライビングフォースであることが見出された。

分子構造の平面性と次元性に着目した独自の分子設計に基づき、薄膜中での有機半導体の分子配向制御に取り組んだ本論文は、今後の有機半導体材料の開発研究に重要な知見を提供するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。