

学位論文の要約

題目 Studies on Hydrogen-Bonding Organic Thin-Film Transistor Using
Thermal Precursor Approach
(熱前駆体法を用いた水素結合性有機薄膜トランジスタの研究)

氏名 上野 創

第一章 序論

有機半導体は、 π 共役分子の分子集合体で構成されており、軽量であること、また溶液塗布による薄膜化が可能であることから、フレキシブル電子デバイスへの応用が注目されている。特に、有機半導体の高性能化のためには、電荷輸送に適したパッキング構造の構築と分子配向の制御が重要である。近年では、溶液塗布法を用いて低コストかつ大面積の結晶性薄膜を作製する技術が発展し、有機薄膜トランジスタ (OTFT) の性能は飛躍的に向上しつつある。これまでに報告されているほとんどの有機半導体薄膜は、主に π 共役骨格間およびアルキル鎖間でのファンデルワールス力を主要な駆動力として形成されている。一方で、超分子化学の分野で頻繁に利用される、指向性に優れたアミド基間水素結合は、構造制御において効果的であるにも関わらず、OTFT 研究への適応例は限定的である。その要因は主に 2 つ考えられる。一つ目は、水素結合によって形成される超分子ポリマーが、電荷輸送に適さない 1 次元パッキング構造であることが多く、さらに、その表面が絶縁体である長鎖アルキル鎖で覆われているため、超分子ポリマー間での電荷輸送が乏しいことである。二つ目は、 π 共役骨格にアミド基を導入した場合、溶解性が著しく低下するため、高濃度の均一溶液が調整困難となり、溶液塗布法を用いた OTFT の作製が不可能となることである。

そこで、本論文では、溶液塗布法を用いて水素結合ネットワークをもつ種々のテトラベンゾポルフィリン (BP) 半導体薄膜の構築を目指し、薄膜構造の解明と OTFT への応用を目的とした。溶液塗布法へ展開するための戦略として、可溶性の熱前駆体であるビスクロポルフィリン (CP) 誘導体を用い、その CP 薄膜を作製後に加熱することで BP 薄膜へ変換させる「熱前駆体法」を利用した。本論文の成果概要は以下のとおりである。

第二章 熱前駆体法を利用した水素結合性有機薄膜トランジスタの開発

第二章では、BP のメソ位に、フェニル基を介してアミド基とドデシル基を導入した **C12BP_A** 薄膜を熱前駆体法で作製し、薄膜の構造解析及び、OTFT 特性の評価を行った。ま

た、水素結合部位を持たない参照分子として、エーテル部位を導入した **C12BP_E** 薄膜も作製し、**C12BP_A** 薄膜と比較した。溶液塗布により前駆体の **C12CP_A** 薄膜を作製し、加熱前後の吸収スペクトルを追跡することで、**C12BP_A** 薄膜へ熱変換されたことが確認された。偏光顕微鏡観察より、多結晶性の **C12BP_A** 薄膜が形成されていることが分かった。薄膜 X 線構造解析、および赤外吸収領域における多角入射分解分光法 (IR-pMAIRS) により、**C12BP_A** は基板に対して edge-on 配向し、それらが水素結合ネットワークを形成していることが明らかとなった。単結晶 X 線構造解析より、**C12BP_A** は水素結合によってねじれて積層した「ツイスト構造」を取り、2 次元パッキング構造を形成していることが明らかとなった。OTFT 特性を評価したところ、アモルファスシリコンに匹敵する正孔移動度 ($\mu_{\text{ave}} = 0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{max}} = 0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) が得られた。さらに、250 °C での熱アニール後の正孔移動度を評価すると、**C12BP_E** 薄膜では著しく低下するのに対して、**C12BP_A** 薄膜では維持されることが確認され、水素結合ネットワークが OTFT の熱耐久性を向上させることを明らかにした。

第三章 アミド基位置の異なる BP 誘導体群の有機薄膜トランジスタ特性の評価

第三章では、BP 分子構造におけるアミド基位置が OTFT 特性に及ぼす効果を検証した。第二章で示した **C12BP_A** に対し、アミド基の結合方向を逆にした位置異性体の **C12BP_{Ar}**、およびフェニル基からチエニル基に置き換えた **C12BP_{TA}** を設計し、それぞれに対応する CP 誘導体を用いる熱前駆体法により BP 薄膜を作製した。薄膜 XRD 測定より、**C12BP_{Ar}** は、**C12BP_A** と類似のパッキング構造を形成していることが分かり、**C12BP_A** 薄膜と同程度の正孔移動度 ($\mu_{\text{ave.}} = 0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{max}} = 0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示した。一方で **C12BP_{TA}** 薄膜は、アモルファスに近い低結晶性であり、比較的低い値 ($\mu_{\text{ave}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_{\text{max}} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示した。また、BP 薄膜を厚くすると膜質が改良され、いずれの OTFT でも正孔移動度が向上した。さらに、250 °C での加熱後、**C12BP_{Ar}** 薄膜は膜質の軽微な変化により正孔移動度がわずかに減少したのに対して、**C12BP_{TA}** 薄膜では約 3 倍向上した。この顕著な熱アニール効果は、**C12BP_{TA}** 薄膜の低い結晶性に由来しており、分子または超分子レベルでの構造変化が生じることで、薄膜の内部欠陥が減少し正孔移動度の向上を誘起したと考えられる。

第四章 本論文の総括

第四章では、本博士論文で得られた研究成果の総括についてまとめ、その成果を踏まえた今後の展望について論じた。本研究で確立した「熱前駆体法」をさらに発展させることで、超分子化学的に構造制御された難溶性有機半導体デバイス研究の進展に貢献することが期待される。