

氏 名	みや た やす お 宮 田 康 生
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2668 号
学位授与の日付	平成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Synthesis and Properties of π - Conjugated Systems Directed to Organic Field-Effect Transistor (有機電界効果トランジスターを指向した π 共役システムの合成と物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 松 紘 一 教 授 小 澤 文 幸 教 授 大 江 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

導電性高分子の発見を契機として、導電性分子ワイヤー、有機 EL、有機電界効果トランジスター (OFET) などの分子エレクトロニクスへの応用を目的として、様々な π 共役系化合物の研究が近年活発に行われている。このように有機化合物が 応用可能な機能や特異な物性を発現する上で、 π 共役電子系は最も重要な役割を果たしている。本論文は、環状の平面 π 共役系ならびにヘテロ五員環オリゴマーからなる π 共役系分子に種々の元素を導入することにより、その構造と電子的性質を制御し、特に OFET への応用面について検討したもので、序論および 6 章から構成されている。

序論では、研究の背景とその目的、および本論文の概要が述べられている。

第 1 章では、電子求引性の p-ベンゾキノンまたは電子供与性の p-メトキシベンゼン、さらにその両者が共に縮環したデヒドロ[18]アヌレンを新たに合成し、これら異なる性質の π 電子系の縮環数に応じたアヌレン π 共役系の電子的性質について系統的に検討している。すなわち、縮環した π 電子系によりフロンティア軌道のエネルギー準位およびアヌレン環の芳香族性を制御し、また電子求引基と電子供与基の両者を含むアヌレンでは push-pull 型電子効果により、特徴的な分子内電荷移動が現れることを見出している。

第 2 章では、テトラフルオロベンゼンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンを合成し、フッ素置換基のもたらすアヌレン環の最低空軌道のエネルギー準位の変化および固相中での反応性の低下について明らかにしている。また対応するベンゼン縮環体を混合して結晶化させると、フェニル-パーフルオロフェニル相互作用により、face-to-face 型に π スタックしたカラム状の積層構造をとることを、X 線結晶構造解析によって明らかにしている。

第 3 章では、第 2 章で合成したパーフルオロベンゼンの縮環したデヒドロ[12]アヌレンを酸化することにより、これをフッ素化されたフルオレナセンジオンへと変換し、その性質について詳細に検討している。電気化学的測定の結果、高い n 型 FET 特性を示すフラレーンやパーフルオロペンタセンよりも低い電位で、可逆的な電子還元を受けること、また結晶中では分子が強く π スタックし、さらにそれぞれのカラム間においても密なパッキングを示すことを見出している。真空蒸着法を用いて薄膜を作成して、その薄膜の形態を AFM 測定により検討し、この薄膜が n-型の FET 特性を示すことを明らかにしている。

第 4 章では、チオフェンとフランが α 位で交互に結合した、五員環数 2-6 の一連のオリゴマー、すなわちオリゴ(チエニルフラン)類を合成し、その電子的性質を対応するオリゴチオフェンおよびオリゴフランと比較検討している。その結果、このオリゴマーの最高被占有軌道準位はオリゴチオフェンよりも高くオリゴフランとはほぼ同等であること、フロンティア軌道間のエネルギーギャップはオリゴフランより小さくオリゴチオフェンと同程度であることなどを明らかとし、また X 線結晶構造解析の結果から、オリゴチオフェンよりも密なパッキング構造をもつことを見出している。さらに溶解性は、例えば六量体と比較すると、オリゴチオフェンがジクロロメタン中で 0.05mg/mL 以下であるのに対して、オリゴ(チエニルフラン)では 20mg/mL と大きく向上することを明らかとしている。

第5章では、両末端にチオフェン環を有する5および7個のヘテロ環からなるオリゴ（チエニルフラン）およびそれらの α 、 α' -位にエチル基またはヘキシル基をもつオリゴマーを合成し、電子的および構造的性質を明らかにしている。さらに真空蒸着法およびスピンコート法によりこれらのオリゴマーの薄膜を作成し、これらの大部分がFETとしての特性を示すことを明らかとしている。さらに薄膜のAFMおよびXRD測定を行い、オリゴマーの分子構造と薄膜形態およびFET特性との相関関係を詳細に検討している。

第6章では、金電極と有機層の間のキャリア輸送性について、第5章で合成した一連のオリゴ（チエニルフラン）を用いて、末端アルキル基の有無および長さへの依存性を検討している。Transfer Line法（TLM）を用いて電極と有機層の寄生抵抗を見積もることによって、有機層が本来有しているFET特性を検討している。その結果、寄生抵抗はアルキル鎖長には依存せず、FET移動度は一様にTLMを用いない場合の1.3から2倍程度上昇することを明らかにしている。また、オクタデシルトリクロロシランの単分子膜でコーティングした絶縁層を用いるとFET特性が上昇することを見出している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環状の平面 π 共役系ならびにヘテロ五員環オリゴマーからなる π 共役系分子に種々の元素を導入して、その結晶構造と電子的性質についてX線結晶構造解析、核磁気共鳴および電子スペクトル、電気化学、理論計算などを用いて詳細に検討し、さらに有機電界効果トランジスター（OFET）への応用面について調べた結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 電子求引性の *p*-ベンゾキノンまたは電子供与性の *p*-メトキシベンゼン、さらにその両者が共に縮環したデヒドロ[18]アヌレンを新たに合成し、これら異なる性質の π 系の縮環数に応じたアヌレン π 共役系の電子的性質について系統的に検討し、 π 電子系の芳香族性に及ぼす影響について明らかにした。

2. テトラフルオロベンゼンが縮環したデヒドロ[12]および[18]アヌレンを新たに合成し、フッ素置換基による π 共役系の最低空軌道の低下などの電子的影響について明らかにした。また、対応する無置換ベンゼン縮環体を共存させると、フェニル-パーフルオロフェニル相互作用により、これらの分子が特徴的に π スタックした結晶配列をとることをX線結晶構造解析により明らかにした。

3. パーフルオロベンゼンの縮環したデヒドロ[12]アヌレンを、酸化によりフッ素化されたフルオレナセンジオンへと変換し、その平面 π 電子構造および電子的性質について明らかにした。これを用いて真空蒸着法により作成したFETデバイスについて特性の測定を行い、*n*型FETとして作用することを見出した。

4. チオフェンとフランが α 位で交互に結合した、五員環数2～7の一連のオリゴマーを合成し、その構造ならびに電子的性質に及ぼす末端 α 位のアルキル基の有無と種類について系統的な検討を行った。真空蒸着法およびスピンコート法により作成したFETデバイスの特性測定を行い、オリゴチオフェンよりも加工性に優れているものの、それよりやや低いFET特性を示すことを明らかにした。

以上要するに、本論文は、デヒドロアヌレン類およびヘテロ五員環オリゴマーについて、結晶構造および電子的性質の制御に基づくOFETとしての応用面を明らかにするとともに、今後の機能性材料の設計指針となるいくつかの新しい知見を含むもので、学術上、実際に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18年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。