

京都大学	博士（工学）	氏名	筒井 祐介
論文題目	Development of Contactless Conductivity Measurement System with Microwave Probe and Its Applications for Organic Semiconductors (マイクロ波を用いた非接触伝導度測定法の開発と有機半導体への応用)		
（論文内容の要旨） 本論文は、マイクロ波領域の電磁波を用いてさまざまな有機半導体の電子伝導特性を評価可能な非接触伝導度測定法を開発しつつ、有機材料中に存在する電荷キャリアの本質的な輸送特性を抽出し得る研究の結果をまとめたもので、全 4 章で構成されている。 序論として、有機半導体とその電気特性評価法の現在に至る発展とマイクロ波を基盤とした測定手法の背景を論じている。これまで有機半導体中の電荷輸送特性の本質を捉えるためには単結晶を基盤とした測定が不可欠であった。しかし、通常の有機薄膜は多結晶体からなるため、これを単結晶化ののち素子形成して測定する手法が発展してきた。これに対して、粒界に代表されるような物理的欠陥が存在する場合も、その影響を受けにくいマイクロ波伝導度測定法は、単結晶を組まない物質群への適用性、単結晶の作成プロセスを省略できるなどの利点を有している。この利点について、マイクロ波伝導度測定法の詳細な原理と共に定量的に論じている。 第 1 章では、マイクロ波を用いた電気伝導度測定手法の開発過程について記述している。このマイクロ波測定法は大別して透過法、反射法、共振器法が存在するが、極微量の物質を精確に評価するという目的のためには、共振器法が最も感度が高い。本章ではこの共振器の電場解析から、評価装置の設計指針について記述している。 第 2 章では、異方的外部圧力に対する伝導度変調を評価し得るマイクロ波測定法を開発し、代表的な分子性半導体である DNTT と C8-BTBT について評価を行っている。両者ともに外部圧力と光伝導度に正の相関がみられている。圧力下 X 線回折測定により実験的に得られた格子定数から第一原理計算を行い、緩和時間の増大が電気伝導性の向上に寄与することを指摘している。 第 3 章では化学ドーピングによる伝導度変調に対する複合電磁波分光法を設計し、ヨウ素ドーピング下の P3HT 中の電荷キャリアのスピン状態ならびにそれぞれのキャリアの移動度を計測している。ドーピングの進行に伴い電荷輸送に寄与する主要なキャリア種が polaron から polaron pair に移行し、最終的に後者によって伝導度が 80-100 S cm⁻¹ まで増加し得ること、さらにそれぞれのキャリア種の電荷移動度を前者が 2 x 10⁻³、後者が 0.6 cm² V⁻¹ s⁻¹ と分離定量できることを指摘している。 第 4 章では Covalent Organic Framework (COF) に対してマイクロ波伝導度測定法を適用し、新規に合成された C-AntPy と N-AntPy は π 共役系の発達した pyrene と anthracene を共通の基本骨格とした異性体であるにもかかわらずドーパントに対する応答性が大きく異なることが示されている。難溶性であることが多い COF は、一般に測定に足る薄膜の作成や単結晶化が極めて困難であるため、その電気特性や光学特性の直接評価例は限定される。ここでは反応系中での直接薄膜化に成功し、続いてマイクロ波伝導度測定法の適用によりその構造特異的な電気特性についても本章で論じている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	筒井 祐介
（論文審査の結果の要旨） 本論文は、マイクロ波を用いてさまざまな有機半導体の電子伝導特性を評価可能な非接触伝導度測定法を開発しつつ、有機材料中に存在する電荷キャリアの本質的な輸送特性を抽出し得る研究の結果をまとめたものであり、これにより得られた主要な成果は次のとおりである。 1. 無機半導体と比べて分子間が弱い van der Waals 力で結合している有機半導体は、外部圧力に対して分子間隙が大きく変調するため、その高圧下での電気伝導性に興味を持たれる。有機半導体の電気伝導度の圧力依存性は、これまで単結晶を作成できる化合物については評価が可能であったものの、大きな単結晶が得られない、あるいは本来結晶格子を組まないような化合物については電気伝導性の圧力応答が詳細に評価できなかった。本論文では、マイクロ波を用いた誘電損失分光法に基づき、このような制限を材料に課さず、広範に応用可能な高圧下伝導度測定法の開発過程が示されている。 2. この測定法を用いて代表的な有機半導体である DNTT と C8-BTBT を評価し、どちらも圧力下においてその光伝導度が前者で約 1.2 倍、後者で約 2.1 倍まで単調増加することが示されている。また、高圧下 X 線構造解析と第一原理計算を組み合わせ、その増加は有効質量の減少ではなく緩和時間の増大に起因することが示されている。 3. 従来短パルスレーザー、電子線照射あるいは電界による電荷注入と組み合わせた過渡マイクロ波分光法が存在していたが、これらの手法と比較して、数桁の高密度で電荷の注入が可能な化学ドーピングを基盤としたマイクロ波分光測定法が開発された。特にスピン共鳴・可視赤外分光法と複合した測定を行うことで、電荷のキャリア種のみでなく、そのスピン状態も同時に測定できる手法であることが特徴的である。 4. この手法を用いて、ヨウ素ドーピングにより Poly-(3-hexylthiophene)(P3HT)中のキャリア種のスピン状態、電荷輸送特性の変化を多角的に評価し、そのキャリア種がスピン緩和時間の短縮を伴いながら常磁性の polaron から反強磁性の polaron pair へと転移すること、ならびにそれぞれの移動度を前者が 2×10^{-3}、後者が $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と分離して定量することに成功している。 5. Conjugated Organic Framework(COF)はその多孔性から、水素生成あるいは空間制限された有機合成などの特殊な反応場や、分子を制限された空間に閉じ込める足場として、あるいは高感度センシングやガス吸着など様々な分野で注目されている。本論文では 2 種類の新規 COF 化合物(N-AntPy と C-AntPy)のヨウ素ドーピングに対する応答性が評価されている。特にこれらは π 共役の発達した pyrene, anthracene を基本骨格として同時に含んでいるにもかかわらず、リンカー構造が異なることに起因して C-AntPy ではドーピングが効率的に起こり 2 端子法で $1.0 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ という伝導度を測定することに成功した。マイクロ波光伝導度測定では、ドーピング前はどちらの異性体も小さな信号強度を与えるのみであるが、ドーピング後においては電荷分離量子収率の向上により C-AntPy が N-AntPy と比較して高い信号強度を与えている。これらの結果は電子スピン共鳴、サイクリックボルタンメトリーなど、複合的に得られた結果と合致する。			

(続紙 2)

氏 名

筒 井 祐 介

本論文は、確立されたマイクロ波分光測定法が有機半導体のさまざまな電子的特性の迅速、多角的、精確な評価に有効であることをしめすものであり、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30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。

