

氏名	澤本 尚典
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 1053 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 22 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Development of Soluble DNNT Derivatives and Application to Organic Devices（可溶性 DNNT 誘導体の開発と有機デバイスへの応用）
論文審査委員	委員長 教授 白井 肇 委員 連携教授 瀧宮 和男 委員 教授 鎌田 憲彦 委員 准教授 上野 啓司

## 論文の内容の要旨

有機エレクトロニクスは半導体 Si を中心とする従来のエレクトロニクスにはない特徴を有している。第一に印刷法やスピコート法などのウェットプロセスが適用可能であり、大面積化が容易なため低コストでの生産が見込まれる。第二に低温成膜が可能で、基板にプラスチックが適用可能であり、従来の無機半導体では困難な、軽量でフレキシブルなデバイスが作製できる。このような特徴を最大限利用できれば、新聞を発行する感覚でエレクトロニクス製品（例えば、フレキシブルな有機 EL ディスプレイやセンサー、太陽電池、また RF-ID タグなど）の製造が期待できる。

有機エレクトロニクスの中でもスイッチの役割を果たす有機薄膜トランジスタ（OTFT）は様々な実デバイスの基本素子となるので非常に重要な研究領域である。しかし、OTFT を含め有機エレクトロニクスは従来のエレクトロニクスと比較して、スピード感のある研究・開発が行われていない。その 1 つの原因として、有機エレクトロニクスは「デバイス（物理）」、「材料（化学）」、「プロセス（工学）」までを包括した学際領域であることが挙げられる。有機エレクトロニクスの研究開発を加速させるためには、可能な限り「デバイス」、「材料」、「プロセス」を同時かつ一貫して研究開発を行って行くことが重要である。

本博士論文では、蒸着などのドライプロセス用 OTFT 材料として有望な Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene（DNNT）について有機合成化学の手法を用いてウェットプロセス適用可能な可溶性材料へと展開することを検討した。さらにデバイス構造とプロセスの最適化を図ることにより、実用的な OTFT 材料として期待される高移動度、安定性、低電圧駆動を同時に実現することに挑んだ。最後に、OTFT 材料として高い特性を示した可溶性 DNNT 誘導体を有機薄膜太陽電池（OPV）材料の p 型半導体への展開も試みた。

本博士論文は全 5 章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、有機エレクトロニクスの「デバイス」、「材料」、「プロセス」についての研究を俯瞰し、実用的な材料の研究開発を志向する博士論文のテーマ設定と位置付けについて述べた。

第 2 章では、DNNT に分岐アルキル基を導入することにより可溶化を試み、さらに置換基の数、分岐位置の違いが OTFT 特性に対してどのような影響を与えるのかを調査し、有望な材料の探索を行った。その

結果、2置換体は大幅に溶解度が向上した（室温のトルエン中で最大 15 mg/mL）が、OTFT 特性は改善されなかった（最大で  $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）。一方で1置換体では溶解度の大幅な低下を抑えつつ（100℃のトルエン中で最大 5.3 mg/mL）、OTFT 特性を大きく改善することが分った（最大で  $10^1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）。また、分岐位置の違いについて、一般的な分岐アルキル基である 2-ethylhexyl(EH) 基を増炭させ、分岐位置が異なる 3-ethylheptyl(EHep)、4-ethyloctyl(EO) 基が導入された一連の分岐アルキル DNTT 誘導体を合成し、分岐位置と物性・OTFT 特性の相関を検討した。その結果、分岐アルキル基の分岐位置の違いは、溶解度や融点については若干の変化を与えるが、薄膜中での結晶構造にはほとんど影響せず、OTFT 特性にも大きな違いは与えないことが分かった。

第3章では、第2章で比較研究を行った中から最も移動度と溶解度のバランスが良かった誘導体である EO 基が1つ DNTT に置換した 2-EO-DNTT を用いて、スピコート法の条件と溶媒を最適化することにより、高移動度化 ( $> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を試みた。また、各種安定性の調査と  $\text{AlO}_x/\text{ホスホン酸 SAM}$  の絶縁膜を作製し低電圧駆動の調査を行うことにより、実用的な OTFT 材料として求められる高移動度、高い安定性、低電圧駆動性をウェットプロセスであるスピコート法を用いてデバイスの作製を試みた。その結果、基板を回転中に材料溶液を十分量滴下することで、連続的な膜を形成できることを見出し、中でも溶媒に 1,1,2-trichloroethane を用い、0.2 wt%, 100 °C でスピコートした場合、再現性良く移動度が  $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える OTFT を作製できることが明らかとなった。そして、この OTFT の安定性と低電圧駆動の調査を行ったところ無置換 DNTT を用いたデバイスとほぼ同程度の大気、動作、熱的安定性を示した事に加えて、 $\text{AlO}_x/\text{ホスホン酸 SAM}$  絶縁膜上で -3V の駆動電圧下でも  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の移動度を示す OTFT として動作することが示された。以上の結果より、2-EO-DNTT は、DNTT と同様の高移動度、実用環境下の安定性、低電圧駆動が可能な溶液プロセス可能な材料であることが明らかとなった。さらに、この片側のみ分岐アルキル基を導入することはスピコートするだけで自己組織的に薄膜中面内方向にヘリングボーン、面外方向にラメラを形成し、高移動度を与える芳香族縮合多環化合物に対する新しい可溶化の分子設計指針となることが分った。

第4章では、2-EO-DNTT を OPV 素子の p 型材料としての応用を試み、高い  $V_{oc}$  の発現と今後の分子設計指針を得るための調査研究を行った。結果として、2-EO-DNTT は溶解性不足のため均一な薄膜が形成できず、OPV 特性を確認することはできなかったが、2置換体の 2,9-BEO-DNTT では均一な薄膜が作製でき、期待通り高い  $V_{oc}$  ( $> 1 \text{ V}$ ) を示す OPV 素子として駆動した。しかし、 $J_{sc}$  は低く、その結果、効率は 1 % 程度と低いものであった。これを解決するためには、縦方向のキャリア輸送の改善が必要であり、このための分子設計の提案を行った。

第5章では、この博士論文のまとめと結論を述べ、今後の展望について言及した。

## 論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、平成 28 年 10 月 12 日に研究発表会を開催し、12 月 19 日に最終論文発表会を公開で開催し、発表に続いて質疑と論文内容の審査を行った。以下に審査結果を要約する。

平成 28 年 12 月 19 日に論文発表会を公開で開催し、発表に続いて質疑と論文内容の審査を行った。以下に審査結果を要約する。本研究は、蒸着などのドライプロセス用の有機薄膜トランジスタ (Organic thin-film transistor: OTFT) 材料として非常に有用であることが報告されている Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNNT) 分子を有機合成化学の手法を用いてウェットプロセス適用可能な可溶性材料へと展開することを行い、OTFT 材料として求められる高移動度、高い安定性、低電圧駆動を同時に実現するためにプロセス、デバイス構造の最適化を行ったものである。さらに、この可溶性 DNNT 誘導体を有機薄膜太陽電池 (Organic photovoltaic cell: OPV) 材料の p 型半導体への応用に関するものである。

本論文は 5 章より構成される。

第 1 章では、本研究の背景として、有機エレクトロニクスの「デバイス」、「材料」、「プロセス」についての研究を俯瞰し、実用的な材料の研究開発を志向する博士論文のテーマ設定と位置付けについて述べている。

第 2 章では、DNNT に分岐アルキル基を導入することにより可溶化を試み、さらに置換基の数、分岐位置の違いが OTFT 特性に対してどのような影響を与えるのかを調査し、有望な材料の探索を行っている。結果として、2 置換体は大幅に溶解度が向上することが示された (室温のトルエン中で最大 15 mg/mL) が、OTFT 特性は低いものであった (移動度は最大で  $10^2$  cm<sup>2</sup>/Vs)。一方で、1 置換体では溶解度の大幅な低下を抑えつつ (100°C のトルエン中で最大 5.3 mg/mL)、OTFT 特性を大きく改善することが示された (移動度は最大で  $10^1$  cm<sup>2</sup>/Vs)。また、分岐位置の違いについて、一般的な分岐アルキル基である 2-ethylhexyl (EH) 基を増炭させ、分岐位置が異なる 3-ethylheptyl (EHep)、4-ethyloctyl (EO) 基が導入された一連の分岐アルキル DNNT 誘導体を合成し、分岐位置と物性、OTFT 特性の相関について研究を行っている。結果として、分岐アルキル基の分岐位置の違いは、溶解度や融点については若干の変化を与えるが、薄膜中での結晶構造にはほとんど影響せず、OTFT 特性にも大きな違いは与えないことが明らかとなった。

第 3 章では、第 2 章で材料の探索を行った中から最も移動度と溶解度のバランスが良かった誘導体である EO 基が 1 つ DNNT の 2 位に置換した 2-EO-DNNT を用いて、スピコート法の条件と溶媒を最適化することにより、高移動度化 ( $> 1$  cm<sup>2</sup>/Vs) を行っている。また、実用環境下の安定性 (大気、動作、熱的) の調査と AlO<sub>x</sub>/ホスホン酸 SAM の高容量の絶縁膜を作製し使用することで、実用的な OTFT 材料として求められる高移動度、高い安定性、低電圧駆動をウェットプロセスであるスピコート法を用いて同時に示すことを検討している。その結果、基板を回転中に材料溶液を十分量滴下することで、連続的な膜を形成できることを見出し、中でも溶媒に 1,1,2-trichloroethane を用い、0.2 wt%, 100°C でスピコートした場合、再現性良く移動度が 2 cm<sup>2</sup>/Vs を超える OTFT を作製できることが明らかとなった。そして、この OTFT の安定性と低電圧駆動の調査を行ったところ無置換 DNNT を用いたデバイスとほぼ同程度の大気、動作、熱的安定性を示した事に加えて、AlO<sub>x</sub>/ホスホン酸 SAM 絶縁膜上で -3 V の駆動電圧で 1 cm<sup>2</sup>/Vs 以上の移動度を示す OTFT として動作することが示された。以上の結果より、2-EO-DNNT は、ドライプロセス材料として非常に有用な DNNT と同様の高移動度、実用環境下の安定性、低電圧駆動が可能なウェットプロセス可能な材料であることが明らかになっている。

第 4 章では、可溶性 DNNT 誘導体を OPV 素子の p 型材料としての応用を試み、高い開放電圧 V<sub>oc</sub> の発現と

今後の分子設計指針を得るための調査研究を行っている。結果として、OTFT 材料として良い特性を示した 2-EO-DNTT では溶解性不足と高い結晶性のため均一な薄膜が形成できず、OPV 特性を示さないことが明らかとなった。一方、EO 基が DNTT の 2,9 位に置換した 2,9-BEO-DNTT では均一な薄膜が作製でき、期待通り高い  $V_{oc}$  ( $> 1 V$ ) だけでなく、曲線因子 FF も最高で 0.64 を示す OPV 素子として駆動することが示された。しかし、短路電流密度  $J_{sc}$  は非常に低かったため効率は最高でも 1% 程度であった。この課題を解決するためには、縦方向の輸送効率の改善が必要で、このための分子設計の提案を行っている。

第 5 章では、第 1 章から第 5 章までの成果について要約している。

以上のように本論文では、DNTT 骨格に分岐アルキル基を導入することにより、ウェットプロセス適用可能な可溶性材料へと展開することを行っている。その結果、DNTT の片側のみ分岐アルキル基を導入する分子設計は OTFT として高移動度を与える指針であることが明らかにしている。また、分岐アルキル基を両側に導入する分子設計は OPV として、高い  $V_{oc}$  ( $> 1 V$ ) と、FF (最高で 0.64) を示す p 型材料として機能することを確認している。以上の結果は、分子設計を最適化することにより、更なる特性向上が期待できることを示すものであり、意義の高い内容である。さらに本研究の成果は、審査制度のある国際学術誌に 1 編の筆頭論文として発表が行われ、国際学会での発表が 4 件、国内学会での発表が 2 件行われ、十分な研究成果が得られている。また、国内学会において賞を受賞するなど、研究成果に対する評価も高い。従って、本論文は博士 (工学) の学位授与に値するものと判断した。