様式２

論　文　の　要　約

報 告 番 号	甲 第 1065　　号	氏　名	井上　悟
学 位 論 文 題 目	高性能・高安定な塗布型有機半導体の開発		

【研究背景】

印刷技術を用いて半導体デバイスを作製する「プリンテッドエレクトロニクス」が注目を集めている。従来、トランジスタなどの電子回路構築は蒸着、スパッタなどの真空技術が用いられてきたが、インクジェットやスリットコート、オフセット印刷などの印刷技術に基づいて電子デバイスが作成できれば、大面積かつ生産性の高いプロセスに基づく電子デバイスの生産が可能になるだけでなく、低温製膜が必要とされるフレキシブル基板への適用が可能になる。これによりディスプレイやデジタルサイネージ、照明などに薄い、軽い、割れない、形状にとらわれないなどの従来にない付加価値を持つフレキシブルエレクトロニクスが創生できると期待されている。このような次世代エレクトロニクスに応用するために近年、様々な有機半導体材料が開発されている一方で、有機半導体材料をプリンテッドエレクトロニクスに応用するために必要な物性である（インク形成に必要な）溶解度、（デバイス作製プロセスに耐えうる）耐熱性、および半導体特性の３つの物性を満足する材料はいまだ創生に至っておらず、これら諸特性に対する基礎的・系統的知見はいまだ十分に理解されていない。このような背景に鑑み、本研究では近年最も有望な半導体骨格とされているベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）骨格に着目し、基礎的・系統的知見を取得するとともに、これら知見から上記の３特性をすべて満足する材料の創生を試みた。

【BTBT系有機半導体のアルキル鎖長依存性】

背景で述べた3特性にどのような相関があるかを明らかにすべく、半導体材料として有望視されているベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）骨格を非対称に化学修飾したPh-BTBT-Cnをモデル材料として、アルキル鎖長の変化に対して「溶解性」「熱物性」および「層状結晶性」がどのように変化するのかを、鎖長の異なる誘導体を合成し、それら誘導体の諸特性を溶解度測定、熱量分析を用いた熱物性の測定および単結晶構造解析と得られた結晶構造からの計算科学的解析を通して検討を行った。その結果、本モデル材料はアルキル基が長い場合$(n \geq 5)$に高秩序かつ半導体のキャリア伝導面構築に有利な層状結晶構造であるバイレイヤー構造を取ることができるようになる一方で、溶解度、耐熱性はいずれも鎖長の伸長に応じて低下する事実、そしてアルキル基が短い（$n \leq 4$）場合には結晶での構造内に独立したアルキル基の層を構成することができず、半導体特性には不利になる一方で溶解度と耐熱性はいずれも高くなるという事実を明らかにした。さらに、計算科学的手法を用いた結晶構造の考察から、これらすべての特性とその相関は、固体の凝集状態と密接に関わっているという事実を見出した。以上の結果

から、プリンテッドエレクトロニクス適合性の高い材料を創生するためには固体の凝集状態の制御が必要であるという知見を得ることができた。

【置換位置およびπ共役骨格の制御に基づく、新規半導体材料の創生】

上記の基礎的・系統的知見を踏まえ、置換位置の制御とπ共役骨格の制御に基づくという新たな二つの視点から固体凝集状態の制御を試み、新材料創生を目指した。モデル材料として扱ったPh-BTBT-Cn骨格をベースに、その置換位置異性体および縮環構造を拡張した誘導体を設計し、その溶解性、熱物性および層状結晶性の評価を試みたところ、置換位置を制御することで溶解度が向上すること、縮環構造の最適な選択を行うことで耐熱性の向上が期待できることを明らかにするとともに、その起源が固体凝集状態の緻密な変化に由来することを結晶構造解析と計算科学的手法を用いた考察により明らかにした。そして、置換位置および縮環構造の制御を組み合わせた誘導体においては、これら溶解度と耐熱性の特性の両立が可能であることを見出すとともに、本材料からなる単結晶薄膜を用いた有機トランジスタを作製、評価することで本材料が非常に優れた半導体特性を有していることを実証することに成功した。

【まとめ】

本研究では有機半導体のプリンテッドエレクトロニクスへの応用に必要不可欠な「溶解度」「熱物性」「半導体特性」の3つの特性に着目し、Ph-BTBT-Cnをモデル化合物とした基礎的・系統的知見の取得を通じて、プリンテッドエレクトロニクス適合性の高い新材料の開発を試みた。モデル化合物の検討では、上記３つの諸特性がすべて固体の凝集状態と密接に関わっていることを明らかにした。そして半導体材料の固体凝集状態は、置換位置とπ共役骨格の最適な選択により制御可能であり、その結果として３つの諸特性すべてを満足する新材料の創生に成功した。