京都工芸繊維大学

	かたぎり　としふみ
氏　　名	**片桐　敏文**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博乙第　１８７　号
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	Functionalization and Electronic Device Applications of Thiophene-Based Semiconducting Oligomers　（チオフェンをベースとしたオリゴマー系半導体の機能化と電子デバイスへの応用）
審査委員	(主査)教授　堀田　収 教授　堤　直人 教授　清水正毅 教授　吉本昌広

論文内容の要旨

本論文は 4 章からなり、(チオフェン／フェニレン)コオリゴマー（以下､TPCO と略称する）と呼ばれる、新規有機半導体材料の開発とデバイス応用を扱っている。TPCO はチオフェン環とフェニレン（ベンゼン）環を一次元的に連ねた化合物であり、分子長（チオフェン環とフェニレン環の合計のリング数）やチオフェンとフェニレンの結合順序を変化させてさまざまなユニークな光電子機能を発現する有機半導体として知られる。これまでに、直線、擬直線、ジグザグ、屈曲など、様々な分子形状をもつ TPCO が合成され、レーザー発振等の狭線化発光や高いキャリア移動度が報告された。一般的に分子長の長い TPCO 材料ほど高い性能を示すが、これまでに 6 個以上のリング数をもつ TPCO の合成や研究例は乏しかった。一方、半導体材料はキャリアの正負によって p 型および n 型の極性をもつ半導体に大別でき、有機半導体は p 型半導体の性質を示すものが多い。ところが、これまで n 型半導体の合成例が少なく、物性研究が十分なされなかった。このような状況の下､本研究は 6 個以上のリング数をもつ TPCO 材料を開発して光電子物性の高性能化を図ると共に、分子末端に種々の置換基を導入した TPCO を合成して p 型および n 型半導体を作り分けることを可能とする分子設計指針を提案した。さらに、これらの材料をデバイスに応用してユニークな機能を示す光電子デバイスを作製した。

第 1、2 章では、リング数が 6～8 個の無置換 TPCO およびリング数が 5 ないし 6 個の分子両末端置換 TPCO 誘導体を合成した。鈴木カップリング反応、根岸カップリング反応を利用し、最適な合成スキームを選択することによって、目的とする化合物を高純度で収率よく合成した。これらの TPCO 材料は難溶性であり、 NMR による構造解析が困難であったが、元素分析、マススペクトル、IR および X 線単結晶解析等の手法を組み合わせて構造決定した。特に、メトキシ基等の電子供与基を置換して p 型特性が向上できることやトリフルオロメチル基等の電子吸引基を導入することによって、 n 型半導体材料への極性転換が可能であることを明らかにした。取り分け、分子両末端に電子供与基と電子吸引基とを導入して、アンビポーラー（両極性）型 TPCO 材料を開発した。

第 3、4 章では、TPCO 単結晶を育成し、これを用いた光電子デバイスを開発した。第 1、2 章で開発した材料を用いて液相および気相下で単結晶を作製した。これらの単結晶をデバイス基板

に積層した後、電極として金属を蒸着してデバイスを完成した。これらのデバイスは、電界効果トランジスタおよびそれに発光機能を付与した発光トランジスタである。前者のデバイスにおいて、それぞれの単結晶は、p 型および n 型の極性に応じて所望の電気特性を示すことを明らかにした。これらのデバイスのうち、AC5 と呼ぶ TPCO 材料は、無置換のもので p 型特性を示すのに対して、AC5-CF_3 （AC5 の分子両末端をトリフルオロメチル基で置換した分子）は n 型特性を示し、1.5 cm^2/Vs の高い移動度を与えた。本研究では、この指針をさらに推し進め、AC5 の分子末端にメトキシ基とトリフルオロメチル基とを導入し、これを単結晶化して発光トランジスタを作製した。このデバイスからの発光がアンビポーラー特性を明瞭に反映することを世界に先駆けて実証した。

以上に示したように、有機半導体材料として高機能をもつ TPCO に関して、新たな材料開発を行い、それらの光電子デバイス応用について研究した。材料開発とデバイス開発の両面から、有機デバイス分野の研究開発に貢献するものであると考えられる。

論文審査の結果の要旨

申請者が平成２４年１２月１７日に提出した学位論文と平成２５年２月１３日に開催した公聴会での口頭発表に基づいて、論文審査を行った。以下に、その結果を報告する。

申請者は、（チオフェン／フェニレン）コオリゴマー（以下、TPCO と略称する）と呼ばれる、新規有機半導体に関して、新たな材料を開発し、そのデバイス応用を研究した。この結果、独自の分子設計指針に基づき、鈴木カップリング反応、根岸カップリング反応等のよく知られたクロスカップリング法を用いて最適な合成スキームを選択することにより、数多くの TPCO 材料を高純度で収率よく合成することに成功した。これらの材料を p 型、n 型およびアンビポーラー型の高機能有機半導体として作り分ける合成ルートを開拓したことは特筆に値し、価値が高いと判断した。

申請者はさらにこれらの材料を用いて単結晶を作製し、それを光電子デバイスに応用した。この結果、それぞれの単結晶材料は、トランジスタデバイス上で上記の極性に応じて所望の電気特性を示すことを明らかにした。さらに、アンビポーラー特性をもつ TPCO 材料を発光トランジスタデバイスに応用して、材料特有の発光の振舞いを観察した。これらの新しい知見は、有機機能材料および有機デバイス分野において新たな研究領域を切り拓くものと判断した。

以上から、本論文が学位論文として十分な価値と内容を備えるものと認めた。

本論文の研究内容は、5 編の学術論文としてまとめられ、何れも発表済みである。これらのうち、申請者を筆頭著者とする報文は 2 報である。また、1 編の参考論文が公表されている。

I. 学位論文の基礎となる学術論文

[1] S. Hotta and T. Katagiri, “Synthesis of Thiophene/Phenylene Co-oligomers. IV. 6- to 8-Ring Molecules,” *J. Heterocyclic Chem.* **40**, 845–850 (2003).

[2] T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, and S. Hotta, “Synthesis of Thiophene/Phenylene Co-oligomers. V. Functionalization at Molecular Terminals toward Optoelectronic Device Applications,” *J. Heterocyclic Chem.* **44**, 853–862 (2007).

[3] T. Yamao, Y. Shimizu, H. Kuriki, T. Katagiri, and S. Hotta, “Improved Field-Effect

Transistor Characteristics of an n-Type Semiconducting Thiophene/Phenylene Co-Oligomer," *Jpn. J. Appl. Phys*. **49**, 01AB01/4 pages (2010).

[4] T. Yamao, Y. Nishimoto, K. Terasaki, H. Akagami, T. Katagiri, S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, M. Inoue, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, "Single-Crystal Growth and Charge Transport Properties of an Alternating Co-Oligomer Composed of Thiophene and Phenylene Rings," *Jpn. J. Appl. Phys*. **49**, 04DK20/4 pages (2010).

[5] T. Katagiri, Y. Shimizu, K. Terasaki, T. Yamao, and S. Hotta, "Light-Emitting Field-Effect Transistors Made of Single Crystals of an Ambipolar Thiophene/Phenylene Co-Oligomer," *Org. Electron*. **12**, 8–14 (2011).

II. 参考論文

[1] S. Hotta, T. Katagiri, T. Yamao, K. Shimizu, H. Yanagi, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, "Development and Electronic and Photonic Characteristics of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers," *Int. J. Polym. Mater*. **57**, 515–531 (2008).