

氏名	ないとう こうじろう 内藤 孝二郎
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 1036 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 25 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	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Study on Electronic Properties of Pyrene Compounds with Substituents Containing Electronegative Atoms for Enhanced Intermolecular Interactions (分子間相互作用の強化のために電気的に陰性な原子を含有する置換基をもつピレン化合物の電子物性に関する研究)
審査委員	(主査)教授 山雄健史 教授 中 建介 教授 清水正毅

論文内容の要旨

有機半導体は、新世代の光・電子デバイス応用が期待されている。有機半導体の評価には、キャリア移動度、オンオフ比、しきい値電圧などのいくつかのパラメータがある。その中でもキャリア移動度は、トランジスタの動作速度や太陽電池の変換効率に影響を与えるため、最も重要なパラメータの 1 つである。化学物質の構造とキャリア移動度の関係性は長年にわたり研究されてきたが、解明には至っていない。有機半導体を電気陰性原子のハロゲンで置換することで、移動度が増加することがいくつかの報告により示されている。

そのような中、ピレン骨格は比較的高いキャリア移動度を示し、分子周りに多くの修飾位置があって設計の自由度が高いため、有機半導体として有望である。独特な発光特性が、有機発光ダイオードや有機発光電界効果トランジスタなどの幅広いアプリケーションの可能性も示唆している。このような背景を踏まえ、本論文では、永久双極子モーメント相互作用を追加することによって分子間相互作用を強化することを目的に、電気陰性原子を含む置換基をピレン骨格に導入した。それにより分子間距離が短縮され、分子軌道の重なりが増加し、キャリア移動度の増加を期待した。さらに分子パッキング効果が結晶の形で反映されるため、ピレン化合物のキャリア移動度は、結晶で評価した。

本論文は 5 章から構成されており、第 1 章は緒言として、有機半導体のキャリア移動度とピレン骨格について述べている。分子間相互作用の強化により、電子を流す n 型半導体と正孔を流す p 型半導体の両方でのキャリア移動度の向上が期待されるが、本論文では主に p 型特性に焦点を当てた。

第 2 章では、代表的な電気陰性原子であるハロゲンによる置換効果の量子化学計算の結果を述べている。密度汎関数法によって、多ハロゲン置換ピレン化合物の最高被占軌道および最低空軌道のエネルギー、および正孔・電子移動に対する内部再配向エネルギーを計算し、再配向エネルギーがハロゲン種の順、すなわち、フッ素、塩素、臭素の順に減少することを見出した。さらに、検討した臭素置換体のうち、1,3,6,8-テトラブロモピレンが電子移動に対して最も小さい再配向エネ

ルギーを有することを明らかにした。既知の1,3,6,8-テトラブロモピレンの結晶構造を用い、二量体法によってトランスファー積分を求め、キャリア移動度を予測したところ、分子面内方向よりもスタッキング方向に大きいこと、その値は既知のヒドロキシピレンの値の20倍ほどの大きさであることが分かった。

第3章では、ハロゲン置換ピレン化合物の1つである1,6-ジブロモピレンの結晶について測定したキャリア移動度について述べている。1,6-ジブロモピレンの溶液からslow evaporation法を用いた単結晶成長に成功し、大きいもので長さが数mm、幅が100 μ m程度のものを得た。この結晶を用いてボトムゲート・ボトムコンタクト型の電界効果トランジスタを作製し、その電流-電圧特性から、結晶長軸に平行および垂直な方向のキャリア移動度を求めた。結晶長軸が電流方向に垂直な場合に最高のキャリア移動度を示すこと、また、電流方向に対して結晶長軸が垂直な場合の移動度が、平行な場合の2.2倍であることを見出した。X線回折測定から、結晶長軸方向はStacking方向、結晶長軸に垂直な方向はTransverse方向であることを推定した。電気特性評価において、大きい注入障壁と接触抵抗が観測され、それらの補正も行った。得られたキャリア移動度が、過去に報告された無置換ピレンの移動度と同程度であることから、ブロモ置換が、有機半導体の光学的性質の改質、および溶媒プロセス性の改善を、移動度を維持したまま行うのに有効な方法であることを示した。

第4章では、カルボニル基をもつピレン化合物である1,3,6,8-テトラキス(4'-メトキシカルボニルフェニル)ピレンのキャリア移動度と発光特性について述べている。ピレンからの直接的な電子求引を避けるため、フェニレンをリンカーとしてピレン骨格とカルボニル基の間に挿入したものを合成した。熱溶融再結晶法により、ピレン化合物の多結晶試料を基板上に直接得た。この結晶は明確な振電構造をもつフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示し、ピレンコア間の直接的な π - π 相互作用の欠如を示唆していた。偏光PLスペクトルの結果は、ピレン化合物の結晶による強い再吸収を示唆していた。この多結晶を用いて作製したボトムゲート・ボトムコンタクト構造をもつ電界効果トランジスタは、比較的移動度が小さかったものの、高い電圧印加時に、破壊する直前で発光を示した。

第5章で、全体としてのまとめを述べている。

以上、申請者の研究は、適度な移動度とエレクトロルミネッセンスを示す有機半導体の候補としてピレン化合物の可能性を示したもので、有機半導体の分野でデバイス開発に貢献する学術的な基礎研究である。

論文審査の結果の要旨

ピレン骨格は独特な発光特性や比較的高いキャリア移動度を示し、分子周りに多くの修飾位置があるため設計の自由度が高く、デバイス応用の可能性の高い有機半導体である。有機半導体の評価の中でも、キャリア移動度はトランジスタの動作速度や太陽電池の変換効率に影響を与えるため、最も重要なパラメータの1つである。そこで本論文ではピレン骨格に電気陰性原子を含む置換基を導入し、永久双極子モーメント相互作用を追加することで分子間相互作用を強化し、それにより分子間距離を短縮して分子軌道の重なりを増加させることで、キャリア移動度の増加を

目指した。

まず、密度汎関数法によって、多ハロゲン置換ピレン化合物の最高被占軌道および最低空軌道のエネルギー、および正孔・電子移動に対する内部再配向エネルギーを計算した。再配向エネルギーがフッ素、塩素、臭素の順に減少することを見出し、さらに、検討した臭素置換体のうち、1,3,6,8-テトラブロモピレンが電子移動に対して最も小さい再配向エネルギーを有することを明らかにした。1,3,6,8-テトラブロモピレンのキャリア移動度を予測し、既知のヒドロキシピレンの値の 20 倍ほどの大きさであることを明らかにした。

次いで、ハロゲン置換ピレン化合物の 1 つである 1,6-ジブロモピレンの溶液から成長した単結晶を用いて電界効果トランジスタを作製した。結晶の長軸が電流方向に垂直な場合に最高のキャリア移動度を示すこと、また、電流方向に対して結晶長軸が垂直な場合の移動度が、平行な場合の 2.2 倍であることを見出した。得られたキャリア移動度が、過去に報告された無置換ピレンの移動度と同程度であることから、ブロモ置換が、有機半導体の光学的性質の改質、および溶媒プロセス性の改善を、移動度を維持したまま行うのに有効な方法であることを示した。

さらに、カルボニル基をもつピレン化合物である 1,3,6,8-テトラキス(4'-メトキシカルボニルフェニル)ピレンを熱溶融再結晶法で直接基板上に結晶化させた。この結晶は明確な振電構造をもつフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを示すものの、偏光 PL スペクトルから強い再吸収も示すことを明らかにした。さらにこの多結晶を用いて作製した電界効果トランジスタが、高い電圧印加時に、破壊する直前で発光を示した。

以上の申請者により実施されたピレン化合物の評価は、結晶成長可能で、適度な移動度とエレクトロルミネッセンスを示す有機半導体の候補としての一連の化合物の可能性を示したもので、新たな有機デバイス開発のための有用な知見を提供する学術的な基礎研究であると評価した。

本論文は、以下に示す査読制度のある学術雑誌に掲載済みの論文 2 編および投稿中の 1 編を基礎としている。いずれも申請者が筆頭著者である。

1. Kojiro Naito, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao, “Property prediction of charge transport for multi-halogen-substituted pyrene by density functional theory calculation”, Japanese Journal of Applied Physics, 60(SB), SBBG02 (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abdad4.
2. Kojiro Naito, Yuhi Inada, Tsuneaki Sakurai, Masaki Shimizu, and Takeshi Yamao, “Charge carrier mobility of 1,6-dibromopyrene single crystal grown by solution method on substrate”, Journal of Electronic Materials, 51(2), 813–821 (2022). DOI: 10.1007/s11664-021-09345-1.
3. Kojiro Naito, Yuhi Inada, and Takeshi Yamao, “Optical and charge transport properties of 1,3,6,8-tetrakis(4'-methoxycarbonylphenyl)pyrene crystal”, Synthetic Metals, submitted.