

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	有機伝導体とアンバイポーラ有機トランジスタを目指した物質開発
Title(English)	Molecular Design for Organic Conductors and Ambipolar Organic Transistors
著者(和文)	東野寿樹
Author(English)	Toshiki Higashino
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9761号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森 健彦,森川 淳子,石川 謙,道信 剛志,早水 裕平
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9761号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		東野 寿樹	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	森 健彦		教授		早水 裕平	准教授
	審査員	森川 淳子		教授	審査員		
		石川 謙		准教授			
		道信 剛志		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Molecular Design for Organic Conductors and Ambipolar Organic Transistors（有機伝導体とアンバイポーラ有機トランジスタを目指した物質開発）」と題し、英文で書かれており、7 章で構成されている。

第 1 章「General Introduction」では有機伝導体と有機トランジスタに関する研究背景について記述している。有機伝導体の物性が結晶構造や電子構造によってどのように決まるかについて説明し、電子伝導・ホール伝導の両方を示すアンバイポーラ有機半導体材料の最近の研究動向について概観して、本研究での物質開発の指針とその目的について明らかにしている。

第 2 章「Charge-Transfer Complex with Bulky Substituents」では有機伝導体におけるかさ高い置換基の導入効果について記述している。テトラシアフルバレン（TTF）誘導体に μ -ブチル基を導入することにより、有機トランジスタにおいて長期安定性が向上するという報告に基づき、その最小単位である無置換 TTF に μ -ブチル基を導入した誘導体 (μ -Bu₂TTF) を合成し、テトラシアノキノジメタン（TCNQ）との電荷移動錯体 (μ -Bu₂TTF)(TCNQ) を作成して有機伝導体として評価している。室温の伝導度は 7 S/cm であり、正方晶系に属し 4 回螺旋軸をもつ特異なスタック構造から、 μ -ブチル基によって隔てられた隣接カラム間には有意な相互作用がない極めて一次元的な高い電子構造を明らかにしている。これにより μ -ブチル基の立体効果によって絶縁性の超分子ネットワークに囲まれた伝導性ナノワイヤ構造が実現されたと結論している。

第 3 章「An Organic Metal Derived from a Selenium Analogue of Benzothienobenzothiophene」では有機伝導体における重カルコゲン元素による置換効果について検討している。優れた有機トランジスタ材料として注目を集めているベンゾチエノベンゾチオフェン（BTBT）のセレン置換体、ベンゾセレノベンゾセレノフェン（BSBS）を合成し、その電荷移動錯体 (BSBS)₂TaF₆ が、室温で 1000 S/cm という金属的な高伝導性を示し、抵抗ジャンプが、イオウ体の 150 K と比較して 90 K まで抑制されたことを報告している。また、スピン磁化率が 50 K 以下で明瞭に減少することから、絶縁相は本質的には一重項状態であることを提案している。

第 4 章「Single-Component Molecular Conductors Based on Thiophene Dithiolates」では中性ラジカルを用いた単一成分の分子性伝導体について記述している。高い室温伝導度を示す一方で、単結晶化が困難なため十分な理解が得られてこなかったチオフェンジチオレート金錯体に着目し、チオフェン β 位にメチル基とエチル基を導入した置換体を合成し、0.01 S/cm 程度の電気伝導度と大きな熱起電力を報告している。またエチル体の結晶構造を明らかにし、一次元カラム構造をもつハーフフィルドのモット絶縁体とみなせると結論している。

第 5 章「Ambipolar Transistor Properties of 2,2'-Binaphthosemiquinones」では分子内にドナー部位とアクセプター部位を合わせもつビナフトセミキノン（BNQ）に着目し、そのアンバイポーラトランジスタ特性を報告している。置換基を変えた 5 種類の BNQ を合成し、電気化学的測定や DFT 計算によりそのエネルギーレベルについて検討している。置換基による結晶構造の変化について記述し、その薄膜トランジスタにおいてホールと電子のバランスのとれた良好なアンバイポーラ特性を確認している。最小単位で構築されるドナー-アクセプター骨格をもつ分子がアンバイポーラ特性を示すことから、アンバイポーラ特性を示す有機半導体の電子論的背景について考察している。

第 6 章「Ambipolar Organic Transistors Based on Dicyanomethylene Terthiophene」ではジシアノメチレンターチオフェン（DCMT）を用いたアンバイポーラ有機トランジスタについて記述している。無極性の長鎖脂肪族化合物であるテトラテトラコンタン（C₄₄H₉₀）でゲート界面を処理することによって、既報の 1000 倍を超える高移動度のアンバイポーラ特性 ($\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_h = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を実現している。伝達特性と出力特性の両方からしきい値電圧の見積りを行い、トランジスタ特性の温度依存性の測定からトラップ状態密度を見積もることによって、薄膜トランジスタとしてはきわめてトラップの少ないトランジスタが実現できたと結論している。

第 7 章「General Conclusion」で本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、本論文は新コンセプトに基づいたさまざまな有機伝導体を報告し、優れたアンバイポーラ有機トランジスタ材料を開発することによって、有機伝導体・有機半導体の分子設計に新しい方向性を示すことに成功しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）として十分な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。