

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三脚型トリプチセンを基盤とした高秩序大面積有機薄膜の設計と機能に関する研究
Title(English)	Study on the design and functions of the organic thin films with macroscopic structural order based on the tripodal triptycenes
著者(和文)	清木規矢
Author(English)	Noriya Seiki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10423号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福島 孝典,小泉 武昭,小坂田 耕太郎,宍戸 厚,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10423号, Conferred date:2017/3/26, 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		清木規矢	
論文審査 審 査 員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	福島孝典	教授	審査員	稲木信介	准教授	
	審査員	小坂田耕太郎	教授				
		宍戸厚	教授				
		小泉武昭	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「三脚型トリブチセンを基盤とした高秩序大面積有機薄膜の設計と機能に関する研究」と題し、分子自己集合による大面積高秩序有機薄膜を実現するための方法論、ならびに高秩序を有する有機薄膜の機能開拓に関するものである。分子集合形態のモチーフとして、二次元平面における幾何学的な考察から、三枚羽プロペラ構造の相互貫入に基づく二次元入れ子状ヘキサゴナル構造を考案した。本論文では、日本語で書かれた全五章から構成されており、二次元入れ子状ヘキサゴナル構造を具現化する三脚型トリブチセン分子の設計、自己集合構造の特徴、センチメートル規模でドメイン境界のない高秩序薄膜の形成、および三脚型トリブチセン薄膜の機能に関する研究成果が論じられている。

第一章「論文概要」は、分子集合体からなる薄膜の大面積での配列・配向構造の制御方法の概略とともに、それを実現するためのモチーフとして、二次元入れ子状ヘキサゴナル構造の一次元積層化に基づく「2 次元+1 次元」構造の提案、それを具現化する三脚型トリブチセン誘導体の設計について述べたものである。

第二章「大面積高秩序構造を有する有機薄膜の合理的合成」では、三脚型トリブチセンが形成する大面積高秩序薄膜の作製と特性を述べている。三脚型トリブチセン誘導体のバルク固体状態における集合構造の検討から、この分子が「2 次元+1 次元」モチーフを実際に与えることを示している。さらに、加熱熔融状態からの冷却により得られた薄膜が、センチメートル規模でモノドメイン構造を形成することを示し、第一章で提唱したコンセプトを実証している。また、スピコートや真空蒸着法により成膜することで、三脚型トリブチセンが様々な基板上で完全に配向した分子薄膜を与えることを見出し、その構造について様々な測定結果から詳細に考察している。さらに、真空蒸着法により作製した薄膜においても、センチメートル規模でモノドメイン構造を構築可能であることも見出している。薄膜の構造異方性の証左として、三脚型トリブチセン薄膜が異方的光吸収特性、および絶縁層を経由する異方的なキャリア輸送特性を示すことを論じている。

第三章「自発的な溶媒分子の取り込みを駆動力として仕事をする配向膜」では、固相重合可能なジアセチレン部位を有する側鎖を導入した三脚型トリブチセンが、有機溶媒蒸気の取り込みを駆動力とし、異方かつ可逆的に層間距離を伸縮する分子配向膜を形成するという発見が述べられている。ジアセチレン置換トリブチセンのバルク固体状態における集合構造の検討から、アルキル直鎖置換トリブチセンと同様の「2 次元+1 次元」構造形成を明らかにしている。この新規トリブチセンは、ある種の有機溶媒をゲル化する。このゲル化は「2 次元+1 次元」構造を保ったまま、層間に溶媒分子が取り込まれることで起こる。この予想外の現象を深く追究した結果、ジアセチレン置換トリブチセンから構成される「2 次元+1 次元」構造を有する薄膜を有機溶媒蒸気にさらすと、有機溶媒分子が層間にのみ取り込まれることを見出している。また、薄膜を空気にさらすと層間距離はほぼもとに戻る。すなわち、この薄膜は、溶媒分子の取り込みを駆動力として、異方かつ可逆的な層構造の伸縮運動を示す。熱重合によって得られる溶媒不溶な薄膜においても、有機溶媒分子の吸脱着により異方かつ可逆的に膜厚が伸縮することを確認している。さらに、重合によって薄膜の力学強度が増大していることに着目し、原子間顕微鏡の技術を駆使して薄膜の伸縮運動に伴う力学的パラメーターおよび仕事量を定量的に見積ることに成功している。

第四章「環拡張三脚型トリブチセンの集合化挙動と励起ダイナミクス」では、三脚型トリブチセンのトリブチセン部位を環拡張した系を構築し、集合構造と物性の相関について述べている。三脚型トリブチセンのベンゼン環をキノキサリン骨格に基づいて拡張した、二種類の環拡張三脚型トリブチセン誘導体を合成し、導入するアルキル側鎖と環拡張したトリブチセン骨格の体積バランスの違いにより、異なる集合構造が形成されることを示した。同じ骨格を持ちながら、異なる集合構造を形成する二種類の環拡張三脚型トリブチセン薄膜の励起ダイナミクスおよびキャリア輸送特性が明確に異なることを実証し、集合構造と物性の相関を詳細に考察している。

第五章「結論」では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、本研究では高い構造秩序を有する大面積薄膜を構築するための方法論として、合理的な分子設計指針を提案し、それを見事に実証した。本研究は、機能を有する有機薄膜やソフトマテリアルの開発に大きな波及効果をもたらすものであり、理学的貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文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。