

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(工学), 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 (Engineering), 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)	要約
Type(English)	Outline

## 論文の要約

論文題目： 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

氏名： 清木 規矢

本論文は、分子の自己集合により高秩序大面積有機薄膜を構築するための方法論の開拓を目的として、構造秩序の長距離伝搬を可能にする新たな集合化モチーフを考案し、このコンセプトを具現化する分子として設計した三脚型トリプチセンが形成する薄膜の集合構造および特性について研究した成果をまとめたものである。

薄膜は実応用上極めて重要な物質形態である。分子自己集合化により得られる高秩序構造を、大面積の薄膜で実現できれば、構成分子のもつ特性を最大限に発揮する材料の開発が可能になる。しかし一般的に、有機薄膜を作成する際、ドメイン境界の形成は避けられない。ドメイン境界は膜強度や電導性などの機能を大きく低下させてしまうが、これまで、それを避けるための合理的な手法はなかった。大面積に高秩序構造を有する薄膜を実現する分子ビルディングブロックを開発することができれば、様々な機能を合目的的に作り込むことにより高性能有機薄膜の構築が期待できる。そこで本論文では、高秩序な大面積有機薄膜の構築へ向けて、二次元平面における分子・分子集合体の空間充填構造について考察した。グラフェンのハニカム構造をヒントとして、3枚羽プロペラユニットの入れ子状相互貫入による2次元ヘキサゴナル構造を考案した。この構造では、ドメイン境界形成の原因となるような、プロペラユニットの並進および回転運動が制限され、構造秩序の長距離伝搬が可能になると期待した。規則的な2次元構造が形成できれば、その1次元積層化による「2次元（入れ子状ヘキサゴナル構造）+1次元（積層構造）」構造に基づいて3次元空間が高秩序に充填されると考えた。この空間充填デザインを具現化する分子として、三枚羽プロペラ構造を有するトリプチセン分子に着目し、トリプチセン骨格に位置選択的に長鎖アルキル鎖を導入した三脚型トリプチセン誘導体を設計した。

第一章では、分子集合体からなる薄膜の大面积での配列・配向構造の制御方法の概略を記載するとともに、三脚型トリプチセン誘導体の設計について記載した。

第二章「大面积高秩序構造を有する有機薄膜の合理的合成」では、長鎖アルキル置換三脚型トリプチセンが形成する大面积高秩序構造を有する有機薄膜の作製および特性について述べた。バルク固体状態の三脚型トリプチセン誘導体の集合構造を粉末 X 線回折測定により詳細に調査したところ、三脚型トリプチセンが「2 次元（入れ子状ヘキサゴナル構造）+1 次元（積層構造）」モチーフを実際に形成することを見出した。さらに、三脚型トリプチセンをサファイア基板に挟み、加熱溶融状態から冷却することにより結晶性薄膜を作製した。この薄膜に対して透過 X 線回折測定を行ったところ、ヘキサゴナル格子に由来する反射のみがスポットとして観測された。この薄膜全体にわたって透過 X 線回折測定を行ったところ、すべての測定点で同一配向のヘキサゴナル格子の反射のみが観測された。すなわち、作製した薄膜がセンチメートル規模でモノドメイン薄膜であることを見出し、第一章で提唱したコンセプトを実証した。また、スピコート法や真空蒸着法により三脚型トリプチセン薄膜を作製し、その集合構造を斜入射 X 線回折測定により調査したところ、様々な基板上で完全に配向した分子膜であることを見出し、その詳細な集合構造を様々な測定結果から明らかにした。さらに、真空蒸着法により成膜した薄膜が、センチメートル規模でモノドメイン薄膜であることを透過 X 線回折測定により示した。また、三脚型トリプチセン薄膜が高い配向規則性からもたらされる異方的光吸収特性を有すること、および絶縁層を経由する異方的キャリア輸送特性を有することを示した。

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、内部ジアセチレン部位を有するアルキル側鎖を導入した三脚型トリプチセンが、有機溶媒蒸気を取り込みを駆動力として異方的かつ可逆に層間距離を伸縮する配向分子膜を形成するという発見について述べた。バルク固体状態の新規三脚型トリプチセン誘導体の集合構造の検討から、この分子が「2 次元+1 次元」構造を形成することを示した。さらに、内部ジアセチレン部位を側鎖に有する三脚型トリプチセンが「2 次元+1 次元」構造を保ったまま、ある種の有機溶媒分子をその層間に取り込みゲル化することを見出した。また、有機溶媒蒸気存在下においても、バルク固体状態のジアセチレン置換三脚型トリプチセン

がその層間にのみ溶媒分子を取り込み、異方的かつ可逆的に層間長を伸長させることを示した。さらに、内部ジアセチレン部位を側鎖に有する三脚型トリプチセンがスピコート法や真空蒸着法により成膜することで、基板上に完全に配向した分子膜を形成することを見出した。有機溶媒蒸気存在下での斜入射 X 線回折測定可能な装置を開発し、測定を行ったところ、この薄膜が有機溶媒分子を層間にのみ取り込み、異方的に層間長を伸長することを見出した。また、この薄膜を空気にさらすと、層間長はほぼ元に戻ることも示した。真空蒸着法により作製した薄膜を熱重合することにより、薄膜の機械的強度が増大することを見出し、原子間力顕微鏡の技術を駆使することにより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もることに成功した。

第四章「環拡張三脚型トリプチセンの集合化挙動と励起ダイナミクス」では、三脚型トリプチセンのトリプチセン部位を環拡張した環拡張三脚型トリプチセン誘導体を構築し、集合構造と物性の相関について述べた。三脚型トリプ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プ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プ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。一方の環拡張三脚型トリプチセンは単結晶、および薄膜状態において、1次元  $\pi$  スタッキングアレイを形成し、もう一方の環拡張三脚型トリプチセンは 2次元ハニカム状  $\pi$  スタッキングネットワーク構造を形成する。さらに、同じ骨格を持ちながら異なる集合構造を形成する二つの環拡張三脚型トリプチセン誘導体の薄膜状態における、励起ダイナミクスおよびキャリア伝導性が明確に異なることを示し、集合構造と物性の相関を明らかにした。

第五章では、本論文を総括した。