T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	キノキサリンイミド骨格を用いた大気安定なn型有機半導体の創成
Title(English)	Molecular Design of Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Quinoxalineimide
著者(和文)	長谷川司
Author(English)	Tsukasa Hasegawa
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11179号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松本 英俊,森 健彦,VACHA MARTIN,間中 孝彰,川内 進
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11179号, Conferred date:2019/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論文題目：Molecular Design of Air-Stable n-Channel Organic Semiconductors Based on Quinoxalineimide
(キノキサリンイミド骨格を用いた大気安定な n 型有機半導体の創成)

第 1 章「Introduction(序論)」では、電子輸送性を示す n 型有機半導体材料の現状や課題を整理し、n 型材料へ向けた分子設計指針として、より深い最低空軌道(LUMO)準位が重要であることを指摘している。本論文では、キノキサリンイミド(QI)骨格を基に、より深い LUMO 準位を達成する分子設計を行い、大気安定な n 型有機半導体を創成することを目的としている。

第 2 章「Halogenated or Heterocycle-fused Quinoxalineimide: Molecular Design toward n-Channel Organic Semiconductors(ハロゲン化またはヘテロ環を縮環したキノキサリンイミド : n 型有機半導体へ向けた分子設計)」では、QI 骨格により深い LUMO 準位を付与させる分子設計として、電子求引性基であるハロゲン原子で置換した、またはヘテロ環を縮環した新たに 5 種類の QI 誘導体を設計・合成し、エネルギーレベルやキャリア輸送特性に及ぼす化学修飾の影響を評価している。電気化学測定結果から、化学修飾した電子求引性基の強さに応じて LUMO 準位が深くなり、チアジアゾールを縮環した QI(TzQI)では-4.01 eV を示した。有機電界効果トランジスタ（OFET）を用いて QI 誘導体のキャリア輸送特性を調べたところ、真空条件下で全ての QI 誘導体は n 型特性を示した。特に、TzQI を用いた OFET では、深い LUMO 準位によって大気下でも安定な n 型特性を示すことを明らかとした。

第 3 章「Halogenated or Heterocycle-fused Quinoxalineimide-based Donor-acceptor Semiconducting Polymers(ハロゲン化またはヘテロ環を縮環したキノキサリンイミドを用いたドナー/アクセプター型半導体高分子)」では、2 章で合成した QI 誘導体とチエニルジケトピロロピロール(TDPP)との交互共重合体を合成し、ポリマーのエネルギーレベルや光学特性、キャリア輸送特性へ及ぼす QI 誘導体の影響を評価している。各ポリマーの光学特性では、QI 誘導体と比べ大きく長波長シフトし、近赤外領域まで達する吸収スペクトルを示した。特に、TzQI と TDPP との交互共重合体(P(TzQI-TDPP)) では 1697 nm の最大吸収波長と 0.60 eV の光学的エネルギーギャップを示した。理論計算により、P(TzQI-TDPP)では芳香族性とキノイド性のバランスが良好であることを見出し、その結果特異的に狭い光学的エネルギーギャップを実現していることを明らかにした。電気化学測定結果から、各ポリマーの LUMO 準位は QI 誘導体の LUMO 準位に応じて深くなり、P(TzQI-TDPP)では-4.17 eV を示した。その結果、P(TzQI-TDPP)を用いた OFET では、大気下でも安定な電子輸送特性を示すことを明らかにした。

第 4 章「p- and n-Channel NIR-photo-thermo-electrical Conversion Devices based on Ultralow Energy Gap Conjugated Polymers(狭エネルギーギャップ共役系高分子を用いた p 型と n 型近赤外光熱電変換素子)」では、3 章で合成した大気安定な n 型特性と 0.60 eV の光学的エネルギーギャップを示す P(TzQI-TDPP)と p 型特性と 0.66 eV の光学的エネルギーギャップを示すチエノイソインジゴホモポリマー（PTII）を用いて、近赤外領域の光エネルギーを吸収し、熱エネルギーを介して熱起電力として取り出す近赤外光熱電変換素子を作製し、その特性を評価している。ポリマー薄膜に近赤外レーザー光を照射することで、光エネルギーを熱エネルギーへ変換し、最終的に熱起電力として出力可能であることを示した。さらに用いるポリマーの電荷の極性に応じて得られる熱起電力の符号が変化することを見出し、近赤外光熱電変換材料として狭エネルギーギャップポリマーは有用であることを示した。

第 5 章「General Conclusions(総括)」では、本研究の結果を総括するとともに、QI 骨格の特徴や可能性、近赤外光熱電変換の課題や展望について述べている。