

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 エネルギー	系 コース
学生氏名： Student's Name	長谷川 司	

申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	松本 英俊
指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「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)」と題し、以下の 5 章から構成されている。

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にした。

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。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	長谷川 司		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	松本 英俊	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

n-Channel organic semiconductors are attractive materials for a wide variety of potential applications including n-channel organic field-effect transistors, organic photovoltaics, organic light emitted diodes, and thermoelectric devices. To date, tremendous efforts have been devoted to explore n-channel small molecules and polymers, which lag behind their p-channel counterparts because n-channel materials that stably operate under air conditions are still rare. For designing n-channel organic semiconductors, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level is a key factor; deep LUMO levels are desirable in order to facilitate electron injection from the electrode and enhance the electrochemical stability of the organic materials. One approach for effectively reducing the LUMO level of organic molecules is to add strong electron-withdrawing groups onto the π -framework. Quinoxalineimide (QI) building block possesses relatively strong electron-withdrawing ability and is a potential candidate for preparing n-channel materials. In this dissertation, a new series of QI-based small molecules (i.e., halogenated or heterocycle-fused QIs) and polymers (i.e., donor-acceptor copolymers) were synthesized in an attempt to produce air-stable n-channel organic materials, and their structure-property relationships are investigated. As a result, I have developed QI-based copolymers with unique features, such as a low LUMO level, ultra-long wavelength light absorption, and relatively high electrical conductivity. Finally, to utilize the properties of these materials for energy harvesting applications, photothermoelectric conversion devices, which convert the second near-infrared (NIR-II) light to electricity through a sequence of typical photothermo and thermoelectric conversion steps, were fabricated and evaluated. This study demonstrates that the π -frameworks of newly developed halogenated or heterocycle-fused QIs have versatile synthetic functionality for use as promising electron-deficient building blocks to obtain n-channel semiconducting materials. Moreover, PTE performance results imply that ultralow-energy-gap polymers can be applied in the fields of sensing, imaging, PT therapy, energy harvesting, etc. as components of devices utilizing NIR-II light.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).