

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チエノイサチンを拡張した有機半導体の分子設計
Title(English)	Molecular Design of Organic Semiconductors Based on Extended Thienoisatins
著者(和文)	劉東昊
Author(English)	Dongho Yoo
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11504号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森 健彦,大内 幸雄,松本 英俊,道信 剛志,川内 進
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11504号, Conferred date:2020/3/26, 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	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	劉 東昊		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	森 健彦	
			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 Organic Semiconductors Based on Extended Thienoisatins (チエノイサチンを拡張した有機半導体の分子設計)」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 (緒論)」では有機エレクトロニクスの歴史と有機電界効果トランジスタの動作原理および代表的な材料をキャリアごとに分けて記述している。さらに、本研究で基礎骨格としているチエノイサチンの特徴とそれを拡張した既報の分子例を紹介したうえで、本研究におけるチエノイサチンを拡張した有機半導体材料開発の方針とその目的について説明している。

第2章「Experimental Details (実験)」では本研究で使用している実験装置について説明し、実験方法と実験原理について明らかにしている。

第3章「N-Unsubstituted Thienoisindigos: Preparation, Molecular Packing, and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors (N 無置換チエノイソインジゴ: 合成、分子配列、アンバイポーラ電界効果トランジスタ)」では無置換チエノイソインジゴ (TIIG) の合成法を新たに開拓し、その S 原子の  $\alpha$  位にフェニル基を導入した誘導体 (Dph-TIIG) とともに N 位ヘキシル置換体との比較を行っている。TIIG と Dph-TIIG は薄膜トランジスタにおいてアンバイポーラ特性を示し、TIIG の移動度は N-hexyl TIIG に比べ、1 桁から 2 桁程度まで向上している。さらに、Dph-TIIG においては N-hexyl Dph-TIIG に比べ、移動度が 2 桁以上向上しているが、これは結晶構造の違いに由来する結果で、N-hexyl TIIG では適切な伝導パスのない零次元分子パッキングが確認されたのに対し、TIIG は一次元伝導パスを示す  $\pi$  スタッキング構造を形成している。また、N-hexyl Dph-TIIG においても一次元性スタッキング構造が確認されたが、Dph-TIIG は 2 次元伝導パスを有するブリックワーク構造を構築している。N 位無置換体の結晶構造における伝導パスの次元性の増加がトランジスタ特性の改善に繋がり、トランジスタ材料としての優位性が確認されたと考察している。

第4章「Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on N-Unsubstituted Thienoisindigo Derivatives (N 無置換チエノイソインジゴ誘導体のアンバイポーラ有機電界効果トランジスタ)」では非対称 TIIG 類縁体である N 位無置換のチエノベンゾイソインジゴ (CS) およびチエノピリジンイソインジゴ (NS) と、TIIG の S 原子の  $\alpha$  位置換体であるジチエニル TIIG (Dth-TIIG)、ジフルル TIIG (Dfu-TIIG)、ビス (1-フェニル-5-ピラゾリル) TIIG (Bis(1-ph-5-py)-TIIG) について記述している。CS と NS は TIIG と同程度のエネルギーレベルを示し、アンバイポーラ特性を示している。各々の化合物の結晶構造では分子間相互作用が多数観測されたが、CS では一次元  $\pi$  スタッキング構造が確認され、NS は曲がっている分子構造によりダイマースタック構造を形成している。どちらの分子もスタック方向における LUMO 間のトランスファー積分が大きく、電子輸送の方がホール輸送より優勢であると報告している。三種類の  $\alpha$  位置換体においては置換基により結晶構造が大きく変化し、Bis(1-ph-5-py)-TIIG では置換基が分子骨格に対して大きくねじれ、薄膜ではアモルファスになることが確認され、トランジスタ特性が著しく低下している。Dth-TIIG はブリックワーク構造を構築しているが、分子全体が反転しているディスオーダーが存在しており、Dfu-TIIG は一次元  $\pi$  スタッキング構造を形成するため、どちらの分子においても Dph-TIIG よりトランジスタ特性が若干低下している。Dth-TIIG における分子レベルディスオーダーは類似構造を持つ高分子におけるディスオーダーを示唆している。

第5章「n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Bisthienoisatin Derivatives (ビスチエノイサチン誘導体の n 型有機電界効果トランジスタ)」ではチエノイサチンの S 原子の  $\alpha$  位を酸化のカップリング反応することで得られるビスチエノイサチン (BTI-R) とその  $\beta$  位カルボニル基にジシアノメチレン官能基を導入した誘導体 (BTICN-R) の各種アルキル R (プロピル、ヘキシル、2-エチルヘキシル) 置換体について記述している。BTI は四つのカルボニル基により LUMO レベルが  $-3.8$  eV と深くなり、n 型特性を示している。BTICN は LUMO が  $-4.3$  eV 程度とさらに深くなり、経時安定で大気安定な n 型特性を発現している。これらの分子種では一次元  $\pi$  スタッキング構造が観測されたが、アルキル基の種類により異なるパッキングパターンを形成することが確認されている。その中で 2-エチルヘキシル基を導入した BTICN で最大移動度  $0.21$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を達成している。この分子はスタックしている分子間で硫黄原子が向かい合う配列を形成するため、トランスファー積分が大きくなったことが高移動度達成の原因であると考察している。

第6章「Bulky Phenylalkyl Substitutions to Bisthienoisatins and Thienoisindigos (ビスチエノイサチンおよびチエノイソインジゴへのかさ高いフェニルアルキル置換)」では BTI と TIIG およびジベンジチエノイソインジゴ (DBTII)

にベンジル基と 2-フェニルエチル基を導入した分子を合成し、トランジスタ特性を比較している。2-フェニルエチルを導入した BTI はスリップしたヘリングボーン構造をもつが、他の分子では一次元  $\pi$  スタッキング構造が維持されると報告している。どの骨格においても 2-フェニルエチル置換体の方が改善されたトランジスタ特性を示しているが、これはエチレンスペーサーにより骨格に対してあまりねじれないフェニル基の配向に起因すると説明している。AFM や X 線回折による薄膜評価でも 2-フェニルエチル置換体の方がより均一な配列を形成することを述べ、結晶構造と合わせて高いトランジスタ特性の要因について考察している。

第 7 章「General Conclusion (総括)」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、本研究では二種類のチエノイサチン拡張体であるチエノイソインジゴとビスチエノイサチンに着目し、原子置換、官能基の導入、アルキル基の導入や除去、嵩高い置換基の導入等の方法で分子設計を行うことでトランジスタ特性の改善と構造—特性の関係性の解明を果たしており、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。

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 1 copy 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： 材料 系  
Department of, Graduate major in エネルギー コース  
学生氏名： 劉 東昊  
Student's Name

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

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis covers several kinds of organic semiconductors based on extended thienoisatins. Because thienoisatin has two reaction sites, it is possible to selectively extend thienoisatin by using appropriate reagents. Therefore, various derivatives and analogs have been synthesized as small-molecule organic semiconductors to study structure-property relationships by investigating thin-film transistor properties together with the crystal structures, electrochemical properties, and thin-film properties.

*N*-unsubstituted thienoisoindigo (**TIIG**) and the  $\alpha$ -substituted diphenyl derivative (**Dph-TIIG**) have been prepared in Chapter III. These molecules exhibit ambipolar transistor properties as expected from the narrow energy gaps. Owing to the tilted phenyl groups of **Dph-TIIG**, this molecule has a hybrid of brickwork and herringbone structures, whereas **TIIG** forms a stacking structure. When compared to *N*-hexyl substituted molecules, dimensionality of conduction path in **TIIG** increases from zero to one and that of **Dph-TIIG** increases from one to two, and the transistor properties are improved, where the *N*-unsubstituted molecules are advantageous as transistor materials.

In order to investigate a hybrid of isoindigo and **TIIG**, **CS** (thieno-benzo-isoindigo) and **NS** (thieno-pyridine-isoindigo) have been prepared in Chapter IV. The energy levels deepen in the order of **TIIG** < **CS** < **NS** according to the order of electron withdrawing ability of the substituted rings. Even though many interactions are observed in the crystal structures of **CS** and **NS**, **CS** has a stacking structure and **NS** constructs a dimerized stacking structure due to the twisted molecular structures. Owing to the large transfer integrals of LUMO, these molecules exhibit moderate mobilities with *n*-dominant ambipolar properties similarly to **TIIG**. In addition, **Dth-TIIG** ( $\alpha$ -thienyl-substituted **TIIG**), **Dfu-TIIG** ( $\alpha$ -furyl-substituted **TIIG**), and **Bis(1-ph-5-py)-TIIG** ( $\alpha$ -(1-phenyl-5-pyrazolyl)-substituted **TIIG**) have been prepared in Chapter IV to identify the  $\pi$ -skeleton extension effects. It is confirmed that crystal structures change according to the  $\alpha$ -substituents. Because of the largely tilted substituents in **Bis(1-ph-5-py)-TIIG**, thin-films of this molecule constitute amorphous grains and the transistor property is obviously reduced. **Dfu-TIIG** forms a stacking structure, while **Dth-TIIG** forms a brickwork structure with flipping disorder. Therefore, these molecules show slightly degraded mobilities in comparison with **Dph-TIIG**, and molecular disorder observed in **Dth-TIIG** suggests possibility of the same kind of disorder in polymers with similar chemical structures.

In Chapter V, bithienoisatins (**BTI-R** with *R* = *n*-propyl, *n*-hexyl, and 2-ethylhexyl) and the dicyanomethylene derivatives (**BTICN-R** with *R* = *n*-propyl, *n*-hexyl, and 2-ethylhexyl) have been prepared. The crystals have uniform stacking structures, but the packing pattern of the stacks varies depending on the alkyl chains. These materials show *n*-type transistor properties, and **BTICNs** exhibit greater performance than **BTIs** with remarkable long-term air stability, which is resulted from the quite low-lying LUMO levels about -4.3 eV of **BTICNs**. In particular, **BTICN-EH** shows the maximum electron mobility exceeding  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  due to the large transfer integrals.

In Chapter VI, bulky substituents, benzyl (**Bn**) and 2-phenylethyl (**EtPh**), have been introduced to **BTI**, **TIIG**, and dibenzothienoisoindigo (**DBTII**). Uniform stacking structures are maintained in these molecules, but only in **EtPh-BTI**, a two-dimensional slipped herringbone structure is observed. The benzyl groups are largely distorted from the molecular core, but the 2-phenylethyl groups are slightly twisted owing to the ethylene spacer. Therefore, 2-phenylethyl substituted molecules show relatively fine thin-film qualities, while in the thin films of **Bn-TIIG** and **Bn-DBTII**, two kinds of molecular orientations coexist randomly resulting in poor thin-film qualities. This is reflected in much better performance of the transistor properties in the 2-phenylethyl substituted molecules.

The present work demonstrates molecular modifications of organic semiconductors such as atom substitutions, introduction of functional groups, introduction or removal of alkyl groups, and introduction of bulky substituents by using extended thienoisatins. From these kinds of molecular engineering, improved device performance as well as elucidation of structure-property relationships can be achieved. These results contribute to the development of organic semiconductors.

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).