

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)	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	長谷川 司
		氏 名	職 名	氏 名
論文審査	主査	松本 英俊	准教授	川内 進
審査員	審査員	森 健彦	教授	
		バッハ マーティン	教授	
		間中 孝彰	教授	

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、英語で書かれており、以下の5章から構成されている。

第1章「Introduction (序論)」では、有機半導体材料の研究動向を概観している。n型半導体特性を示す有機材料の課題について整理し、大気下での安定性を得るには、分子が深い最低空軌道 (LUMO) を有することが重要であることを指摘し、本研究における分子設計の指針とその目的について述べている。

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型有機半導体に向けた分子設計)」では、オリジナルな分子骨格であるキノキサリンイミド (QI) について LUMO 準位を深くするための化学修飾を検討している。4種類のハロゲン置換体と2種類のヘテロ環縮環体の計6種類の新規 QI 誘導体を合成し、その物性を評価している。誘導体の LUMO 準位は導入された官能基の電子求引性の強さに従って深くなり、全ての QI 誘導体について n型の半導体特性が得られたことを報告している。さらにチアジアゾールを縮環した誘導体 (TzQI) が最も深い LOMO 準位 (-4.01 eV) を有し、大気下でも安定な n型半導体特性を示すことを明らかにしている。

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) を用いたドナー・アクセプター型の交互共重合体を合成し、それらの物性に与える QI 誘導体モノマーの効果について調査している。交互共重合体の LUMO 準位は QI 誘導体モノマーの LUMO 準位に従って深くなることに加えて、全ての交互共重合体で吸収スペクトルが大きく長波長側にシフトし、近赤外域にまで到達することを報告している。特に TzQI と TDPP の交互共重合体 (P(TzQI-TDPP)) 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 (E_g^{opt}) を示しており、この特異的に狭い E_g^{opt} が、キノイド安定化エネルギーの計算から、P(TzQI-TDPP)の芳香族性とキノイド性の良好なバランスによって実現されたと結論づけている。さらに、P(TzQI-TDPP)は最も深い LUMO 準位 (-4.17 eV) を有し、大気下でも安定な n型優位のアンバイポーラ型半導体特性を示すことを明らかにしている。

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高分子を用いた p 型および 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で n 型優位の半導体特性を示す狭エネルギーギャップ高分子 (TzQI-TDPP, $E_g^{opt}=0.60$ eV) と p 型半導体特性を示す狭エネルギーギャップ高分子 (チエノイソインジゴホモポリマー, PTII, $E_g^{opt}=0.60$ eV) 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デバイス (近赤外光熱電変換素子) を作製し、その性能を評価している。狭エネルギーギャップ高分子の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、最終的に電荷キャリアの極性に応じた符号の熱起電力を出力できることを報告している。さらに作製した薄膜デバイスはレーザー光の照射に対して優れた応答性を有することも見出し、狭エネルギーギャップ高分子が近赤外光熱電変換材料として有用であることを示している。

第5章「General Conclusion (総括)」では、本研究の結果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

これを要するに本論文は、新規な分子骨格を用いたさまざまな n 型有機半導体を報告し、優れた大気安定性と電子輸送特性を示す有機半導体材料を開発するとともに、近赤外光を利用した発電デバイスへの応用可能性を示したものであり、工学上および工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

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。