

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	深いLUMOレベルを目指した液晶性有機半導体の合成と特性に関する研究
Title(English)	Study on Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Organic Semiconductors toward Having Low-LUMO Level
著者(和文)	楊明聰
Author(English)	Mingcong Yang
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11343号, 授与年月日:2019年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:飯野 裕明,梶川 浩太郎,間中 孝彰,大見 俊一郎,石川 謙,加藤 隆志, 清水 洋
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11343号, Conferred date:2019/12/31, 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

(博士課程)

## 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	Ming-Cong Yang		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	飯野裕明	准教授	審査員	石川謙	准教授
	審査員	梶川浩太郎	教授		加藤隆志	特任教授
		間中孝彰	教授		清水洋	奈良先端大 特任教授
		大見俊一郎	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study on Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Organic Semiconductors toward Having Low-LUMO Level」と題し、英文7章より構成されている。

第1章「Introduction」では、有機半導体材料を概観し液晶性有機半導体材料の有用性を述べている。液晶性を有する材料は平坦性の高い薄膜を溶液プロセスで容易に製膜できる。しかしながら、現在報告されているほとんどの液晶性有機半導体材料は p 型であり、電子輸送材料としては最低空軌道 (LUMO) が浅く電極からの電子注入が困難で、電子の輸送においてトラップの影響を受けやすい。このような状況から、本研究の目的は、深い LUMO レベルを有する液晶性有機半導体の設計及び合成と電荷輸送特性の評価により、電子輸送性に優れた n 型液晶性有機半導体を開発することであると述べている。

第2章「Experimental methods」では本研究で合成した物質の化学構造及びその合成経路、合成された新規材料の液晶相転移挙動及びそれらの凝集構造の解析手法、光学特性や酸化還元電位、電荷輸送特性 (Time-Of-Flight:TOF 法) などの評価法について述べている。

第3章「Synthesis and characterization of unsymmetrically substituted dibenzo[c,h][2,6] naphthyridine (DBN) derivatives」では深い LUMO レベルを有するコア構造の探索として量子化学計算を用い、これまでに報告されていたクリセン骨格に窒素原子を導入することにより深い LUMO レベルが期待されるジベンゾナフチリジン (DBN) 構造に注目している。非対称構造を有する3つの DBN 誘導体を合成し、低次秩序のスメクチック (Sm) 液晶相である SmA 相が幅広い温度域で発現することを明らかにしている。さらに、塩素原子を片側に有する C1-DBN-C10 の SmA 相における電荷輸送特性を TOF 法にて検討し、 $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  台の移動度を示し、幅広い液晶相温度領域での Gaussian disorder model に基づく解析により、塩素原子由来の大きな永久双極子 (2.86D) により、大きな状態密度の分布幅 ( $\sigma = 109\text{meV}$ ) を生じさせていることを明らかにしている。

第4章「Synthesis and characterization of symmetrically dialkylated dibenzo[c,h][2,6] naphthyridine (DBN) derivatives」では、2本のアルキル鎖を有する DBN 誘導体の合成および電荷輸送特性を評価している。高純度に精製した低次秩序の液晶相 (SmC 相) では正電荷および負電荷ともにイオン伝導ではなく電子性伝導であること、さらに永久双極子を持たない材料にもかかわらず移動度が  $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  台と小さく、移動度が電場および温度に依存することを明らかにしている。

第5章「The origin of disorder mechanism in DBN derivatives」では、2本のアルキル鎖を有す

る DBN 誘導体の SmC 相における電子の移動度の電場・温度依存性を Gaussian disorder model に基づく解析から、比較的大きな状態密度の分布幅 ( $\sigma = 85\text{meV}$ ) を有することを明らかにしている。この状態密度の分布幅の起源として DBN 構造は永久双極子を持たないものの、電子分極率が大きいためキャリアによって誘起された局所的な電気双極子の効果を指摘している。

第 6 章「Synthesis and characterization of tetracene derivatives with quinone moiety」では、DBN 誘導体および新たに合成した 3 つのテトラセン誘導体の有機トランジスタ応用について評価した結果を述べている。DBN 誘導体では液晶性の発現を利用して溶液プロセスにより薄膜の製膜は容易に行えたが、LUMO レベルが  $-3.3\text{eV}$  と浅いため大気中では n チャネルの有機トランジスタが動作しないと述べている。一方、LUMO レベルが  $-4.1\text{eV}$  のテトラセン誘導体では液晶性を発現せず溶液プロセスでの薄膜作製が困難で、トランジスタ動作は確認できなかったことを述べ、トランジスタ応用には深い LUMO レベルを有する有機半導体の液晶性付与が必要であると結論している。

第 7 章「Conclusion and perspective」では、本研究で得られた結果をまとめ、n 型液晶性有機半導体材料の今後の課題と展望について述べている。

以上を要するに、本論文は棒状構造を維持しながら深い LUMO レベルを有するスメクチック液晶相を発現する液晶材料として DBN 誘導体を設計し、その電荷輸送特性評価から、新たに、キャリアによる局所的な誘起双極子が状態密度の分布幅を広げる原因となることを明らかにしたもので、深い LUMO レベルを有しながら高移動度を実現できる液晶材料の設計に新たな指針を与えるものとして、工学上並びに工業上寄与するところが大きい。したがって、我々は本論文が博士(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。