

審査の結果の要旨

氏名 櫻井 庸明

有機電子デバイスの開発に注目が集まる今日において、望みの電子機能を有する有機半導体の分子設計指針を開拓することは最重要課題の一つである。特に近年、巨大なパイ共役系分子に対し流動性側鎖を付与することで自己組織的に一次元電荷輸送経路を構築させ、液晶性有機半導体を得るという方法論が確立されている。しかしながら、過去の報告では骨格分子の化学構造に注目が集まる場合が多く、側鎖の戦略的な設計によって骨格分子の新たな機能を引き出すという概念は提唱されていなかった。本論文では、材料分野での利用報告のない巨大パイ共役系分子である「縮環ポルフィリン二量体」を基盤とし、混じり合わない二種類の側鎖を用いた巧妙な分子設計により、その集合構造を制御し、電子機能を引き出すことを目的とした研究について述べている。

序論では、はじめに有機物の電子伝導の発見から現在汎用的に用いられている有機半導体に至るまでの目覚ましい研究成果について述べている。次に、液晶性有機分子中の電荷輸送の発見の歴史および、近年報告されている液晶性有機半導体の分子設計について紹介している。さらに、 π 共役系分子の集合構造が電荷輸送能に影響を与える研究例について紹介し、分子設計による集合構造の制御が材料開拓に重要であることを示している。最後に、縮環ポルフィリン二量体に関するこれまでの基礎的な研究成果について述べている。

第1章では、縮環ポルフィリン二量体を用いた初となる液晶性有機半導体の開発について述べている。示差走査熱分析や顕微鏡観察、X線回折測定による解析によって、分子骨格の周辺を脂肪鎖のみで修飾した縮環ポルフィリン銅錯体が予想外にもアモルファス物質を与えたのに対し、脂肪鎖と親水鎖で非対称に修飾した分子がコラムナー液晶相を形成することを見出している。また、脂肪鎖と親水鎖がナノスケールで相分離した相構造を明らかにし、コラムナー相発現の駆動力について説明している。さらに、電極レス過渡伝導度測定および過渡吸収スペクトル測定により、縮環ポルフィリンを基盤とする液晶材料が電子を主なキャリアとするn型半導体特性を示し、そのナノスケールにおける電子移動度が既存の液晶材料を上回ることを明らかにしている。

第2章では、第1章で実演した「互いに混じり合わない2種類の側鎖導入に

よる π 共役系分子の「カラム状自己組織化」の概念をより一般化し、脂肪鎖およびセミフルオロアルキル鎖を導入した新たな分子に対しても同様の現象が観測されることを見出している。一方で、上記と対照的に、セミフルオロアルキル鎖のみを導入した縮環ポルフィリン銅錯体が、異なる相構造を持つカラムナール液晶相を形成し、ホール輸送性を持つ p 型半導体として振る舞うことを報告している。第 2 章で観察された現象は、非会合状態では全く同じ電子状態を有する π 共役系分子に対し、「側鎖の相溶性/非相溶性」を利用した分子設計によって異なる集合構造を誘導することで、材料の電子的性質を大きく変える可能性について示した初となる例であり、有機半導体の分子設計指針に新たな知見を与えたという意味で大変意義深い。

第 3 章では、側鎖の分子設計を変えた化合物群を合成し、自己組織能や電荷輸送特性に与える影響について系統的に調査している。縮環ポルフィリン二量体に関して、脂肪鎖のみを用いても、その側鎖本数と導入位置を適切に選べばカラム状自己組織化が可能であることを示している。この設計にさらに「側鎖の相溶性/非相溶性」の概念を取り入れることで得た化合物は、カラム構造の熱安定性が劇的に向上し、その電荷輸送特性もさらに上昇することを示している。すなわち第 3 章では、 π 共役系分子骨格に対し、その電荷輸送特性の向上を狙った集合構造を構築するための新たな分子設計戦略を提示している。

第 4 章では関連研究として、 π 共役系分子の平面性が自己組織能に与える大きな影響について言及している。縮環ポルフィリン金属錯体を用いた新たな液晶材料中において、ある中心金属では π スタックした分子のカラム構造が基板に対し自発的に垂直配向することを偏向顕微鏡観察により見出している。熱物性の調査および計算シミュレーションにより、垂直配向を可能にする錯体は π 平面が歪んでおり、 π スタック能が低下することで基盤からの「核成長・カラムの伸長」が優先することを提示している。本系は、中心金属種の差異により分子の平面性を変化させ、カラム構造そのものを変えずに、その基板への配向能のみを変化させた極めて明解な例である。これは、電子デバイスへの応用の際に重要な基板への配向挙動に対して新たな知見を与えたという点で意義深い。

以上、本論文では、 π 共役系分子に対して、混じり合わない二種類の側鎖を用いた分子設計によりその集合構造を様々に制御し、有機半導体としての電子機能を引き出す方法論について述べられている。 π 共役系分子骨格そのものに最も注目が集まる現状において、周辺側鎖による集合構造の制御が電子機能を大きく変化させることを実演し、分子設計による構造・物性制御の方法論を提示した本研究は基礎化学的に極めて重要であり、材料・エネルギー科学分野の今後の発展に大きく寄与することが見込まれる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。