

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大澤 輝恒

広い π 共役系コアの周辺に柔軟な側鎖を有するディスク状分子は、自己組織化によりカラム構造を形成しやすい。ディスコティック液晶は、このカラムが二次元的に集合したソフトマテリアルであり、この一次元カラムは電荷キャリアの異方的な輸送パスを提供する。そのため、ディスコティック液晶は、有機薄膜トランジスタや有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクスデバイスのコンポーネントとして期待されている。しかし、実際にディスコティック液晶を有機エレクトロニクスに応用するには、導電カラムを目的とするデバイスに適した方向に大面積で配向させる必要がある。この実現には、基板と分子との相互作用や分子と分子の相互作用を精密に制御することが重要であると考えられるが、分子の一義的配向をデバイスレベルの巨視的スケールで実現するための分子設計は存在しない。本論文では、電子求引性官能基であるエステル基を介して側鎖を連結したディスコティック液晶による自発的かつ大面積一軸配向の実現とそれによる異方的な伝導性特性について述べている。

第1章では、研究背景としてディスコティック液晶のカラムナー相の配向制御の重要性と、過去に報告されている配向制御法について詳細に説明している。一般に液晶の配向制御には基板表面の修飾や電場を用いる方法が知られているが、本研究では、分子を自発的に配向させるためのデザインを開拓することが目的であることを述べている。

第2章では、ディスコティック液晶の大面積一軸配向の実現に向けた新たな分子設計として、電子求引基である6つのエステルを芳香族コアに導入することを提案している。実際に数種のアシル鎖をエステルを介して導入したトリフェニレン誘導体を合成し、それらの液晶挙動を詳細に検討している。その結果、本研究で設計したトリフェニレン誘導体は高い秩序性を有するカラムナー液晶を与えるばかりでなく、12種類の異なる基板に対して大面積で垂直配向することを見出している。この高度な秩序性と特異な配向挙動をメチルエステル誘導体の単結晶X線構造解析から考察し、高秩序なカラム構造の形成にはトリフェニレン分子に導入したエステル基から生じる双極子-双極子相互作用とコア間に働く静電反発の抑制効果が寄与していることを見出している。液晶誘導体においても同様の効果により、長距離で高度に秩序化したカラム形成が起り、結果として基板によらず大面積垂直配向が実現したと推察している。このエステルを用いた分子設計戦略は、従来の物理的手法では実現困難な分子配向制御を容易に達成できるため非常に有用である。さらに、垂直配向した液晶の光伝導特性を評価し、基板に垂直方向では平行方向に対して10倍大きい電荷輸送特性を見出している。これらの成果は、垂直方向の電気伝導特性が必要とされる有機薄膜太陽電池などの有機半導体材料に対して有用な知見であることが述べられている。

第3章、第4章では、第2章において見出した分子デザインに基づき、配向性を示すn型液晶半導体の開発について述べている。第3章では、電子求引基をコアと側鎖の両方に導入した6つのエステル基を有するヘキサアザトリフェニレン誘導体を合成し、その性質を詳細に検討している。これらの分子は強い電子受容性を有していたが液晶性を示さず、単純にコアに電子求引基を導入する分子設計では配向性n型液晶半導体が得られないことを示唆している。この実験結果を受け、第4章では、側鎖末端にフルオロアルキル基を導入したトリフェニレン誘導体の検討について述べている。種々の測定から、単純なアルキル鎖を有するトリフェニレン誘導体に比べ、フルオロアルキル基を導入した場合に得られる液晶性カラム間の秩序が向上することを見出している。これは、フルオロアルキル側鎖とコアとの間で疎フッ素・親フッ素効果によりナノ相分離が起こり、カラム間の相互作用が強く誘起されたためであると結論づけている。さらに、光伝導度測定からフルオロアルキル鎖を導入したトリフェニレン誘導体がホールに対しては $6.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、エレクトロンに対しては $7.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高いキャリア移動度を持つ両極性有機半導体であることを見出している。

第5章では、側鎖末端にイオン間相互作用を導入した液晶分子が示す三次元秩序構造と、その液晶分子の配向特性について報告している。液晶挙動の詳細な検討から、側鎖末端にイミダゾリウム塩を有するエステル基がコアに直結したトリフェニレン誘導体は、等方相からの冷却過程において、 189°C から 105°C で *Ia3d* 型の Cubic 相を、 105°C から 61°C 、 61°C から 20°C で *P2₁/a* 型の2種類の三次元 Orthorhombic 構造を形成することを見出している。エーテル基を有する類縁体が形成する液晶との比較から、本研究で見出した三次元秩序構造の発現には、エステル基がコアに直結したトリフェニレン誘導体が示す強い π スタッキングが寄与していることを明らかにしている。さらに、その三次元 Orthorhombic 構造が、基板に対して水平方向に巨視的に一軸配向することを見出している。この一軸配向は、極性基であるイミダゾリウム基と基板が強く相互作用した結果であると述べている。

結論では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文では、エステル基を効果的に導入することにより、ディスコティック液晶分子の自発的な一軸配向を実現し、その配向性により異方的な機能発現に成功している。また、その配向メカニズムについても構造化学的見地から詳細に検討がなされている。これらの成果は、今後の有機材料工学、特に有機半導体材料の発展に寄与するところが多い。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。