

## 審査の結果の要旨

氏名 李廷湖

有機半導体は、既存のシリコン半導体に匹敵する高い電気伝導度を示すと理論予想されているうえ、シリコン半導体では困難な軽量性・柔軟性電子デバイスの開発を可能とし、さらにシリコン半導体に比べはるかに低コストかつ低環境負荷プロセスで製造できるなどの特徴を有し、次世代電子材料として高い注目を集めている。さらに、有機化学・超分子化学的手法を駆使し、電気的特性を分子レベルで精密に制御できる点もまた、他材料と比べた際の有機半導体の最大の利点である。しかしながら現時点では、有機半導体の電気伝導度は無機半導体と比べて極めて低いことが、深刻な課題となっている。最も有効な打開策として、従来の有機半導体材料では全く制御されていない「分子一つ一つの配向」を制御することで、キャリア移動を一方向に制限することが挙げられる。このような分子配向制御を実現するためには、構造秩序性と動的特性とを併せ持つ液晶材料が、他材料（結晶性材料・アモルファス性材料など）に比べて有利である。本論文では、カラム状集合構造を取り易い液晶として、トリフェニレン分子を中心骨格とする円盤形液晶を用い、その側鎖末端に2種類の官能基を導入することにより、液晶カラムの構造や性質（配向挙動・他材料との親和性・構造維持能）のチューニングを試みている。これを通じ、巨視的な異方性をもつ有機半導体材料の開発を目的とした研究について述べている。

序論では、まず、他材料と比べた際の有機半導体の特徴・長所について述べている。その後、液晶、とりわけ円盤形液晶の歴史・一般的性質・重要な過去の研究について解説している。ここでは、液晶の分子設計・化学的/物理的特性・液晶分子集合体の構造・その解析法が詳しく述べている。続いて、液晶集合体を巨視的に一方向に揃えることが、有機太陽電池や有機発光ダイオードなどの電子デバイスの性能を向上させる上で極めて重要なポイントであることが、事例とともに説得力のある形で主張されている。最後には、トリフェニレンを用いた初期の研究から最新のものまでを紹介し、本研究の目的に対しこの分子を

選択した妥当性が明確に述べられている。

第一章では、トリフェニレン円盤形液晶と単層カーボンナノチューブとの複合材料について述べている。相溶性の乏しい二つの物質の親和性を向上させるため、イミダゾリウム塩型イオン液体が単層カーボンナノチューブとの混合によりゲルを形成するという過去の報告に基づき、イミダゾリウム塩を液晶の側鎖の末端に導入した。その結果、過去の全ての報告を大幅に上回る非常に高い比率で、カーボンナノチューブと液晶と混合させることに成功した。その値は他の液晶材料に比べて100倍以上という破格の混合比率である。さらに、カーボンナノチューブの混合により、液晶カラムが基板に対し自発的に垂直配向するという、前例のない現象を見いだした。液晶カラムの配向方向は、剪断応力を印加することで、垂直から水平へと簡単に変えることができる。興味深い点は、剪断応力の印加は、液晶カラムのみならず、系中のカーボンナノチューブの水平配列を誘起するという点である。すなわち、本複合材料中では、分子の配向方向を自在かつ可逆的に制御することができる。さらに興味深いことに、それぞれの配向状態で電気伝導度を測定した結果、その異方性が明確に確認された。このように、極めて簡便な操作により、電気伝導の方向性を任意に制御できる有機半導体材料の開発に成功した。

第二章では、液晶の分子配向の光重合によって固定化することで、垂直配向した異種二層の有機半導体材料の開発について述べている。光重合能をもつ液晶として、共役ジエン基を側鎖の末端に導入したトリフェニレン誘導体を新規に合成した。この化合物は、熔融状態から液晶温度範囲へ徐冷することにより、自発的に垂直配向する。少量の光ラジカル重合開始剤存在下、垂直配向状態にて可視光照射することにより、液晶分子のラジカル重合が効率よく進行し、カラムの垂直配向を反永久的に保持した高分子が得られる。この高分子は溶媒に対して不溶であるため、スピニングにより、この上に別の液晶を集積することができる。本論文では二層目の液晶として、一層目と同じトリフェニレン液晶分子に対し、様々な電子アクセプター分子を添加することで得られる電荷移動錯体を用いている。ただし、単独では自発的垂直配向能をもつこのトリフェニレン液晶分子が、電荷移動錯体を形成することより、その能力を失ってしまうことが分かった。しかしながら、予想外かつ幸いなことに、この電荷移動錯体（二層目）を垂直配向した高分子（一層目）の上に集積した場合、両層の構成ユニットが類似の分子構造を持つために、一層目が二層目の「エピタキシャル」成長を促し、電荷移動錯体（二層目）も垂直配向することが明らかとなった。一連の操作で得られた二層の垂直配向材料を用い、正孔移動度を測

定したところ、分子配向が制御されているサンプルとそうでないものとの差が確認された。電荷キャリアを電極に対し垂直に輸送する構造は、有機太陽電池や有機発光ダイオードにおける理想状態であるが、その構築は極めて困難であり、一般的手法はこれまでに皆無であった。本研究により、この構造を構築する初めての一般法が提案されたことになる。

以上、本論文では、トリフェニレン中心の円盤形液晶の分子方向を制御することにより、巨視的な異方性をもつ電子材料の開発及び、その電子性能評価について報告している。ここで提案・実証された概念は、基礎科学的に重要な意味を持つとともに、実用を志向した有機半導体材料の開発に対しても大きく貢献すると見込まれる。

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。