

博 士 論 文

**Development of Organic Semiconductors with High Carrier Mobility
and High Photoluminescence Efficiency**

(高キャリア移動度・高発光効率の両立を目指した有機半導体の開発)

男 庭 一 輝

平成 26 年

Contents

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Biphenyl End-capped Furan-incorporated Oligomers

Chapter 3. Biphenyl End-capped Bithiazoles

Chapter 4. Biphenyl End-capped Bioxazoles

Chapter 5. Pyrene End-capped Oligothiophenes

Chapter 1. General Introduction

高性能有機発光電界効果トランジスタ(OLETs)材料の開発は、電流励起型有機レーザー実現における最重要課題である。電流励起型有機レーザーの実現は、レーザー波長の多様性を広げるだけでなく、薄型ディスプレイ開発を大きく前進させる重要な基礎技術として期待されている。有機レーザー実現には、高キャリア移動度と高発光効率を両立した材料の開発が不可欠である。ところがこの2つの機能は、固体状態における分子間相互作用に依存しており、相補的な関係にある。すなわち、相互作用増加は移動度の上昇と発光効率の低下を招き、相互作用減少は移動度の低下と発光効率の上昇を招く。そのため、結晶状態におけるパッキング構造を適切に制御し、両機能を最大限に高める材料設計が必須となる。本研究では、骨格サイズの異なる複素環(チオフェン、フラン、チアゾール、オキサゾール)やピレンを用いたオリゴマー型材料の開発により、キャリア移動度及び発光効率の精密制御を行った。

Chapter 2. Biphenyl End-capped Furan-incorporated Oligomers

フラン環を用いたオリゴマー材料として **BPFT** 及び **BP2F** の合成を行った(Fig. 1)。X線結晶構造解析から得られた **BPFT** のパッキング構造は、平面性の高い構造(Flat)と湾曲した構造(Bent)が折り合うようにヘリングボーンを形成していた(Fig. 2)。この2種の構造間による特異的な励起子相互作用により、結晶状態において51%の蛍光量子収率(PLQY)を示した。単結晶 FET による半導体特性評価を行ったところ、**BPFT** は正孔移動度 $0.27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度 $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と両極性を示した。一方で、**BP2F** は正孔移動度 $0.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のみを示した。さらに、**BPFT** を用いた素子において電流励起による発光を実現した(Fig. 3)。

このように、チオフェン骨格をフラン骨格で置換することにより、分子の非対称化に起因したパッキング構造の制御、発光性の向上を実現し、新たな OLET 材料設計手法を示すことができた。

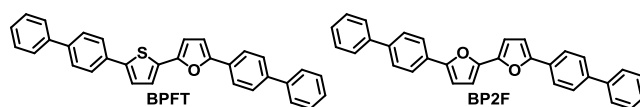


Fig. 1 Biphenyl end-capped furan incorporated oligomers.

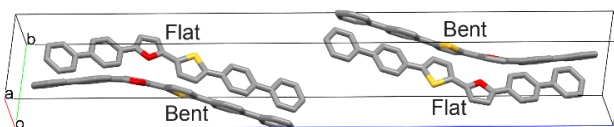


Fig. 2 Packing arrangement of BPFT.

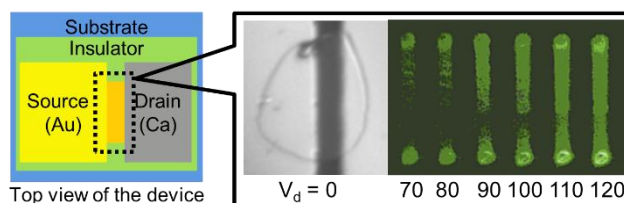


Fig. 3 Light-emitting behavior of BPFT-based SC-TFT.

Chapter 3. Biphenyl End-capped Bithiazoles

2種のピチアゾール骨格を有するオリゴマー材料として、**BP2Tz(in)**及び**BP2Tz(out)**の合成を行った(Fig. 4)。これらの材料は、結晶状態において約20%程度のPLQYを示し、溶液状態におけるPLQYに比べ低下を示したことから、固体状態における強い分子間相互作用が示唆される。さらに材料蒸

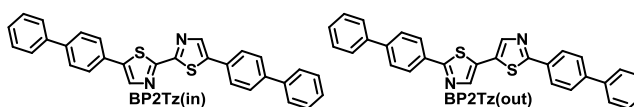


Fig. 4 Biphenyl end-capped bithiazole oligomers.

着時の基板温度が異なる薄膜トランジスタを作製したところ(Fig. 5)、基板温度 100°C において **BP2Tz(in)** が $3.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い正孔移動度を示した。また、**BP2Tz(out)** も $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という中程度の正孔移動度を示した。これらの材料は、高い正孔移動度を示した一方で、低い PLQY に起因して、電流励起による発光挙動を示さなかった。PLQY 及びキャリア移動度測定結果から、ビチアゾール骨格が分子間相互作用の向上に強く影響していることが明らかとなった。

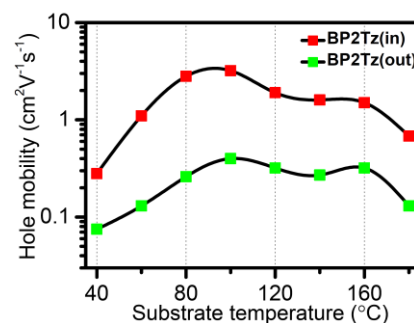


Fig. 5 Average hole mobility depend on the substrate temperature.

Chapter 4. Biphenyl End-capped Bioxazoles

ビオキサゾール骨格を有するオリゴマー材料として、**BP2Oz(in)**及び **BP2Oz(out)**の合成を行った(Fig. 6)。これらの材料は、溶液状態においてはほぼ 100%、結晶状態においても約 80%程度と大変高い

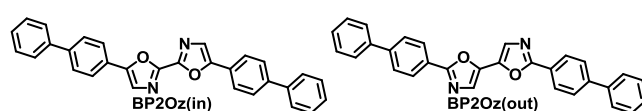


Fig. 6 Biphenyl end-capped bioxazole oligomers.

PLQY を有していることが明らかとなった。一方で、薄膜トランジスタによる半導体特性評価を行ったが、トランジスタ特性を示さなかった。すなわち、ビオキサゾール骨格により、固体中における分子間相互作用が著しく阻害されていることが明らかとなった。

Chapter 5. Pyrene End-capped Oligothiophenes

末端にピレン環を用いたオリゴチオフェン材料の設計・合成を行った(Fig. 7)。X 線構造解析を基にした理論計算により、**BPyT**、**BPy2T** 共に、一次元的な強い分子間相互作用を有するカラム型パッキング構造を形成しており、いずれも $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える大変高い正孔移動度を有することが明らかになった。また、結晶状態における PLQY は約 30%程度であり、発光層として十分な発光効率を有していた。薄膜トランジスタによる半導体特性評価を行ったところ、いずれの材料も p 型特性のみを示した。また、単結晶トランジスタによる半導体特性評価の結果、**BPy2T** を用いた素子において、 $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い正孔移動度と電流励起による発光(Fig. 8)を観測することに成功した。このように、ピレン骨格を用いることで、強い分子間相互作用を有しながら、同時に高い発光効率を有した OLET 材料を実現した。ピレンは特異的な発光特性を有すると共に、広い π 共役平面に起因した一次元的な π - π スタッキングを誘発することから、強い分子間相互作用と高い発光効率を同時に実現可能であり、高移動度及び電流励起による発光が可能であることを明らかにした。

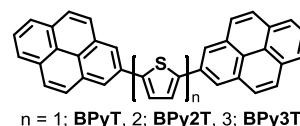


Fig. 7 Pyrene end-capped oligothiophenes.

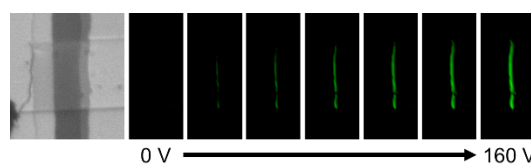


Fig. 8 Light-emitting behavior of **BPy2T**-based SC-FET.