

論文内容の要旨

博士論文題目 Molecular Engineering of Tetrabenzoporphyrin toward Efficient Organic Semiconductor Devices

(高性能な有機半導体デバイスに向けたテトラベンゾポルフィリンの分子エンジニアリング)

氏名 高橋 功太郎

(論文内容の要旨)

テトラベンゾポルフィリン (BP) は、高い吸光係数と化学的・熱的安定性を併せ持つことから、有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) の活性層材料として有望である。実際に、BP を活性層材料とする OPV や OFET が作製され、良好な性能を示すことが確認されている。しかし、これまで BP およびその誘導体で得られた性能は、現在最も優れた特性を示す系と比較すると改善の余地が大きい。本論文では、BP に適切な化学修飾を施し、新たな BP 誘導体を開発することで、OPV や OFET の性能向上を試みた。

第 1 章では、OPV と OFET を中心にこれまで報告された材料と素子の開発を概説するとともに、有機半導体材料としての観点から BP の特性をまとめた。第 2 章では、BP の 5,15-位にシリルエチニル基を導入した BP 誘導体とその金属錯体について、結晶構造と光学特性、素子性能の相関を議論した。単結晶構造の比較では、シリル上のアルキル基をメチルからイソプロピルへと変化させることで、結晶パッキングがヘリンボーン構造からカラム構造に変化することが判明した。これらの材料を活性層とする OFET を作製したところ、トリメチルシリル体が、無置換 BP の OFET よりも高いホール移動度 (μ_h) = 0.12 cm² V⁻¹ s⁻¹を示した。これは、置換基の導入による結晶性の向上に由来すると考えられる。一方 OPV では、アルキル鎖の違いによって開放電圧 (V_{oc}) に差が出るのが明らかとなった。これは、置換基の違いによって分子パッキングが変化し、固体状態でのイオン化エネルギーが変化したためと考えられる。さらに、中心金属の違いによってグレインサイズと結晶性に大きな違いがみられ、OPV 性能に影響をもたらすことも明らかとした。第 3 章では、可溶性の BP 誘導体 (TIPS-BP) を合成し、dip coat 法と drop cast 法を用いて結晶成長方向を制御しながら成膜することで、OFET の μ_h の向上を試みた。単結晶 X 線構造解析で TIPS-BP は少なくとも 2 種類の結晶多形を持つことが判明し、そのうち高い移動度が与えると理論計算で予想された方が選択的に得られるよう成膜条件を最適化した結果、BP 誘導体では最高値となる μ_h = 1.11 cm² V⁻¹ s⁻¹を達成した。第 4 章では、BP に色素ユニットを導入した化合物 (C_n -DPP-BP) を合成し OPV 材料として評価した。 C_n -DPP-BP の吸収スペクトルは BP に比べて幅広く、効率的に光を吸収することができる。 C_n -DPP-BP と PC₆₁BM を用いた OPV を評価した結果、アルキル鎖の短い C4-DPP-BP で光電変換効率 (PCE) = 5.24%を示した。一方、アルキル鎖が長い C10-DPP-BP を用いた系では、PCE = 0.18%であった。この性能の違いは、PC₆₁BM との相溶性および分子配向の違いによるものであることが明らかとした。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、有機半導体素子の活性層材料として有用な化合物の創出を目的に、テトラベンゾポルフィリン (BP) 誘導体の開発を行ったものである。BP は、高い吸光係数と化学・熱安定性を併せ持つことから、有機太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などの活性層材料として有望である。しかし、従来報告されている BP およびその誘導体を用いた素子の性能は比較的 low、その長所を十分に活かしているとは言えなかった。本論文では、BP に適切な化学修飾を施すと同時に、成膜条件を最適化することにより、OPV や OFET の性能向上を目指した。

まず、BP の 5,15-位にトリアルキルシリルエチニル基を導入した誘導体と、その金属錯体を系統的に調査した。その結果、アルキル基の構造が分子パッキングに大きく影響し、OFET のホール移動度 (μ_h) や OPV の開放電圧 (V_{oc}) の差につながることを明らかにした。また、中心金属によって薄膜中のグレインサイズと結晶性が異なり、OPV 性能に影響を与えることも見出した。

次に、可溶性の BP 誘導体 (TIPS-BP) を、ディップコート法とドロップキャスト法を用いて結晶成長方向を制御しながら成膜することで、OFET の μ_h の向上を試みた。単結晶構造で明らかにされた複数の結晶多形の中で、理論計算により最も高い移動度を与えると予想されたレンガ積み型の構造が選択的に得られるよう成膜条件を最適化し、BP 誘導体では最高値となる $\mu_h = 1.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。

さらに、BP に色素ユニットを導入した化合物 (C_n -DPP-BP) を合成し、OPV 材料として評価した。 C_n -DPP-BP の吸収スペクトルは BP に比べて幅広く、効率的に光を吸収することができる。 C_n -DPP-BP と PC₆₁BM を用いたバルクヘテロジャンクション OPV を共同研究により評価した結果、短いアルキル鎖 (n -ブチル) を持つ C4-DPP-BP で、 15.2 mA cm^{-2} の短絡電流密度 (J_{sc}) が得られた。これは、これまで BP 誘導体で得られた値で最も高く、最先端材料を用いた系に匹敵する。一方、長いアルキル鎖 (n -デシル) を持つ C10-DPP-BP では、 J_{sc} が 0.88 mA cm^{-2} に留まった。X 線回折等を駆使し、この性能の差が PC₆₁BM との相溶性、および分子配向の違いによるものであることを明らかにした。

以上、本論文では多様な BP 誘導体を実験し、分子構造、薄膜物性、デバイス特性の相関を明らかにするとともに、OFET と OPV のいずれにおいても、従来 BP 誘導体で報告されている値を上回る特性を得た。本研究で得られた知見は、低分子有機半導体材料を開発において基盤となる知見を与えるものであり、審査員一同は本論文が博士 (理学) として価値あるものと認めた。