

## 論文内容の要旨

### 博士論文題目 Interior and Exterior Shaping of Organic Molecular Dyes for Optoelectronic Applications

(光電変換への応用を志向した有機色素分子の造形と修飾)

氏名 岡部 拓也

(論文内容の要旨)

優れた有機光電変換デバイスの実現には、孤立分子の物性だけでなく、活性層中で分子が集合体として発現する光電特性を精密に制御することも極めて重要である。しかしながら、分子の集合挙動を支配する構造因子については未知の部分が多い。本論文では、光電変換デバイスの特性に影響を与える分子構造と薄膜物性との相関について新たな知見を得ることを目的とし、分子の連結様式、立体構造、置換基極性などが異なる新規化合物群について系統的評価を行った。第1章では、これまで報告された有機太陽電池と有機フォトトランジスタを志向した半導体材料について概説し、本研究の目的と概要について記述した。第2章では、太陽光スペクトルに合った光吸収能をもつ新たな有機太陽電池向け材料の創出を目指し、可視域に強い光吸収を示すポルフィセン (Pc) を構成要素とする色素の合成と評価を行った。Pc を部分ユニットとする  $\pi$  拡張化合物を合成するための鍵中間体となるヨード Pc の選択的合成に初めて成功した。これを足がかりとして、連結様式の異なる Pc とジケトピロロピロール (DPP) の連結分子を合成した。得られた連結分子と [6,6]-フェニル-C<sub>61</sub>-酪酸メチル (PC<sub>61</sub>BM) を用いたバルクヘテロジャンクション (BHJ) 型太陽電池は、異なる二つの色素 (Pc と DPP) の相補的光吸収と  $\pi$  共役拡張の効果を反映して、可視から近赤外の光を幅広く光電変換することが確認された。第3章では、薄膜中における3次元的なキャリアパスの構築を期待し、リンカーによって分子の立体構造を変調した Pc 二量体を合成した。Pc 二量体とポリ(3-アルキルチオフェン) (P3HT) との BHJ 膜において電荷移動度を評価したところ、非平面構造をもつ二量体は平面分子に比べて、約 10 倍の電子移動度を示した。これより、二量体のリンカー構造が分子の立体構造と薄膜中での凝集性、さらには電荷輸送特性に影響を与えることを明らかにした。第4章では、親水性オリゴエチレングリコール (OEG) 基が低分子 DPP 誘導体の太陽電池特性やフォトトランジスタ特性に与える影響を評価した。OEG 基の導入はその軌道エネルギー準位を上昇させ、それに伴い太陽電池の開放電圧も低下することを見出した。また、フォトトランジスタ特性において、OEG 置換体は光誘起電流を示すのに対して、アルキル置換体は光応答性が確認されず、置換基極性によって大きな性能差を示すことを発見した。第5章では、本論文で得られた成果を総括し、分子の形や置換基構造に注目した今後の研究展開及びその有用性について記述した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、光電変換デバイスの特性に影響を与える分子構造と薄膜物性との相関について新たな知見を得ることを目的とする研究である。優れた有機光電変換デバイスの実現には、活性層を構成する有機分子が薄膜中で集合体として発現する特性を精密に制御することが極めて重要である。しかし、分子の集合挙動を支配する構造因子については未知の部分が多い。本論文では、分子の連結様式、立体構造、置換基極性などが異なる新規化合物群について系統的に評価し、光電変換特性の向上につながる分子設計指針の提言を目指した。

まず、太陽光スペクトルに合った光吸収能をもつ新たな有機太陽電池向け材料の創出を目指し、可視域に強い光吸収を示すポルフィセン (Pc) を構成要素とする色素の合成と評価を行った。Pc を部分ユニットとする  $\pi$  拡張化合物を合成するための鍵中間体となるヨード Pc の選択的合成に初めて成功した。これを足がかりとして、連結様式の異なる Pc とジケトピロロピロール (DPP) の連結分子を合成した。得られた連結分子と [6,6]-フェニル-C<sub>61</sub>-酪酸メチル (PC<sub>61</sub>BM) を用いたバルクヘテロジャンクション (BHJ) 型太陽電池は、異なる二つの色素ユニット (Pc と DPP) の相補的光吸収と  $\pi$  共役拡張の効果を反映して、可視から近赤外の光を幅広く光電変換することが確認された。さらに、色素の連結様式の違いによって、フロンティア軌道係数の分布に差異が生じ、電荷輸送特性に影響を与えることを示した。

次に、薄膜中における 3 次元的なキャリアパスの構築を期待し、リンカーによって分子の立体構造を変調した Pc 二量体を合成した。Pc 二量体とポリ(3-アルキルチオフェン) (P3HT) との BHJ 膜において電荷移動度を評価したところ、非平面構造をもつ二量体は平面分子に比べて、約 10 倍の電子移動度を示した。これより、二量体のリンカー構造が分子の立体構造と薄膜中での凝集性、さらには電荷輸送特性に大きな影響を与えることを実験的に明らかにした。

最後に、親水性オリゴエチレングリコール (OEG) 基が低分子 DPP 誘導体の薄膜モルフォロジーや太陽電池特性、フォトトランジスタ特性に与える影響を評価した。OEG 基の導入はその軌道エネルギー準位を上昇させ、それに伴い太陽電池の開放電圧も低下することを見出した。また、フォトトランジスタ特性において、OEG 置換体は光誘起電流を示すのに対して、アルキル置換体は光応答性が確認されず、置換基極性によって大きな性能差を示すことを発見した。

以上、本論文では、Pc を構成要素とする色素分子を評価し、分子の連結様式や立体構造が薄膜物性に与える影響を実験的に明らかにした。また、親水性置換基が低分子有機半導体の薄膜物性に与える影響を検討し、対応する疎水性置換基を持つ化合物と大きく異なる素子性能を与えることを見出した。本研究で得られた知見は、優れた光吸収特性と半導体特性を兼ね備えた高性能有機半導体材料の設計において、有用な指針を提供するものである。審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。