

博士学位論文審査要旨

2018年 1月 23日

論文題目： 有機半導体材料の開発：共役系骨格に対する置換基導入の集積性への影響とデバイス応用に向けた物性評価

学位申請者： 高木 阿久斗

審査委員：

主 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

副 査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副 査：大阪産業技術研究所理事

森之宮センター長 大野 敏信

要 旨：

本論文は、有機半導体材料の合成と物性評価を行うことによって、太陽電池、発光素子、トランジスタなどの電子デバイスへの応用に適した材料開発を目指している。序論の第一章に続いて、第二章ではn型半導体として用いられるフラレーン誘導体に注目し、p型半導体である銅フタロシアニンと組み合わせたときの電荷移動が起こりやすくなるような分子設計を検討し、両者の表面自由エネルギーの極性成分がマッチングするように分子設計したフラレーン誘導体を合成し、太陽電池の活性層として用いると、短絡電流密度が向上しエネルギー変換効率が改善されることを明らかにしている。第三章では、有機半導体材料のフロンティア軌道エネルギー順位の制御が、高効率なデバイスをつくるために鍵となることに注目し、ハロゲン原子を導入したサブフタロシアニン誘導体の合成とその物性評価について述べている。塩素原子の導入によってフロンティア軌道エネルギー順位は安定化し、ヨウ素原子の導入では、エネルギー順位の安定化は小さいことなどを明らかにしている。塩素置換したサブナフタロシアニンをを用いた太陽電池デバイスがp-n接合型太陽電池としては優れた変換効率を示すことを明らかにしている。第四章では、分子集積化を制御することで、電気伝導度などの半導体の機能が改善されることに焦点をあて、ヨウ素置換サブナフタロシアニンを鍵中間体として、クロスカップリング反応によっていろいろなアルキニル基に置換した誘導体の合成を行い、その分子集積化挙動を、偏光顕微鏡観察、X線回折、電子スペクトル、分子軌道計算などから明らかにしている。特にヘキシルオキシフェニルエチニル基やヘキシルフェニルエチニル基を導入したサブナフタロシアニンが180℃以上で液晶相を示すことを明らかにし、このような双極性半導体分子の集積構造の制御が容易になり、電子デバイス作成時のプロセスが改善すると期待される。

以上のように、本研究は、新規有機半導体分子の合成と物性評価を行ったものであり、有機電子デバイスの高機能化に寄与するものである。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2018年1月23日

論文題目： 有機半導体材料の開発：共役系骨格に対する置換基導入の集積性への影響とデバイス応用に向けた物性評価

学位申請者： 高木 阿久斗

審査委員：

主査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 水谷 義

副査：同志社大学大学院理工学研究科 教授 森 康維

副査：大阪産業技術研究所理事

森之宮センター長 大野 敏信

要 旨：

本論文提出者は、理工学研究科博士課程（後期）に在学中である。本論文の主たる内容は、*Synthetic Metals*, 2016, Vol. 215, pp. 223-228, *Tetrahedron*, 2016, Vol. 72, pp. 4918-4924, *RSC Advances*, 2017, Vol. 7, pp. 54235-54245 に掲載され、十分な評価を受けている。2018年1月13日午後1時から約1時間半にわたり学術講演会が開催され、種々の質疑・討論が行われたが、提出者の説明によって十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により学位論文に関係した諸問題に関して口頭試問を実施した結果、十分な学力が確認できた。提出者は、英語による論文発表や語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認められる。

博士學位論文要旨

論文題目： 有機半導体材料の開発：共役系骨格に対する置換基導入の集積性への影響とデバイス応用に向けた物性評価

氏名： 高木 阿久斗

要旨：

本研究では、 π 共役骨格への置換基導入がその物性に対して及ぼす影響について考察するために、フラレーンおよびサブナフタロシアニンを骨格として用いて、それらに目的の物性を持たせるために、先行研究による知見や分子軌道計算結果に基づいて種々の置換基を導入することで分子設計および合成を行い、デバイス応用への検討を行った。従来、フラレーン(C_{60})をアクセプターとした p-n 接合型有機太陽電池のドナー分子は銅フタロシアニン(CuPc)が主に使われていたが、サブナフタロシアニン(SubPc)は HOMO がより深く、 C_{60} の LUMO との E_g が増し、SubPc/ C_{60} デバイスが低い開放端電圧を示すことから近年注目されている。しかし、これらはほとんどの溶媒において溶解性が低く、太陽電池デバイスを製造するにあたって十分な成膜を行うためには真空蒸着プロセスで成膜する必要があり、安価な有機太陽電池を製造するための溶液塗布プロセスによる大規模な roll-to-roll 生産が行えない。そもそも、合成・精製の簡便さやバッチ間の再現性の高さから溶解性は低いものの低分子材料を用いた有機太陽電池の研究がなされてきたが、これを含めた有機デバイス全般において、様々な知見が得られてきた現在、それらの実用化に向けた製造の低コスト化のために再び材料の溶解性に焦点が当てられている。そこで、SubPc と似た形状・性質を持ち、その誘導体として位置づけられる非平面（円錐型）で高溶解性のサブナフタロシアニン(SubNc)が注目されている。またそれだけでなく、SubNc は可視光領域に強い吸収を持つため、デバイスの光吸収能が向上し PCE の増大が予想される。Biwu Ma らの研究では、この SubNc をドナー材料として用いた p-n 接合型デバイスを溶液プロセスにより作製するとともに、その成膜と性能の最適化を試みた。高溶解性高分子である P3HT を比較対象とし、それと SubNc をドナー材料として用いた ITO/PEDOT/donor/ C_{60} /BCP の構造からなる太陽電池デバイスを作製し、それらの性能について比較検討したところ、結果として、作製されたデバイスでは J_{sc} 、 V_{oc} それぞれにおいて P3HT よりも SubNc を用いた太陽電池デバイスの方が高い値を示した。P3HT と比較して SubNc では、より長波長側にまで広がった光吸収領域により、太陽光をより効率的に電気に変換できるようになったことが J_{sc} の向上に繋がり、SubNc ドナーの HOMO エネルギーレベルと C_{60} アクセプターの LUMO エネルギーレベル間の E_g の方が P3HT のそれよりも大きくなったことが V_{oc} の増大に起因していると考えられる(Figure 1c)。

以上の内容を参考に、本研究では、電子アクセプター材料として C_{60} を、また、電子ドナー材料として SubNc を取り上げ、これらの電気化学的および光化学的物性について調査した。

第1章では本研究の背景、目的および概要について述べた。

第2章では、エチレンオキシ側鎖、 $-(CH_2CH_2O)_n-$, $n=1$ または 2、および 5-エチルチエニル基を有するメタノフラレーンを合成し、フラレーンを電子アクセプターとして、また、銅フタロシアニン (CuPc) を電子ドナーとして用いた平面ヘテロ接合型太陽電池を作製した。フラレーンに側鎖を付加し、溶解性やフラレーン分子同士の配列、また HOMO / LUMO エネルギー準位について調査した研究は多く存在するが、フラレーン誘導体一分子および凝集体界面の極性値について報告した例は知られていない。エチレンオキシ側鎖を付加したフラレーンを用いて作製した平面ヘテロ接合型太陽電池の短絡電流密度は $4.61\text{--}4.66\text{ mA/cm}^2$ であり、フラレーン受容体の PCBM を基準化合物として活性材料に用いて作製された太陽電池の短絡電流密度 4.08 mA/cm^2 よりも大

きく、光電変換効率が改善され、極性側鎖を有するフラーレン誘導体の有利性を実証した。接触角測定は、エチレンオキシ側鎖を有するフラーレンが CuPc と安定な界面を形成することを示した。これらの結果は、安定した p-n 界面を目指した側鎖の構築が、効率的な有機太陽電池を設計するための魅力的な戦略であることを示唆している。

第3章では、クロロボロン(III) ヘキサクロロおよびヘキサヨードサブナフタロシアニンを合成し、それらの溶解度、電子吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび HOMO / LUMO エネルギー準位を評価した。これらのサブナフタロシアニンは、無置換のサブナフタロシアニンよりも 0.2–0.4 eV 低い HOMO / LUMO エネルギー準位を示した。光学バンドギャップは、ヘキサフルオロ>ヘキサクロロ>無置換>ヘキサヨードサブナフタロシアニンの順に減少した。ヘキサヨードサブナフタロシアニンの蛍光量子収率は、量子収率が 0.2-0.22 の無置換、ヘキサフルオロおよびヘキサクロロサブナフタロシアニンの値よりも極端に低く、ヨウ素の重原子効果が効果的に働くことを示した。

第4章では、大きな双極子モーメントを有するクロロボロン(III)およびフルオロボロン(III)ヘキサ(1-アルキニル)、ヘキサ(2-(4-アルキルフェニル)エチニル)およびヘキサ(2-(4-アルコキシフェニル)エチニル)サブナフタロシアニンを、ヘキサヨードサブナフタロシアニンとアセチレンとの菌頭カップリングにより合成した。周辺基にアルキル基を導入すると、融点が低くなり、ジクロロメタンに対する高い溶解度が示された。XRD パターンでは、B-F 結合を有するヘキサ(2-(4-ヘキシルフェニル)エチニル)及びヘキサ(2-(4-ヘキシルオキシフェニル)エチニル)サブナフタロシアニンが、ディスコティックヘキサゴナルカラムナー相に充填され、格子定数 $a = 34-37 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $c = 4.7-4.8 \text{ \AA}$ であることが確認された。これらの B-F 誘導体の薄膜の可視吸収スペクトルは、分子同士が積み重ねられたカラム構造の形成を支持した。また、B-Cl 結合を有した対応するサブナフタロシアニン誘導体は結晶性に乏しいことが示された。さらに、偏光顕微鏡では、B-F 結合を有するこれらのサブナフタロシアニンが 180°C で中間相を示すことが明らかとなった。

第5章では、総括として本研究で得られた知見ならびに改善点について述べ結論とした。

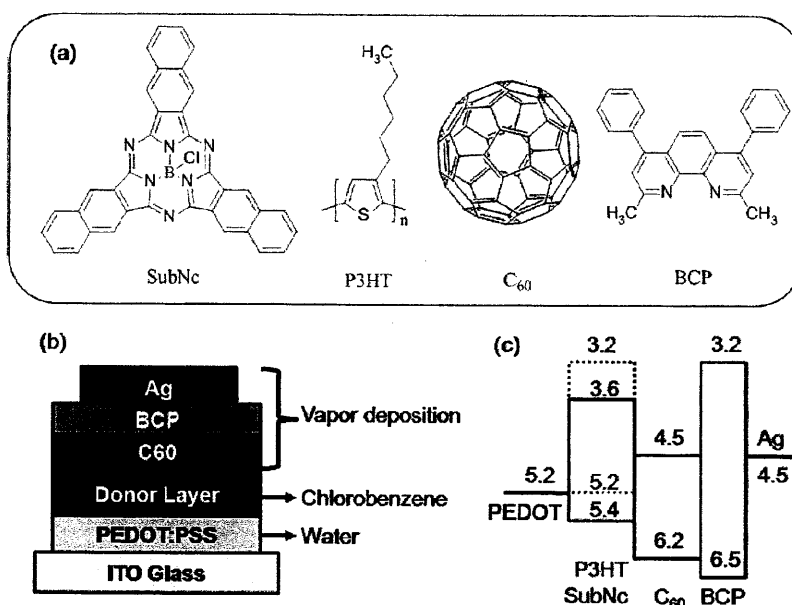


Figure 1. (a) Structures of the materials used in this study. (b) Device architecture and processing methods. (c) Schematic device energy level diagram.