

Title	Studies on π -Conjugated Molecules with Reduced Exciton Binding Energy and Their Photoelectric Conversion Functions
Author(s)	森, 宥貴
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105416
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (森 有貴)

論文題名

Studies on π -Conjugated Molecules with Reduced Exciton Binding Energy
and Their Photoelectric Conversion Functions
(励起子束縛エネルギー低減を指向した π 共役分子の開発とその光電変換機能に関する研究)

論文内容の要旨

有機太陽電池 (OSC) に代表される光・電子デバイスや有機光触媒 (OPC) において、その性能を決定する励起子束縛エネルギー (E_b) の低減を目的とした研究を行った。OSC の光電変換過程に着目すると、有機半導体が光を吸収し、励起子と呼ばれる正孔と電子の対が生成される。次に励起子が解離して自由電荷を生成し、これらの電荷が輸送され、最後に電極で回収される。この励起子が自由電荷に解離するために必要なエネルギーが E_b である。 E_b はデバイス性能に直結する重要なパラメータであるが、有機 π 共役分子は無機半導体と比較して E_b が大きく、励起子から自由電荷への変換が進行しにくいことが本研究分野の重要課題の一つとなっている。本論文では小さな E_b を示す π 共役分子の開発と分子設計指針の確立を目指し、薄膜状態における分子の凝集性や分子配列に焦点を当て、分子構造-物性-光電変換機能の相関を系統的に解明した。本論文は、 π 共役分子の E_b 制御に向けた分子設計指針を提示するものであり、 π 共役分子の光機能に関する知見を与えるものである。

本論文の構成は、以下のとおりである。第1章では、ナフトビスチアジアゾール (NTz) を基盤とする新規縮環 π 共役骨格 (TNTz) を創製した。さらに、TNTz を分子中央へと組み込んだ非フラーレンアクセプター (TNTz-DCI) を開発した。TNTz の代わりに NTz を分子中央に導入した NTz-DCI を比較化合物として、物性・光電変換特性を系統的に調査し、その構造と物性相関の解明を行った。TNTz-DCI は NTz 骨格に対してオクチルチオフェンを縮環した構造を有するため、溶解性が向上し、それに起因して適度な凝集挙動を示すことが明らかとなった。凝集挙動を示す TNTz-DCI および NTz-DCI の E_b 値は、ITIC や Y6 などと比較して同程度以下であることが明らかとなった。さらに、TNTz-DCI は適度な凝集挙動を示したことで、バルクヘテロ接合型 OSC 素子における膜物性が最善され、TNTz-DCI をアクセプターとして利用した素子は NTz-DCI を利用した素子と比較して良好な発電効率を示すことが明らかとなった。

第2章では、 π 共役分子の凝集挙動が E_b に及ぼす影響を実験的に明らかにするため、ジベンゾ [*g,p*] クリセン (DBC) とテトラフェニルエチレン (TPE) を基本骨格とし、 π 電子系の拡張を施した新規化合物 (DBC-RD および TPE-RD) を設計・合成した。これらの骨格の構造的差異に起因して DBC-RD は小さい E_b を示した。さらに、DBC-RD は単成分型 OSC や不均一系 OPC における光電変換材料として機能することを明らかとした。

第3章では、末端基が薄膜中における分子の結晶性および E_b にどのような影響を及ぼすかについて調べるため、第2章で開発した TPE-RD とは異なる電子受容性末端基を導入した π 共役分子 (TPE-DCI および TPE-DCIF) を開発した。TPE-DCIF および TPE-DCI は TPE-RD と比較して小さな E_b を示した。さらに、末端基によって誘起されたパッキング構造に起因して結晶性は TPE-DCIF > TPE-DCI > TPE-RD の順であることが明らかとなった。以上より、末端基における π - π スタッキング配列の形成が E_b の低減に寄与することを示唆しており、固体状態におけるパッキング秩序が E_b に及ぼす影響が明らかとなった。

以上、本論文では小さな E_b を示す π 共役分子の開発を達成した。さらに、 π 共役分子の薄膜状態における凝集性や分子配列に焦点を当てた系統的な解析を通じて、その分子構造-物性相関を明らかにした。本論文で得られた知見は π 共役分子の E_b 低減に向けた指針を提示するのみならず、 E_b の低減が OSC や OPC など光・電子デバイスの高性能化に有効であることを示すものであり、光・電子機能マテリアルの基盤的知見を供するものである。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (森 宥 貴)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	鳶巢 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	森 直

論文審査の結果の要旨

本研究では有機太陽電池 (OSC) や有機光触媒などのデバイス性能を左右する励起子束縛エネルギー (E_b) 低減を実現する分子設計指針の提示を行っている。小さな E_b を示す π 共役分子を新たに開発し、薄膜状態における分子の凝集性や分子配列に焦点を当て、分子構造・物性・光電変換機能の相関を系統的に研究した。

第1章では、ナフトビスチアジアゾール (NTz) を基盤とする新規縮環 π 共役骨格 (TNTz) を創製し、TNTz を分子中央へと組み込んだ非フラーレンアクセプター (TNTz-DCI) の開発を行った。TNTz の代わりに NTz を分子中央に導入した **NTz-DCI** を比較化合物として、物性・光電変換特性を系統的に調査し、その構造と物性相関の解明を行った。**TNTz-DCI** は NTz 骨格に対してオクチルチオフェンを縮環した構造を有するため、それに起因して適度な凝集挙動を示すことが明らかとなった。凝集挙動を示す **TNTz-DCI** および **NTz-DCI** の E_b 値は、ITIC や Y6 などと比較して同程度以下の小さな値を示した。さらに **TNTz-DCI** は適度な凝集挙動を示したことで、バルクヘテロ接合型 OSC 素子における膜物性が最善され、**TNTz-DCI** をアクセプターとして利用した素子は **NTz-DCI** を利用した素子と比較して良好な発電効率を示すことを明らかとした。

第2章では、 π 共役分子の凝集挙動が E_b に及ぼす影響を実験的に明らかにするため、ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC) とテトラフェニルエチレン (TPE) を基本骨格とし、これらの骨格に対して π 電子系の拡張を施した新規化合物 (**DBC-RD** および **TPE-RD**) の設計・開発を行った。これらの骨格の構造的差異に起因して **DBC-RD** は小さい E_b を示しただけでなく、**DBC-RD** は **TPE-RD** と比較して単成分型 OSC や不均一系 OPC における光電変換材料として機能することを明らかとした。

第3章では、末端基が薄膜中における分子の結晶性および E_b に及ぼす影響を評価するため、第2章で開発した **TPE-RD** とは異なる電子受容性末端基を導入した π 共役分子 (**TPE-DCI** および **TPE-DCIF**) を開発した。**TPE-DCIF** および **TPE-DCI** は **TPE-RD** と比較して小さな E_b を示した。また、末端基によって誘起されたパッキング構造に起因して結晶性は **TPE-DCIF** > **TPE-DCI** > **TPE-RD** の順であることが示唆された。以上より、末端基における π - π スタッキング配列の形成が E_b の低減に寄与することを示唆しており、固体状態におけるパッキング秩序が E_b に及ぼす影響を明らかとした。

以上のように、本論文で得られた知見は π 共役分子の E_b 低減に向けた指針を提示するのみならず、 E_b の低減が OSC や OPC など光・電子デバイスの高性能化に有効であり、これらの発展の基盤となることが期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。