

| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON SYNTHESSES OF FULLERENE-MODIFIED AND DENDRITIC OLIGOTHIOPHENES AND THEIR APPLICATIONS AS ORGANIC ELECTRONIC MATERIALS |
| Author(s) | 根岸, 伸和 |
| Citation | 大阪大学, 2007, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/48490 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|------------|---|
| 氏名 | ね ぎし のぶ かず 根 岸 伸 和 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 第 2 1 1 3 4 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 19 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻 |
| 学位論文名 | STUDIES ON SYNTHESSES OF FULLERENE-MODIFIED AND DENDRITIC OLIGOTHIOPHENES AND THEIR APPLICATIONS AS ORGANIC ELECTRONIC MATERIALS (フラーレン修飾およびデンドリマー型オリゴチオフエンの合成と有機エレクトロニクス材料への応用に関する研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 安蘇 芳雄 (副査) 教授 神戸 宣明 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 真嶋 哲朗 教授 芝田 育也 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では構造有機化学的知見からオリゴチオフエンを基本成分とした有機エレクトロニクス材料の開発を行い、それらの性能評価から高性能材料開発に向けた設計指針の確立を目指した。

第 1 章では、高効率な光誘起分子内電子移動により安定な電荷分離状態を形成するオリゴチオフエン/[60] フラーレン連結分子を合成し、薄膜型光電変換素子（有機太陽電池）への応用を行った。作製した素子からの顕著な光電流の発生は、薄膜中での電荷分離状態の形成とオリゴチオフエン鎖長の伸長に伴う正孔輸送能の向上に起因していることを見出した。この結果よりこの連結系の光電変換材料としての有用性が示された。

第 2 章では、オリゴチオフエン/フラーレン連結系を用いた光電変換素子の性能向上を目指して、フラーレン二置換体および四置換体を合成した。これら新規オリゴチオフエン/フラーレン連結体を用いた光電変換素子の性能は大幅に向上した。一方で有機電界効果トランジスター (OFET) を作製してこれら連結系の電荷移動度評価を行ったところ、二置換体から正孔・電子両方の輸送特性が確認された。これらの結果よりフラーレンをオリゴチオフエンに対し複数導入することによってフラーレン間での相互作用が増し、薄膜中における電子輸送能の改善が素子性能の向上につながることを示した。

第 3 章では、超分子的相互作用による電荷輸送経路を薄膜中に形成できる有機素子材料として、オリゴチオフエンをデンドリマー型に拡張した分子を合成した。これらは二次元に拡張した π 共役面間での相互作用により π スタックを伴う会合状態を自発的に形成していることを $^1\text{H NMR}$ により定量的に検出した。また MALDI-TOF MS より固体状態においても π スタック構造を維持していることを確認した。このデンドリマー型オリゴチオフエンを用いてスピノコート法より作製した OFET から、自己会合特性によって有効な正孔輸送経路が薄膜中に構築されていることを見出した。X 線回折測定からこの薄膜中の分子に一定の配向性が見られなかった結果を加えて、強い分子間 π - π 相互作用によって三次元の電荷輸送ネットワークが形成されていることを示した。

第4章では、 dendritic-type oligo(phenylene) から両性輸送材料の開発を目的として、フラーレンを連結した化合物を合成した。この組み合わせは照射による分子内電子移動を引き起こし、また dendritic-type のサイズや置換数によってはフラーレンを抱接した構造をとっていることが示唆された。これらの OFET より分子構造に依存して両性輸送特性の有無が認められた。この結果より dendritic-type oligo(phenylene) を含む分子構造と素子特性の直接的な関係を見出した。

総括では、本研究で得られた成果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、oligo(phenylene) を基盤とした分子設計・合成からの有機エレクトロニクス材料の開発およびそれらの設計指針を提供するものである。目的の達成のために構造物性化学からの視点だけでなく、分子間の相互作用をコントロールし固体状態での性質を超分子的相互作用により制御できる機能的な分子設計を取り入れた合成研究を展開している。得られた主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 高効率な光誘起分子内電子移動を引き起こす oligo(phenylene)・フラーレン二成分連結系を合成し、薄膜型光電変換素子（有機太陽電池）への応用に成功している。光電流発生と分子特性の相関を明らかにすることで有機エレクトロニクス材料開発に求められる設計指針を提案している。
- (2) 直鎖状 oligo(phenylene) にフラーレンを複数導入した多成分連結系の開発研究を展開し、光電変換素子の高性能化に成功している。一連の素子からはドナー・アクセプター連結系としては高い変換効率が示され、その素子性能と分子構造の相関を見出している。
- (3) 超分子的相互作用によって電荷輸送経路を構築する有機素子材料の創製を目指して、 dendritic-type に拡張した oligo(phenylene) の開発に成功している。この化合物は溶液・固体の両状態において π スタックを伴う会合状態を自発的に形成することを確認している。また電界効果トランジスター（FET）への応用を試みており、自己会合による正孔輸送性を有するネットワークが確実に構築されていることを証明している。
- (4) dendritic-type oligo(phenylene) とフラーレンを組み合わせた連結系による両性輸送材料の開発を検討している。FET を用いた実験によって巨大な dendritic-type 間での相互作用が正孔および電子輸送ネットワークの形成に大きく寄与していることを示している。また系統だった分子構造から素子性能との密接な関連性についての知見を与える結果である。

以上のように、本論文は次世代エレクトロニクス材料開発に向けて、実験的知見をもとにした有機合成による分子開発について述べている。分子構造とそれらを用いた電子デバイスの性能の相関を比較検討した例はほとんど無く、本論文における有機合成からの機能材料開発は構造物性研究と材料化学との融合の観点から重要な研究分野であると位置づけられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。