

論文審査の結果の要旨

氏名 安部 陽子

本論文は 7 章から成る。

第 1 章は序論であり、有機薄膜デバイスの効率向上に向けた課題が述べられている。代表的な有機薄膜デバイスである有機薄膜太陽電池 (OPV) および有機薄膜電界効果トランジスタ (OFET) について、用いられる有機半導体材料の開発についての研究例のレビューを行い、解決すべき問題点、それを踏まえての本研究の目的について述べている。

第 2 章では熱アニーリングによる薄膜層内部のドナー/アクセプター材料の接合界面モルフォロジー制御について述べられている。まず、溶媒分子と共結晶を形成し、100 °C 付近で加熱した際に含有する溶媒分子を失うという特性を示すフラレン誘導体の開発に成功している。本化合物を電子アクセプター化合物、テトラベンゾポルフィリンを電子ドナー化合物とする p-i-n 型 OPV を作成し、ドナー/アクセプター材料の接合界面において熱アニーリングにより部分的に脱溶媒和した非晶質中間相を発生させることで、界面モルフォロジーが改善されて短絡電流値が向上し、デバイス性能が向上することを見出している。

第 3 章では 1, 8-ジアザビシクロウンデセンを用いたフラレンダイマーの効率的な精製法について述べられている。当該フラレンダイマーは OPV 用電子アクセプター材料の合成中間体として非常に有用なメタノフラレン (MF) の原料化合物であり、クロマトグラフィックな手法を用いない簡便な精製法である本手法の適用による MF の工業的大量生産の可能性が期待される。

第 4 章ではシアノ基を導入した低 LUMO 56π 系フラレン誘導体について述べられている。フラレン類は付加数が増えるほど π 電子骨格が縮小され、LUMO レベルが浅くなることが知られており、LUMO レベルを下げる手法についての報告例は少ないが、種々の 58π 系フラレン誘導体の NaCN および TsCN を用いた CN 化により、従来よりも有意に低い LUMO レベルを示す 56π 系フラレン誘導体の開発に成功している。さらに、本化合物を電子アクセプター材料とし、インジウムクロロフタロシアニンを電子ドナー材料とする低分子 pn 接合型 OPV において良好な特性が得られることを示し、本化合物が低 LUMO ドナー材料と適切なマッチングを示すことを明らかにしている。

第 5 章では 56π 電子系水素化フラレン誘導体について述べられている。種々の 58π 系フラレン誘導体の NaCN による CN 化と続く水素化反応により、

56 π 系水素化フラーレンの合成に成功している。さらに、本化合物を電子アクセプター材料とし、低バンドギャップポリマーである PTB4 を電子ドナー材料とするバルクヘテロ接合型 OPV において良好な特性が得られることを示し、本化合物が従来不安定と言われてきたフラーレン骨格上の水素原子を持ちながら、有機薄膜デバイス用アクセプター材料として有用に機能することを明らかにしている。

第 6 章では固体中の長寿命フラーレンラジカルによる FET 移動度の非線形温度依存性について述べている。まず、塗布プロセスへの適用が可能な可溶化フラーレンダイマーを合成し、固体中で C₆₀-C₆₀ 単結合が加熱により解離してモノマーラジカルとの間に平衡を示すこと、また、加熱により発生したラジカルペアは冷却後も再結合せず、固体中に存在することを ESR 測定により明らかにしている。さらに、本化合物を用いて作成された薄膜 FET の電子移動度が特異な非線形温度依存性を示すことを見出している。X 線構造解析や熱分析結果に基づく考察から、加熱冷却過程においてフラーレン骨格の再配列に起因する不可逆な相転移が起こることを示唆し、薄膜中で形成された微量のラジカルペアは、この相転移によって相互作用の弱いフリーラジカルとなり安定に存在し得ること、またこのラジカルによるドーピング効果により、FET の移動度が向上することを示している。

第 7 章では第 2-6 章の総括を行い、主要な結果を要約している。

以上のように、本論文では有機薄膜デバイス用アクセプター材料として有用な種々のフラーレン誘導体を開発しており、薄膜中での機能についても実験データに基づいた解析が行われている。これらの成果は実用化に向け更なる高性能化が求められる有機薄膜デバイスの効率向上に大きく貢献することが期待される。また、薄膜中の材料の機能についての考察は学術的価値に富むものである。

なお、本論文は 田中秀幸博士、河井潤也博士、曾我巖博士、佐藤佳晴博士、松尾豊特任教授、中村栄一教授（第 2 章）、松尾豊特任教授（第 3 章）、横山孝理博士、松尾豊特任教授（第 4 章）、畑理恵子氏、松尾豊特任教授（第 5 章）、田中秀幸博士、Yunlong Guo 博士、松尾豊特任教授、中村栄一教授（第 6 章）との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって博士（理学）の学位を授けるのに十分な資格を有すると認める。