

## 論文の要旨

題目 Synthesis and Semiconducting Properties of Group 14 Element-bridged Polythiophene Derivatives

(14 族元素架橋ポリチオフェン誘導体の合成及び半導体特性)

氏名 中島 真実

本論文において、著者はポリチオフェン誘導体に 14 族元素を導入した化合物を合成し、それらの半導体特性について調査した。ポリチオフェンは高い平面性による分子鎖全体に広がった  $\pi$  共役や、化学的な安定性を有することから重要な  $\pi$  共役系化合物として研究されてきた。例えば、その高い製膜性やキャリア輸送特性から有機電界効果トランジスタ (OFET) や有機薄膜太陽電池に用いる有機半導体材料として注目されている。一方、ピチオフェンの  $\beta, \beta'$ -位をケイ素やゲルマニウムなどの 14 族元素で架橋したジチエノシロール (DTS) やジチエノゲルモール (DTG) は、それらの炭素架橋類縁体と比較して架橋元素の影響によって低い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することが知られている。

また、炭素-炭素結合長に比べてケイ素-炭素結合長やゲルマニウム-炭素結合長は長いため、DTS や DTG は固体状態での密なパッキングを助長する。これらの特徴から、DTS や DTG は機能性  $\pi$  共役化合物のビルディングブロックとして興味を持たれている。近年ではバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (BHJ-PSC) が盛んに研究されており、その活性層に用いるホスト材料の D-A (ドナー-アクセプター) 型ポリマーのドナーユニットとして DTS や DTG が注目されている。太陽電池の変換効率 (PCE) を向上させるためには、開放電圧 ( $V_{oc}$ )、短絡電流密度 ( $J_{sc}$ )、そして曲線因子 (FF) といった値を向上させる必要がある。著者はこの中で  $V_{oc}$  に着目した。開放電圧はホスト材料の HOMO レベルとゲスト材料の LUMO レベルの差に相関があると言われている。そのため、低い HOMO レベルを有した D-A 型ポリマーが高い  $V_{oc}$  を導くことが可能である。DTS や DTG は HOMO が低い事が知られており、これらを D-A 型ポリマーに組み込むことで高起電圧を有したデバイスの作成が期待される。ここで、ピチオフェンのジシラン架橋体 (DSBT) は DTS と比較すると、平面性が崩れているにも関わらず、同様のバンドギャップを有しながらさらに低い HOMO レベルを有するという特異な電子状態を有していることが明らかとなっている。このため、DSBT 骨格をドナーユニットに用いた D-A 型ポリマーがさらに高い  $V_{oc}$  を示す材料となることが期待できる。

そこで Chapter 1 において、DSBT をドナー、ベンズチアジアゾールをアクセプターに用いた新規 D-A 型ポリマー (**pDSBT-BT**) の合成を行なった。ポリマーの合成は Pd 触媒を用いた Stille カップリングによって行ない、精製は再沈出によって行なった。得られたポリマーは THF、トルエン、クロロベンゼン等の有機溶媒に可溶であり、スピンキャストによって良好な薄膜を得ることができた。得られたポリマーは溶液状態で可視光領域に幅広い吸収を示し、薄膜状

態では吸収がレッドシフトした。DTS をドナーに用いた類縁体(**pDTS-BT**)と比較した場合、予測とは異なり、**pDSBT-BT** は全体的にブルーシフトした吸収、すなわちバンドギャップが大きい事が示唆された。一方、薄膜状態のスペクトルを比較知ると、より強い分子間相互作用を有していることが明らかとなった。また、ポリマー薄膜のサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定することで、合成したポリマーは比較的低い HOMO レベルを有していることが明らかとなった。しかし、これらの測定結果より **pDSBT-BT** は **pDTS-BT** と比較するとより大きなバンドギャップ及び高い LUMO レベルを有していることが明らかとなった。さらなる情報を得るため、それぞれのポリマーのモデルポリマーについて理論計算を行なったところ、DSBT 骨格を有するポリマーは分子鎖がよりねじれた構造を有していることが示された。この計算結果は実測値の傾向と一致していた。得られたポリマーを用いて太陽電池セルを作成したところ、開放電圧 ( $V_{oc}$ )が 0.82 V と比較的高い値を示し、エネルギー変換効率(PCE)は 6.38%という良好な値を示した。この結果から、DSBT 骨格は BHJ-PSC の活性層に用いる D-A 型ポリマーのドナーユニットとして有用であることが示された。

Chapter 2 では DSBT 骨格のさらなる知見を得るため、DSBT をドナー、ビスチエニルベンゾチアジアゾール(**BTBT**)、ビス(ヘキシルチエニル)ベンゾチアジアゾール(**BHTBT**)、チエノジケトピロール(**TPD**)、ジケトピロロピロール(**DPP**) をアクセプターに用いた新規 D-A 型ポリマーを合成し、それらの光学特性、電気化学特性さらに太陽電池特性を評価した。**pDSBT-BT** のドナー、アクセプターユニット間のねじれを解消するため、ユニット間に  $\pi$  スペーサーとしてチオフェン環を導入した **pDSBT-BTBT** を設計・合成したが、その低い溶解性により収率が低く(6%)、種々の測定を行なう事が困難であったため、溶解性の向上を狙い、ヘキシルチオフェンスペーサーを有した **pDSBT-BHTBT** を合成した。ヘキシル基を導入することで溶解性が向上し、収率にも大幅な改善が見られた(54%)。合成したポリマーはいずれも溶液状態で可視光領域に幅広い吸収を示した。中でもジケトピロロピロールをアクセプターに用いた **pDSBT-DPP** は最も長波長側に極大吸収を有することが明らかとなった。また、いずれのポリマーも薄膜状態で吸収がレッドシフトを示した。特に、ビス(ヘキシルチエニル)ベンゾチアジアゾールをアクセプターに用いた **pDSBT-BHTBT** は他のポリマーと比べて強い分子間相互作用を有していることが示された。また、ポリマー薄膜の CV 測定より、合成したポリマーは **pDSBT-BT** と類似のエネルギー状態を有している事が明らかとなったが、**pDSBT-DPP** は UV スペクトルから示唆されたように比較的小さいバンドギャップを示した。得られたポリマーを用い、Chapter 1 で用いた LiF /Al より仕事関数の小さい Ca /Al を陰極としてセルを作成したところ、**pDSBT-BT** を用いたセルでは Chapter1 で作成したセルよりも性能が低下することが明らかとなった( $V_{oc}= 0.74$  V,  $J_{sc}= 7.30$  mA/cm<sup>2</sup>, FF= 0.53, PCE= 2.84%)。Chapter2 で合成したポリマーの中では **pDSBT-BHTBT** を用いたセルが比較的高い性能を示した( $V_{oc}= 0.76$  V,  $J_{sc}= 8.46$  mA/cm<sup>2</sup>, FF= 0.38, PCE= 2.49%)。そこで、**pDSBT-BHTBT** を用いたセル構造の最適化を行なったところ、性能の大幅な改善が見られた( $V_{oc}= 0.89$  V,  $J_{sc}= 8.46$  mA/cm<sup>2</sup>, FF= 0.49, PCE= 3.76%)。

Chapter 3 では、架橋元素がポリチオフェンに与える影響について調査した。以前、ケイ素上に *n*-ヘキシル基を有する DTS のホモポリマーは半導体特性を示さない事が報告されている。これに対し、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基をゲルマニウム上に有する DTG ホモポリマー(**pDTG1**, **pDTG2**)が半導体特性を示すことが見出されている。DTS ホモポリマーが半導体特性を示さなかった原因として、DTG ホモポリマーに比べて分子量が低く、キャリアの輸送に十分な分子間相互作用を示さなかったことが考えられる。そこで、ケイ素上に DTG ホモポリマーと同様に 2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基を有する DTS ホモポリマー(**pDTS1**, **pDTS2**)の設計・合成を行なった。また、比較として架橋元素上に *n*-オクチル基を有する DTC ホモポリマー(**pDTC2**)も合成した。**pDTC2**, **pDTS1**, **pDTS2** それぞれの数平均分子量( $M_n$ )は 12000, 42000, 70000 となり、炭素架橋体に比べてケイ素架橋体の方が高分子量体を与える傾向が得られた。また、得られたポリマーの UV-vis 吸収スペクトルと CV 測定から、炭素架橋体 **pDTC2** は比較的分子量ながら、DTS や DTG ホモポリマーと同等のバンドギャップを有することが明らかとなった。結果として、合成した架橋型ポリチオフェン (**pDTC2**, **pDTS1**, **pDTS2**)は DTG ホモポリマー(**pDTG1**, **pDTG2**)と同等の電子状態を有していることが明らかとなった。得られたポリマーを OFET へ応用したところ、いずれのポリマーも半導体特性を示すことが明らかとなった。これは、以前報告された *n*-ヘキシル基を有する DTS ホモポリマーが半導体特性を示さなかった事とは対照的である。*n*-オクチル基を有する **pDTC2** と **pDTS2** を比較すると、キャリア移動度( $\mu$ )はそれぞれ  $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ ,  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$  となり、より高分子量体な **pDTS2** が高いキャリア移動度を示した。また、DTS ホモポリマー同士を比較すると、オクチル基を有する **pDTS2** の方が 2-エチルヘキシル基を有する **pDTS1** よりも高い移動度を示すことが明らかとなった。同様の傾向が、DTG ホモポリマーの測定結果から得られている。また、分子量依存性について検討するために、**pDTS2** から低分子量体 **pDTS2L** を抽出し、半導体特性を評価したところ、分子量が低下することでキャリアの移動度も低下することが明らかとなった( $M_n=47000$ ,  $\mu=9.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ )。結果として、合成したポリマーの中では **pDTS2** が最も高いキャリア移動度を示すことが明らかとなった。これらの結果は、架橋元素を変更することで架橋型ポリチオフェンの性質を調整できる事を示している。以上のように本研究において、14 族元素架橋ポリチオフェン誘導体の合成及び光学特性、キャリア輸送特性の評価を行ない、DSBT ユニットの有用性や、架橋元素がポリチオフェンのキャリア輸送性等の性質に影響を与えることを明らかにした。本研究で得られた結果は、デバイス性能の向上に向けた新たな分子設計指針を打ち出す上でのコンセプトとして重要であると考えられる。