

論文内容の要旨

博士論文題目: Exploration of substituent impact on the packing and electronic characteristics of tetrabenzoporphyrin (テトラベンゾポルフィリンの配列および電子特性に対する置換基効果の研究)

氏 名: Jeong Eunjeong

Tetrabenzoporphyrin (BP) is a promising organic semiconductor; however, only a limited number of BP derivatives have been reported to date, and little has been investigated about the impact of substituents on BP's properties toward achieving efficient organic electronic devices.

In **Chapter 1**, specific examples of how substituents affect the properties and device performances of π -conjugated backbone including BP are described.

In **Chapter 2**, different sizes of substituents were introduced onto the 5,15-carbons of the BP framework to investigate the substituent impact on molecular packing of BP. BP derivatives C8DIPS-BP, C8DMS-BP and its copper complex C8DMS-CuBP were designed as materials for organic field-effect transistors (OFETs). By introducing small methyl groups instead of bulky *i*-propyl groups, π - π interaction between BP framework was enhanced in C8DMS-BP and C8DMS-CuBP. As a result, improved field-effect hole mobilities ($4.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at best) were achieved compared to previously reported BP derivatives.

Chapter 3 focuses on modulating the frontier-orbital energies of BP toward improving open-circuit voltage (V_{OC}) in organic photovoltaics (OPVs). In order to overcome the problem of low V_{OC} due to the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of BP, two electron-withdrawing trifluoromethyl (CF_3) groups were introduced onto BP to give $2\text{CF}_3\text{BP}$. This structural modification resulted in significant stabilization of the HOMO level ($-5.0 \rightarrow -5.5 \text{ eV}$) and thus an improved V_{OC} in OPV ($0.589 \rightarrow 0.917 \text{ V}$) as compared to the case of pristine BP.

Chapter 4 describes the photovoltaic performance of BP derivatives equipped with four strongly electron-withdrawing groups. In comparison with $2\text{CF}_3\text{BP}$, the frontier-orbital energies of $4\text{CF}_3\text{BP}$ and pCNBP were further stabilized to such a degree that they could work as acceptor in OPVs. Meanwhile, another derivative pCNBP showed non-aggregating nature in bulk-heterojunction films prepared by thermal conversion approach. This observation indicates that the combination of a curved π -framework and noncoplanar substituents as in pCNBP is a promising molecular design approach for avoiding extensive self-aggregation in polymer:small-molecule blends.

Chapter 5 describes the general conclusion of this dissertation and suggests future directions for the molecular design toward realizing efficient organic electronic devices.

(論文審査結果の要旨)

本論文は p 型有機半導体であるテトラベンゾポルフィリン(BP)の 5,15-位に置換基を導入し、置換基構造と BP のパッキング構造やフロンティア軌道エネルギーの相関を明らかにすることで有機薄膜トランジスタ(OFET)や有機太陽電池(OPV)の性能向上に貢献することを目的とした。

芳香族分子に置換基を導入することで、薄膜モルフォロジー、電子特性、分子間相互作用、溶解度などが影響される。1 章では、序章として、BP に置換基を導入することで物性やデバイス特性に影響するかを既報に基づき議論した。

2 章では、BP への置換基導入によるパッキング構造の制御と効果的な電荷輸送を実現することで OFET の性能向上を目指し、5,15-ジイソプロピルオクチルシリルエチニルベンゾポルフィリン(C8DIPS-BP)と 5,15-ジメチルオクチルシリルエチニルベンゾポルフィリン (C8DMS-2HBP)およびその銅錯体(C8DMS-CuBP)を設計合成した。C8DIPS-BP のイソプロピル基をメチル基に変えることで π - π 相互作用が大きくなり、C8DMS-2HBP と C8DMS-CuBP は電荷移動度に対して結晶粒界の影響が小さいヘリングボーン構造を形成した。その結果、C8DMS-CuBP では正孔移動度が $4.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで FET 性能が向上することを見出した。

3 章では、BP に電子求引基を導入することで HOMO を下げ、OPV の開放端電圧(V_{oc})を向上させることに成功した。BP の 5,15-位に CF_3 基を導入した $2\text{CF}_3\text{BP}$ で BP の HOMO(-5.0 eV)が -5.5 eV まで下がり、BP を用いた OPV の V_{oc} (0.589 eV)を 0.917 eV まで向上させ、BP 誘導体を用いた太陽電池では最高の V_{oc} を実現した。

4 章では、4 つのメソ位に CF_3 基を導入した $4\text{CF}_3\text{BP}$ と、 CF_3 基とパラシアノフェニル基を導入した pCNBP を合成し、BP 型非フラーレン型アクセプター(NFA)を提案した。pCNBP は歪んだ骨格と非平面構造の置換導入により、ポリマーとのブレンドフィルムにおいて自己凝集を防げることが見出された。

以上、本博士論文では、BP 骨格の 5,15-位に種々の置換基を導入し BP の電子構造やパッキング構造に与える影響を実験的に明らかにし、その結果、OFET や OPV において BP を用いた場合よりも高い性能を実現した。これらの結果は効率の良い有機エレクトロニクスデバイスの実現に向けた分子デザインにおいて有用な指針を与えるものであり、審査員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。