

京都大学	博士 (工学)	氏名	福島 達也
論文題目	Solid-State NMR Studies on Local and Aggregated Structures of Organic Semiconductor Materials (有機半導体材料の局所および凝集構造に関する固体 NMR 研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機デバイスの特性は、それらを構成する有機半導体材料の局所および凝集構造と密接な関係を有していると予想される。本論文では、主に固体 NMR 法を用いることにより、それらの構造を明らかにすることを目指している。また、解析された局所・凝集構造と、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子・有機太陽電池特性との相関を明らかにすることを試みており、全七章から構成されている。</p> <p>第一章は序論であり、それら有機デバイスの特長、研究背景の説明とともに、デバイス特性の理解には有機半導体材料の局所・凝集構造解析が重要であることを述べている。また、その中で、構造解析には固体 NMR が有用であることを述べている。</p> <p>第二章では、有機 EL 素子における電子輸送・発光材料であるトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (III) (Alq_3) の局所構造を二次元 ^{27}Al NMR 測定により解析している。Alq_3 には結晶多形が存在し、結晶形により、緑色あるいは青色に蛍光発光することが知られている。その異なる発光波長の起源としては、分子間相互作用によるものであるという報告と、一分子の異性体状態によるものであるという報告があり、現在まで議論が続いている。その発光特性の起源を明らかにするためには、各種 Alq_3 の局所構造を解析し、直接的な実験的確認を得ることが重要である。本章では、α、γ、δ 形結晶試料および非晶試料 (以下、$\alpha\text{-Alq}_3$、$\gamma\text{-Alq}_3$、$\delta\text{-Alq}_3$、非晶 Alq_3 と記す) の 4 種の粉末試料に対してその構造解析を行い、緑色に発光する $\alpha\text{-Alq}_3$、非晶 Alq_3 は meridional 体からなっている一方、青色に発光する $\gamma\text{-Alq}_3$、$\delta\text{-Alq}_3$ は facial 体からなっていること、すなわち、発光波長は、分子間相互作用によってではなく、一分子の異性体状態によって決まることを明らかにしている。</p> <p>第二章の結果から、異なる発光波長を有する Alq_3 粉末を用いて素子を作製すれば、緑色のみならず青色発光する有機 EL 素子を作製できると期待される。そこで、第三章では、Alq_3 の α 形結晶 ($\alpha\text{-Alq}_3$)、δ 形結晶 ($\delta\text{-Alq}_3$)、および α、γ、δ 形結晶の混合粉末 ($\alpha\gamma\delta\text{-Alq}_3$) の 3 種の試料を用いて、真空蒸着法により有機 EL 素子を作製し、評価している。その結果、EL の発光色は粉末試料の種類に関係なく緑色となっていた。この結果は、真空蒸着時に、facial 体である Alq_3 分子が meridional 体へと変化してしまうことを示している。一方、その発光効率には違いがあり、従来の $\alpha\text{-Alq}_3$ から作製した有機 EL 素子に比べて、$\delta\text{-Alq}_3$ から作製した素子は 1.1 倍、$\alpha\gamma\delta\text{-Alq}_3$ から作製した素子はさらに高効率の 1.4 倍の発光効率を示した。</p> <p>第三章の結果からさらに明らかなのは、有機 EL 素子中の有機薄膜においては、用いた粉末試料と異なる局所・凝集構造を有していること、すなわち、有機蒸着膜そのものに対する構造解析が重要であることである。しかし、有機 EL、有機太陽電池における有機膜の膜厚は高々 100 nm 程度であり、その微量の試料から解析可能なシグナルを得ることは、現状では困難である。そこで、第四章では有機蒸着膜そのものの凝集構造解析を目指し、緩和時間の短縮による NMR の感度向上を検討している。有機 EL 素子において正孔注入層に用いられる銅フタロシアニン^{II}は常磁</p>			

性種であり、その上に蒸着された有機層の緩和時間は、膜内の ^1H スピン拡散をうまく利用することにより短縮できるのでは、という発想のもとに実験を行った。その結果、約 1.7 倍の感度向上に成功している。これは、NMR 測定における 600 MHz から 800 MHz への高磁場化の際に得られる感度向上 (約 1.5 倍) を上回るものである。また、本感度向上は、50 – 100 nm の膜厚で特に有効であり、有機デバイスにおける有機層の解析に最適の手法であることも示されている。さらに、本手法は NMR 磁石の高磁場化や動的核偏極法との併用が可能であり、それらとの組み合わせにより、さらなる感度向上が期待できる。

第五章では、陽極 (ITO) からのホール注入特性を改善することによる、有機 EL 素子の特性向上を目指している。有機膜は電極上に成膜されるため、成膜条件の検討とともに、電極/有機層界面の最適化は欠かせない。本章では、ペンチルトリエトキシシラン (PTES) を用いた自己組織化単分子膜 (SAM) による界面の最適化を試みている。溶液中の PTES の濃度、pH、水の添加量により SAM の構造は大きく変化し、その構造は ITO からのホール注入特性に大きな影響を与えることを明らかにしている。特に、酸性条件下と塩基性条件下では膜の均質性に大きな違いがあり、酸性条件下での成膜により、均一な SAM 膜が形成できること、および、優れたホール注入特性が再現よく得られることを明らかにしている。これらの検討の結果、SAM の構造最適化による有機 EL 素子の低駆動電圧化に成功している。

第六章では、バルクヘテロ接合型有機太陽電池における、熱処理による光電変換特性向上の起源解明を目指している。ドナー材料としてポリヘキシルチオフェンを、アクセプター材料としてフラーレン誘導体を用いて、これらドナー/アクセプター (D/A) 混合膜中の凝集構造を固体 NMR の回転座標系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\rho\text{H}}$) 測定、実験室座標系におけるスピン-格子緩和時間 ($T_{1\text{H}}$) 測定、また、X 線回折測定により解析している。 $T_{1\text{H}}$ 測定で観測可能な数十 nm における D/A 凝集構造が、熱処理により相溶状態から相分離状態へと変化すること、また、X 線回折測定により各成分の構造秩序化が進行することを明らかにしている。さらに、同系における有機太陽電池を作製・評価し、これらの構造変化が光電変換効率向上の主要因であることを明らかにしている。

第七章では、有機太陽電池の D/A 混合系における、ドナー材料のアルキル側鎖長-凝集構造-光電変換特性の関係を第六章と同様の解析手法により明らかにしている。側鎖はドナー材料の有機溶媒に対する溶解性やキャリア輸送性に影響を与えることが知られているが、側鎖の D/A 凝集構造に対する影響に関しては十分な解明がなされていない。本章では、ドナーとして、側鎖がブチル基、ヘキシル基、ドデシル基のポリチオフェンを、アクセプター材料としてフラーレン誘導体を用いて検討を行っている。その結果、側鎖長は相分離構造に大きな影響を与え、側鎖が長いほど相分離が起こりやすいことを明らかにしている。また、光電変換特性は相分離構造および各成分の構造秩序化と密接な関係があり、両者がバランスよく進行することにより、光電変換特性が飛躍的に向上することを示している。本研究から、D/A 凝集構造において数十 nm オーダーでの相分離が開始する際に、D/A 間の界面面積を十分に保持しつつ、キャリアが電極まで到達できるパスを形成することが可能となり、それと同時に各成分の構造秩序化が起こることにより、飛躍的な光電変換効率の向上が得られることが示唆される。

最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機半導体材料の局所および凝集構造を主として固体 NMR 測定により解析するとともに、これらの構造とデバイス特性との相関解明を試みたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の電子輸送・発光材料である Alq_3 において、緑色に発光する α 形結晶、非晶試料は meridional 体からなっている一方、青色に発光する γ 形結晶、 δ 形結晶は facial 体からなっていること、すなわち、発光波長は、一分子の異性体状態によって決まることを二次元 ^{27}Al NMR 測定により明らかにしている。
2. 上述の通り、発光波長の異なる Alq_3 が存在することを念頭におき、 Alq_3 の α 形結晶 ($\alpha\text{-Alq}_3$)、 δ 形結晶 ($\delta\text{-Alq}_3$)、および α 、 γ 、 δ 形結晶の混合粉末 ($\alpha\gamma\delta\text{-Alq}_3$) の 3 種の試料を用いて有機 EL 素子を作製し、その特性評価を行っている。その結果、EL の発光色は粉末試料によらず緑色となっている。一方、その発光効率には違いが見られ、従来の $\alpha\text{-Alq}_3$ から作製した有機 EL 素子に比べ、 $\delta\text{-Alq}_3$ から作製した素子では 1.1 倍、 $\alpha\gamma\delta\text{-Alq}_3$ から作製した素子では 1.4 倍の発光効率を得ている。また、素子の発光特性は素子化前の粉末試料の特性と異なっていることから、有機膜そのものの構造解析の重要性を明らかにしている。
3. 高々 100 nm 程度の有機層からなる有機 EL 素子においては、その試料量が少なく、固体 NMR 測定において十分なシグナル強度を得ることが困難である。そこで、緩和時間の短縮による感度向上を目指した研究を行っている。常磁性種である銅フタロシアニンを観測対象の有機薄膜上に蒸着することにより、緩和時間を短縮させることが可能となり、その結果、1.7 倍の感度向上に成功している。
4. 陽極から有機層へのホール注入特性を改善することによる、有機 EL 素子の特性向上を目指している。陽極/有機層界面を自己組織化単分子膜により改善した結果、素子の低駆動電圧化を達成している。
5. バルクヘテロ接合型有機太陽電池における熱処理による光電変換特性向上の起源解明を目指し、ドナー/アクセプター (D/A) 混合膜中の凝集構造を固体 NMR、および X 線回折測定により解析している。その結果、その構造が熱処理によって、相溶状態から相分離状態へと変化すること、また、各成分の構造秩序化が進行することを明らかにしている。さらに、これらの構造変化が、本有機太陽電池の熱処理による光電変換効率向上の主要因であることを明らかにしている。
6. 有機太陽電池の D/A 混合系におけるドナー材料の側鎖と凝集構造の相関、および凝集構造と光電変換特性との相関を明らかにしている。ポリチオフェンの 3 位に結合したアルキル側鎖の長さは相分離構造に大きな影響を与え、鎖長が長いほど相分離を起こしやすいことを明らかにしている。また、光電変換特性は相分離構造および各成分の構造秩序と密接に関係しており、両者がバランスよく進行することにより、光電変換特性が飛躍的に向上することを示している。

本論文は、有機デバイスの特性と凝集構造との相関を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。