

学位論文の要約

題目 Control of Supramolecular Structures of Porphyrin Derivatives in Thin Films
(薄膜中のポルフィリン超分子構造の制御)

氏名 富田 和孝

序論

有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などのデバイス性能は、薄膜中の分子凝集構造 (分子配向・結晶構造) に大きく依存する。例えば、基板に対して平行的な電荷輸送が求められる OFET では、有機半導体材料の共役環が基板に対して立ち上がった (edge-on) 配向が望ましい。また、結晶構造としては、共役環が一次的にスタッキングした columnar パッキングよりも、二次元的に並んだ herring-bone パッキングや brickwork パッキングをもつ結晶構造のほうが、電荷輸送に適している。したがって、デバイス性能の向上には、分子凝集構造の制御が不可欠である。

これまでの分子凝集構造制御の研究では、分子配向については、基板界面との相互作用を利用して共役環が寝た (face-on) 配向を作る研究は盛んにおこなわれてきたが、edge-on 配向膜を作るための戦略はなかった。また、結晶構造については、単結晶の研究が主であり、薄膜中で結晶構造を制御する研究は相対的に遅れていた。本研究では、戦略的に edge-on 配向膜を得る手法の開発と、薄膜中の結晶構造を決める因子を明らかにすることを目的とした。

スピコート法の溶媒揮発時間による不活性基板上的テトラフェニルポルフィリン薄膜の結晶構造制御 (第3章)

第3章では、多様な分子コンフォメーションとパッキング形態によって複雑なポリモルフィズムを示す、free-base tetraphenylporphyrin (H_2TPP) をモデル化合物として、薄膜中の結晶構造を決める要因を調べた。 H_2TPP は columnar パッキングをもつ1種類の triclinic 結晶 (Form I) と、brickwork パッキングの異なる2種類の Tetragonal 結晶 (Form II および III) を持つことが単結晶構造解析の研究でわかっていた。これらの構造は metallated tetraphenylporphyrin (MTPP) や他の類縁体にも共通している。 H_2TPP 薄膜の研究は、基板との相互作用を利用して Form I および II 結晶を作り分ける例が報告されていたが、有機薄膜デバイスの開発で求められる、不活性基板上的構造制御は報告されていなかった。この章では、表面が不活性なシリコン基板上で製膜条件を調整することで、 H_2TPP スピコート膜の

結晶構造制御を試みた。薄膜構造は p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法と 2 次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIXD) 法によって解析した。製膜にかかる溶媒の揮発時間を長くすると、非晶質、Form I および II 結晶が薄膜中で順に形成された。それらを熱アニール処理すると、非晶質膜は Form III 結晶へと転化した。Form I 結晶をもつ薄膜は、結晶構造を維持したまま配向が変わった。ただし、Form II 結晶をわずかにでも含んでいると、アニール後に Form II 結晶が主成分になった。このようにして、H₂TPP の結晶構造として報告されていた 3 種類の結晶構造をそれぞれ主成分として含む薄膜を作製できた。この結果から、熱アニール後の薄膜中の結晶構造が、溶媒揮発時間によって決まる初期構造に依存することが明らかになった。

テトラピリジルポルフィリン超分子薄膜の化学的構造制御 (第 4 章)

TPP や、1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylicdiimide などの有機半導体材料は、C-H/ π 相互作用や水素結合によって 2 次元シート状の超分子構造を形成し、それが face-on 配向を形成する駆動力となっていた。このような材料で edge-on 配向膜を作る例はなかった。第 4 章では、edge-on 配向を戦略的に実現するために、一次分子構造に基づいて超分子構造を設計した。具体的には、TPP の 4 つのフェニル基をピリジル基に置き換えて tetapyridylporphyrin (TPyP) とし、ポルフィリン環との中心金属との配位結合によって超分子構造を作れることを期待した。中心金属には遷移金属のうち、2 価の陽イオンとして環中心に組み込むことができる金属 (M=Fe、Co、Ni、Cu) を選択した。中心金属が Fe(II) の場合は、配位結合ができ 2 次元状の金属有機構造体 (MOF) が形成された。この 2 次元構造は基板に平行に形成され、その中でポルフィリン環は edge-on 配向であった。Co(II) の場合は、Fe(II) のときに空の d_z^2 軌道に電子が 1 つ入るため、ピリジル基が配位しにくくなる。その結果、MOF 構造が部分的にしか形成されず、薄膜全体としてはほぼ無配向となった。Ni(II) や Cu(II) の場合は、 d_z^2 軌道が満たされていて、ピリジル基が配位できず、C-H/N 相互作用による 2 次元シート状の超分子構造ができた。このシート構造は基板と平行に形成されており、ポルフィリン環は face-on 配向であった。このように、環中心金属の配位能を調整することで超分子構造を変え、分子配向が制御できた。その結果、TPP などでは珍しい edge-on 配向膜が戦略的に実現できた。