

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	富田 和孝
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>有機薄膜太陽電池 (OPV) や有機電界効果トランジスタ (OFET) などの電子デバイスに用いられる機能発現層は、機能性分子を二次元的に敷き詰めたものである。デバイスにより高い性能を付与するため、分子の一次構造や高次構造に高度な設計を施してあることはもちろんだが、一分子の性能ではデバイスの特性は決まらず“分子集合系”の構造が制御できて初めて定量的なデバイスの特性が制御できる。</p> <p>こうした薄膜での分子集合構造の解析には、X線回折法 (XRD) を用いた結晶多形の解析が一義的に良く用いられる。一方、XRD では非晶部分の解析がおぼつかないだけでなく、結晶部位でさえ結晶子サイズが小さくなると回折ピークがブロード化する問題があり、とくに定量目的には不向きである。こうした構造解析の限界を克服する分光学的手法として、当研究室で開発された多角入射分解分光法 (MAIRS) が極めて有効である。MAIRS を赤外分光法と組合せて用いると、分子集合構造を分子配向という視点で明らかにすることができる。MAIRS は、結晶化の程度によらず分子の配向、コンフォメーション、分子間相互作用、パッキングなどを一度に議論することができる。すなわち、MAIRS-XRD という組み合わせにより、分子配向と結晶多形の両方を明らかにし、薄膜の分子集合構造を十分に明らかにできる。</p> <p>こうした、集合構造の可視化を可能にする分析手法の進歩に伴い、分子集合構造の“制御”に取り組むことが可能になった。有機薄膜の調整には、Langmuir-Blodgett 法、自己組織化法、蒸着法、スピコート法、ディップコート法、ブレードコート法など多様な選択肢がある。いずれも、分子間の相互作用力と、分子と基板表面の相互作用力のバランスが重要で、加えて成膜にかかる時間や温度環境を制御することで速度論的制御と熱力学的制御を施し、最終的な集合構造が決まる。</p> <p>本研究では、MAIRS-XRD を駆使した精密かつ定量的な分子集合構造解析を基盤として、有機半導体分子の集合構造制御を二つのアプローチから検討した。ひとつは、スピコート法における溶媒の揮発時間を制御することによって、ポルフィリン誘導体薄膜の構造制御を行った。薄膜の構造形成にかかる時間は揮発時間によって決まるため、揮発時間が短いときは速度論的に有利な構造、長いときは熱力学的に安定な構造が得られやすくなる。</p> <p>もうひとつは、ポルフィリンを主骨格とする有機半導体分子を対象に、これまで分子配向制御に用いられていなかった分子間配位結合を利用し、形成困難だと考えられていた edge-on 型の配向を実現した。この際、配位結合能の程度を電子構造から予測し、中心金属が鉄のときに最大の分子間力を発揮すると予想し、それを異なる 4 つの金属元素について実際に化合物を合成し、網羅的に明らかにする検討も行った。</p> <p>以下に、この 2 つの章について、詳細を述べる。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

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

ポルフィリン類は、さまざまな薄膜デバイスに用いられる化合物である。本研究では、その中でも、最も基本的な構造をもつ 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。 $H_2TPP$  薄膜の研究では、基板との相互作用を利用して結晶構造を制御す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、不活性基板上での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。MAIRS-XRD による構造解析の結果、溶媒の揮発時間を変えることによって、3 タイプの初期構造を持つ薄膜が得られ、それらを熱アニール処理することで、 $H_2TPP$  の結晶構造として知られていた三つ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るとわかった。すなわち、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を明らかにした。

### 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

TPP や、1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylicdiimide などの有機半導体材料は、C-H/ $\pi$  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、それが薄膜中で face-on 配向を形成する駆動力となっていた。このように、分子間相互作用を利用して face-on 配向を形成する例はあったが、分子間相互作用を edge-on 配向膜の形成に活かす例はなかった。本研究では、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2次元状の金属有機構造体(MOF)を形成させた。中心金属に Fe(II) イオンを導入すると、期待通り、この2次元 MOF が基板に沿って形成され、その結果 edge-on 配向膜ができた。また、配位結合を形成できない金属種を選ぶと、ポルフィリン環とピリジル環の C-H/N 相互作用によって、2次元シート状の超分子構造が形成され、これが基板に沿って形成された結果、face-on 配向膜ができた。すなわち、金属種を選択することで、分子配向に切り替えができることを明らかにした。

以上のように、申請者は、有機薄膜半導体薄膜の分子集合構造を自在に制御するための基礎研究を行った。とくにポルフィリン誘導体の薄膜中で、配位結合を利用した分子間相互作用を構造制御に初めて適用しただけでなく、その制御メカニズムが中心金属原子の電子構造を理解することで説明可能であることを合成化学と分光学、結晶学の組合せにより実験的にも証明した。これらの成果をまとめた本論文は、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月18日に論文内容とこれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降