

# 種々の電子吸引性置換基による有機オリゴマーの電子・光特性への影響

望月博孝

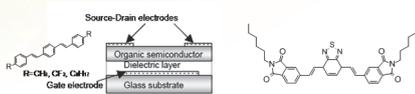
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機系薄膜チーム

## 研究の目的

- ビスチリルベンゼン誘導体は結晶性が高いうえ共役長も大きいことから、電子的な特性、例えばTFT特性が良好な値を示しているうえ、太陽電池材料の骨格としても着目されている。
- 高い収率で得られる合成経路が多くあり、多くのビスチリルベンゼン誘導体が報告されている。

- これまでにジチリルベンゼン骨格にトリフルオロメチル基を導入した化合物の発光特性などを評価してきた[4]。
- 結晶性が高く、溶液や気相法からのみならずスピコートからも得られ、それらからのASEも観測された。
- しかしながら溶液やフィルムなどの物理的な特性がpタイプである3PV-Meと大きな違いが生じる。

- 様々な電子吸引性置換基を導入したビスチリルベンゼン誘導体を合成し置換基による特性の変化を見る。



文献 [1], [2]

文献 [3]

## 実験

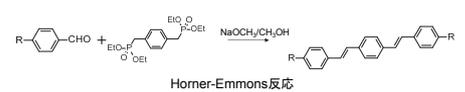


表 合成したビスチリルベンゼン誘導体の構造式と融点

構造式	4CF3	4OCF3	4SCF3	CN	NO2
収率	92%	80%	77%	93%	48%

## 結果と考察

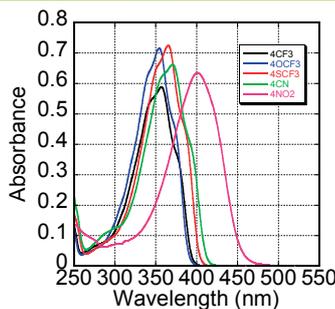


図 吸収スペクトル (ジクロロメタン溶液:  $10^{-5}$  M)

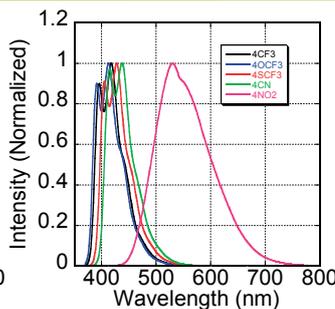


図 発光スペクトル (ジクロロメタン溶液:  $10^{-5}$  M;  $\lambda_{ex}=380$  nm)

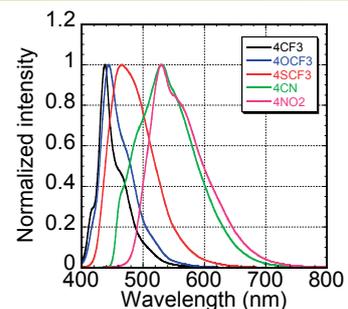


図 蒸着膜での発光スペクトル ( $\lambda_{ex}=380$  nm, 400 nm)

- 溶液では吸収および発光とも4NO2を除いてほぼ同プロファイルを示している。
- 吸収および発光とも、その最大ピークは4OCF3 < 4CF3 < 4SCF3 < 4CN < 4NO2の順で長波長化する。
- 溶液中すなわち分子レベルの個体間では顕著な違いは得られない。

- 溶液とは異なり、蒸着膜での発光スペクトルは大きな違いが生じた。
- 発光ピークは4CF3 < 4OCF3 < 4SCF3 < 4CN < 4NO2の順に長波長化。

表 ビスチリルベンゼン誘導体の蛍光寿命

蛍光寿命	4CF3	4OCF3	4SCF3	4CN	4NO2
溶液 ( $CH_2Cl_2$ : 10 <sup>-5</sup> M)	0.8 ns	1.1 ns	0.9 ns	0.7 ns	2.2 ns
蒸着膜	3.3 ns	4.4 ns	8.5 ns	14.0 ns	1.2 ns

- 蛍光寿命は溶液<<フィルムとなった。時に顕著にCNが長寿命化した。
- 溶液ではCN < CF3 < SCF3 < OCF3 < NO2。
- フィルムではNO2 < CF3 < OCF3 < SCF3 < CN。

表 溶液 (ジクロロメタン:  $10^{-5}$  M) での内部量子効率と速度定数

	4CF3	4OCF3	4SCF3	4CN	4NO2
内部量子効率	0.60	0.85	0.79	0.61	0.50
速度定数 (1/s)	$7.7 \times 10^8$	$7.7 \times 10^8$	$9.3 \times 10^8$	$8.2 \times 10^8$	$2.3 \times 10^8$

- 溶液中での内部量子効率は、全ての誘導体が0.5以上を示し、強い発光能を有する。
- 溶液における発光の速度定数も8乗の後半と高い。

表 ビスチリルベンゼン誘導体(蒸着膜)のイオン化ポテンシャル

	4CF3	4OCF3	4SCF3	4CN	4NO2	4Me
IP値	6.52 eV	6.53 eV	6.55 eV	6.09 eV	6.38 eV	5.6 eV

- AC3で測定。4CF3 = 4OCF3 = 4SCF3 > 4NO2 > 4CNとなった。

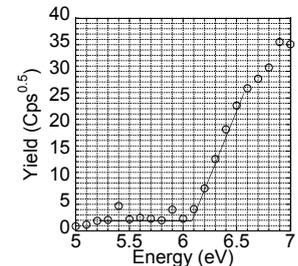
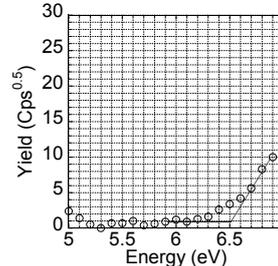


図 AC3プロファイル 左: 4CF3; 右: 4CN

## 結論

- 溶液では吸収・発光スペクトルで顕著な違いは見られなかった。
- フィルムでの蛍光寿命は4CNが最も長く、14 nsに達した。
- イオン化ポテンシャルは4CNが最小でありSCF3が最大であった。
- SCF3官能基は融点の低下、相溶性の向上の点で効果がある。

## 参考文献

表 主要な材料のイオン化ポテンシャル (文献値)

参考材料	PCBM (文献[3])	ITO (文献[1])	P8HT (文献[3])
IP値	5.7 eV	5.0 eV	5.3 eV

- T. Yasuda *et al.*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 182108.
- H. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Express 1 (2008) 021802.
- J. T. Bloking *et al.*, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301426.
- H. Mochizuki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016) 022101.
- Y. Santo *et al.*, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 073306.