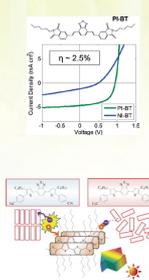


ビススチリルベンゼン誘導体の 光・電子特性に及ぼす トリフルオロメチル基の導入位置効果

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



- ビススチリルベンゼン骨格をもつ化合物 (BSD)は共役長が長いことから、光・電子的な特性に優れ、TFTや太陽電池材料として着目されている。(文献1,2,3)
- 同センターでもバルクヘテロジャンクション構造を持つ太陽電池を開発しており、新しいn型半導体材料を報告している。末端にシアノ基を導入した化合物と、トリフルオロメチル (CF₃)基を導入した化合物を開発したものの、CF₃基を導入した化合物を用いた太陽電池は、その特性は十分なものではなかった。(文献4)
- 発表者は様々な置換基を導入したBSDを合成及び特性評価を行っており、それらの単結晶からの光励起によるレーザー発振を観測している。(文献5)
- さらに、様々な電子吸引性基を導入したBSDを合成し、評価した結果、シアノ基を導入したBSDは、分子間電荷移動相互作用が現れ、イオン化ポテンシャルの低下は顕著ではなかった。一方、CF₃基を導入したBSDは電荷移動相互作用もない上、効果的にイオン化ポテンシャルが低下した。(文献6)

CF₃基の導入位置によって特性が変化することが予想される。特に電子デバイスにとって重要な光・電子的な特性の変化を把握することは重要である。

実験

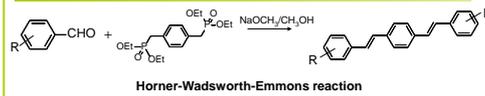


表1 化合物の構造式と融点

	4CF ₃	2CF ₃	3CF ₃
構造式 (MW,434)			
融点	274°C	133°C	144°C

結果と考察

表2 化合物のイオン化ポテンシャル

	4CF ₃	2CF ₃	3CF ₃
イオン化ポテンシャル	-6.5 eV	-5.9 eV	-6.7 eV

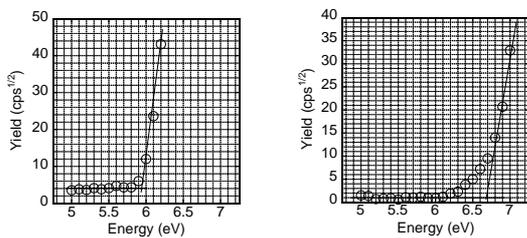


図1 光電子スペクトル。左、2CF₃; 右、3CF₃。

- 2位に導入した2CF₃が最も浅いイオン化ポテンシャル値を示した。
- 3位に導入した3CF₃が最も深いイオン化ポテンシャル値を示した。

表3 実測と計算のHOMO、LUMOの値

	4CF ₃	2CF ₃	3CF ₃
実測値	-6.5 eV	-5.9 eV	-6.7 eV
HOMO	-3.5 eV	-2.9 eV	-3.7 eV
LUMO	-5.46 eV	-5.27 eV	-5.35 eV
GAMESS*による計算値 (上からHOMO、LUMO、(ΔEg値))	-2.28 eV (3.18 eV)	-2.09 eV (3.18 eV)	-2.13 eV (3.22 eV)
ΔEg (溶液)	3.15 eV	3.19 eV	3.19 eV
(実測)			

文献値 (上からHOMO、LUMO)	-5.6 eV ⁽⁷⁾ -2.7 eV		-5.8 eV ⁽⁸⁾ -2.8 eV
GAMESS*による計算値 (上からHOMO、LUMO値)	-4.76 eV -1.58 eV	-4.86 eV -1.64 eV	-4.90 eV -1.68 eV

*TDDFT (B3LYP, 6-31G) で計算

- CF₃基の導入はイオン化ポテンシャルを下げるのに有効である。
- 溶液中での光学バンドギャップは計算値と一致する。

溶液からの結晶作成 (置換基の導入位置による結晶形成の変化) : PDMS基板上に滴下

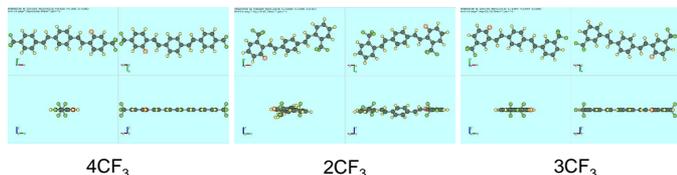


図2 計算で求めた最安定化構造

- 3CF₃と4CF₃は平面構造を有するが、2CF₃は平面構造がゆがむ。



4CF₃の偏光顕微鏡写真 : PDMS上に5 mm×1 cmの平板結晶
2CF₃の偏光顕微鏡写真 : PDMS上に5 mm程度の多層結晶
3CF₃偏光顕微鏡写真 : PDMS内部に0.1 mm程度の針状結晶

図3 PDMS上及び内部に成長した結晶

結論

- CF₃基の導入位置によりイオン化ポテンシャルが大きく変化し、イオン化ポテンシャルを低下させるのに効果的なのは3位であった。
- 一方で、最も影響が小さいのは、2位であった。
- 溶液中での光学バンドギャップは計算値と一致した。
- 3CF₃と4CF₃は平面構造を有するが、2CF₃は平面構造ではなかった。
- 4CF₃はPDMS上にセンチメートルサイズの、2CF₃はミリメートルサイズの結晶を形成できた。

参考文献

- T. Yasuda et al., *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 182108.
- T. Yasuda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, **45**, L313-L315.
- J. T. Bloking et al., *Chem. Mater.* 2011, **23**, 5484-5490.
- Y. Shibata et al., *Chem. Lett.* 2015, **44**, 680-682.
- H. Mochizuki et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016, **55**, 022101.
- H. Mochizuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017, **56**, 022401.
- H. Nakanotani et al., *Appl. Phys. Express* 2008, **1**, 091801.
- H. Nakanotani et al., *Adv. Funct. Mater.* 2010, **20**, 1610-1615.