

有機系太陽電池の単一活性層化を目指した新規な含フッ素ドナー・アクセプター型有機半導体材料の創製および評価

Synthesis and evaluation of novel fluorine-containing donor-acceptor-type organic semiconductors for organic solar cells with single active layer

立命館大学生命科学部応用化学科 特任助教 山田 重之

Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, **Shigeyuki Yamada**

要旨

ドナー・アクセプター分子 (D-A 分子) は分子内の分極により、分子間で静電相互作用が強くはたらく、秩序良く配列できるため、効果的な電荷輸送材料として注目を集めている。本研究では、アクセプター部にフッ素官能基を導入した新規な含フッ素 D-A 分子を創製し、その結晶構造および基礎物性の評価を行った。結晶構造から効果的に π/π スタッキングを形成していることが明らかとなり、またいずれも結晶相で非常に強度の強い青色の発光を示すことを見出した。また、液晶性を示す D-A 分子も現れ、新規な液晶性発光材料の創製に成功した。

1. はじめに

化石燃料の枯渇や原油価格変動による経済的不安、さらには 2011 年に起きた東日本大震災以降の深刻な問題となった原発問題から、近年では再生可能エネルギーが既存のエネルギー源の代替として注目を集めている。再生可能エネルギーの中でも、特に太陽電池による太陽光発電は、無尽蔵に降り注ぐ太陽エネルギーを直接的に用いることが可能で、本質的にいかなる場所でも利用できるという点から太陽電池材料の開発が活発に行われている。

これまでに結晶シリコンを利用した無機系太陽電池が高効率材料として実用化に至っているが、製造コストや設備規模などに課題が残されている。一方、そのような課題を解決できる材料として、2000 年ごろから有機薄膜太陽電池の開発が活発化しはじめた。有機薄膜太陽電池は、活性層に有機分子を採用することから、(1) 軽量・フレキシブル、(2) 安価・多様な太陽電池となる。さらに、有機分子の特長を活用することで、印刷プロセスによる製造も可能となり、製造装置の小規模化にも期待がもてる。そのた

め汎用性に富んだ次世代型太陽電池材料として広く関心を集めている。

一般に、有機薄膜太陽電池の活性層には、正孔輸送層と電子輸送層によるヘテロ接合型活性層が利用されている (図 1a)。しかし、その場合、正孔および電子を輸送する二種類の有機半導体の開発が必須となる。これまでに、正孔輸送材料として多芳香環化合物が主要な材料として利用され、また電子輸送材料もフルオロペンタセンなどが比較的効果的な材料として報告されている [1]。二種類の電荷輸送材料のうち、電子輸送材料の開発には、分子の電子密度や構造配列の制御が重要となるため、開発が困難とされ、さらなる効率向上が望まれている。そのような背景から、同一分子内に電子供与性部位 (ドナー) と電子求引性部位 (アクセプター) を有するドナー・アクセプター型有機半導体を活性層として利用することで、円滑な電荷輸送や構造配列の制御が可能となり、さらに効果的な太陽電池材料の創製につながると思った (図 1b)。

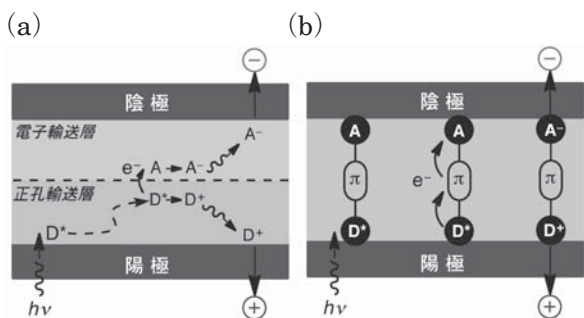


図 1. (a) 従来型および (b) 本提案による太陽電池活性層の模式図

これまでに、われわれは全原子中最大の電気陰性度を示すフッ素原子に起因する近傍の電子密度低下や極端に小さな分子間力などのユニークな物理的・化学的性質に着目し、新規な含フッ素電荷輸送材料の開発を行ってきた。その結果、導入するフッ素官能基 (Rf 基) の種類に応じて、正孔輸送特性と電子輸送特性をコントロールできることを明らかにした (図 2) [2-4]。また、Rf 基の導入によって、ペンタセンの課題とされていた溶媒溶解性が向上する結果となった。

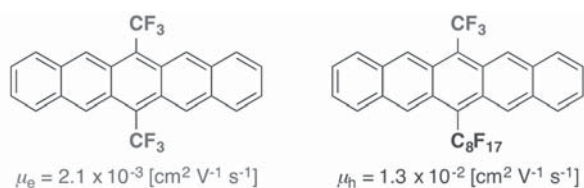


図 2. 筆者らによって報告された含フッ素ペンタセン誘導体とそれらの電荷輸送特性

そこで本研究では、これまでの知見から分子中へのフッ素官能基の導入が新規な有機半導体材料の創製に重要な役割を果たすと期待し、ドナー・アクセプター型有機半導体のアクセプター部位にフッ素官能基を導入した新規な含フッ素ドナー・アクセプター (D-A) 分子を合成し、各種物性評価を行うことを目的とした。

2. 実験方法

本研究で合成を検討する含フッ素 D-A 分子の基本骨格を図 3a に示す。また、代表分子としてドナー部位にメトキシ基、アクセプター部位にトリフルオロメチル基を有する分子 1 の合成経路を図 3b に示した。

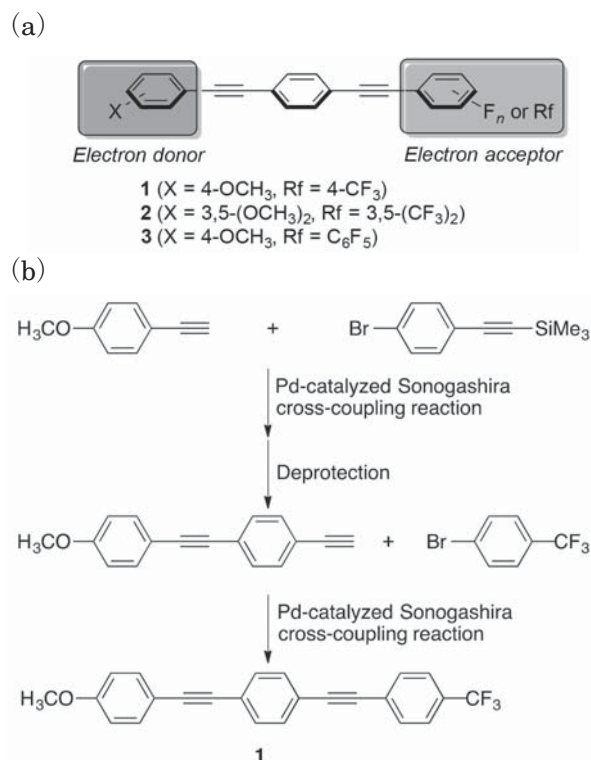


図 3. 分子設計と合成スキーム (概略)

新規に合成した含フッ素 D-A 分子の結晶状態における構造配列は、単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。また、熱物性として融点および熱分解温度は、熱重量示差熱同時測定 (TG-DTA)、示差走査熱量測定 (DSC)、偏光顕微鏡 (POM) を用いて評価した。さらに、光学特性として、紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルは各種分光器を用いて検討した。

3. 実験結果と考察

3-1. 分子設計および合成

はじめに本研究で合成した新規な含フッ素ドナー・アクセプター分子の電子状態を計算科学的に評価した。量子化学計算は、Gaussian 09 (rev. D.01) プログラムを用いて、混合汎関数 (B3LYP) による密度汎関数 (DFT) 計算を試みた。このとき、6-311G+ (d,p) 基底関数系を採用した。代表分子として、D-A 分子 2 および 3 について、それぞれ量子化学計算を行った (表 1)。

表 1. 量子化学計算に基づく含フッ素 D-A 分子 **2** および **3** の電子密度分布および分子軌道エネルギー

HOMO: -6.07 eV	HOMO: -5.86 eV
LUMO: -2.57 eV	LUMO: -2.46 eV
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$: 3.50 eV	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$: 3.40 eV

静電ポテンシャル図は、分子上の電子密度を視覚的に表現し、電子密度が高いと赤色で、電子密度が低下するほど青色で表される。含フッ素 D-A 分子 **2** および **3** の静電ポテンシャル図から、いずれもメトキシ基の結合した芳香環は橙～黄色、フッ素置換芳香環は緑～水色となり、分子内で分極していることが確認できた。また、両分子を比較すると、分子 **3** のペンタフルオロフェニル部位の方が、トリフルオロメチル基の導入よりも電子密度を低下させることも明らかになった。この分子内の分極は、分子間で静電相互作用がはたらき、 π/π スタッキングによる構造配列制御が可能となると推測できる。

そこで次に、図 3b に示すスキームに従って、含フッ素 D-A 分子 **1**～**3** を合成した。詳細な結晶構造を明らかにするために、再結晶法による単結晶作製を試みたところ、D-A 分子 **2** および **3** において、結晶構造解析に成功した。その結果を図 4 に示す。

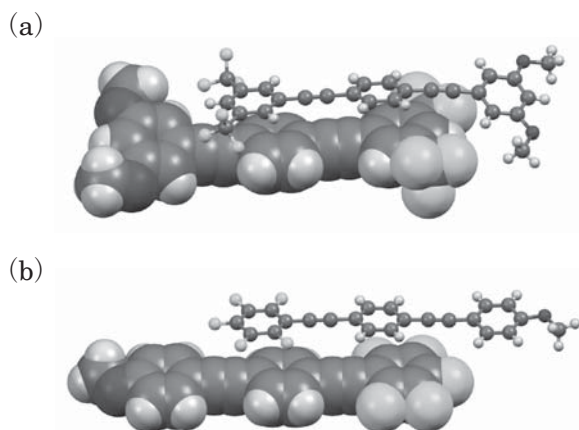


図 4. 結晶構造, (a) D-A 分子 **2**, および (b) **3**

いずれの分子もフッ素置換した電子欠損芳香環と電子豊富な π 電子との最近接距離が、335～337 pm (炭素原子のファンデルワールス半径: 170 pm) であり、炭素原子のファンデルワールス半径の和よりも接近していることから π/π スタッキングを形成していると判断した。

3-2. 熱物性評価

合成した含フッ素 D-A 分子を実際に材料として利用するためには、高い熱安定性が要求される。そこで本研究で合成した D-A 分子 **1**～**3** について、詳細な熱物性評価を行った。その結果を表 2 にまとめた。

表 2. 含フッ素 D-A 分子 **1**～**3** の熱物性データ

相転移挙動 ^[a]	光学組織 ^[b]	$T_{\text{dec}} [^{\circ}\text{C}]$ ^[c]
1 Heating: Cr 248 I (Dec) Cooling: Cr 248 I (Dec)	Non-LC	248
2 Heating: Cr 134 I Cooling: Cr 113 I	Non-LC	252
3 Heating: Cr 149 LC 225 I (Dec) Cooling: Cr 140 LC 225 I (Dec)	 Heating, 180 ° C	225

[a] DSC測定(走査速度: 2.0 °C min⁻¹). [b] POM観察. [c] 熱分解温度, TG-DTA 測定より決定(昇温速度: 5.0 °C min⁻¹). 略号: Cr: 結晶相; LC: 液晶相; I: 等方相; Dec: 熱分解.

DSC および POM を用いて、各分子の相転移挙動を観察したところ、D-A 分子 **1** では非常に高温まで結晶状態を維持し、融解とともに熱分解を迎えた。一方、両末端芳香環上の 3,5 位にそれぞれ置換基を有する分子 **2** では、**1** と比べて、著しい融点の低下が観測された。これは立体的に嵩高い置換基が、結晶相の密なパッキングを阻害したためと考えられる。図 4 に示した結晶構造において、直線構造であるアセチレン部位がわずかに湾曲しており、この結果からも両末端の置換基の嵩高さが結晶構造の安定化に影響を与えていることが理解できる。

一方、アクセプター部位にペンタフルオロフェニル基を有する D-A 分子 **3** では、非常に興味深いことに、結晶相から加熱とともに、

POMで流動性の明視野への相転移が観測された：つまり、**3**は液晶相を発現することが明らかになった。一般に、液晶分子は剛直なコア部位と自由度の高い柔軟鎖が適切なバランスで導入したときに発現する。しかし、本研究で開発したD-A分子**3**では、主に剛直部位で形成され、柔軟部位とのバランスが欠如し、液晶相を発現しにくい構造だと考えられる。その予想に反し、D-A分子**3**が液晶相を発現したという事実は、非常に興味深い知見であり、この液晶相発現メカニズムについて更なる検討が必要となる。液晶性分子は、熱や電場などの外部刺激によって、容易に凝集構造をコントロールできることから、このD-A分子**3**が新規な液晶材料としての機能化に期待がもてる。

3-3. 光学特性評価

次に、合成した含フッ素D-A分子**1**～**3**の各種光学特性の評価を行った。ジクロロメタン希薄溶液中における吸収スペクトルおよび発光スペクトルを図5に、結晶状態における励起スペクトルおよび発光スペクトルを図6に示す。また、得られた光学特性を表2にまとめた。

三種類の分子はいずれも400～700 nmの可視光領域では、全く吸収挙動を示さなかった。量子化学計算からも、HOMO-LUMO間のエネルギーギャップは、D-A分子**2**の場合には3.50 eV (345 nm)、分子**3**で3.40 eV (365 nm)であり、いずれも紫外線領域であった。これは太陽電池への応用には欠点の一つであるが、有機ELディスプレイ材料には重要な性質である。すなわち、本研究で開発した分子では有機ELなどへの応用が好ましい。しかし、さらなる π 共役長の拡張によって、吸収バンドを可視光領域までシフトさせられることから、本分子設計による太陽電池材料創製も十分に可能である。また希薄溶液中で発光スペクトルを測定したところ、いずれの分子も377～405 nmに極大発光波長をもつ青色発光を示した。

一方、特筆すべきことに、これらのD-A分子はいずれも結晶状態でも強く発光（青色）することが明らかになった（図6）。

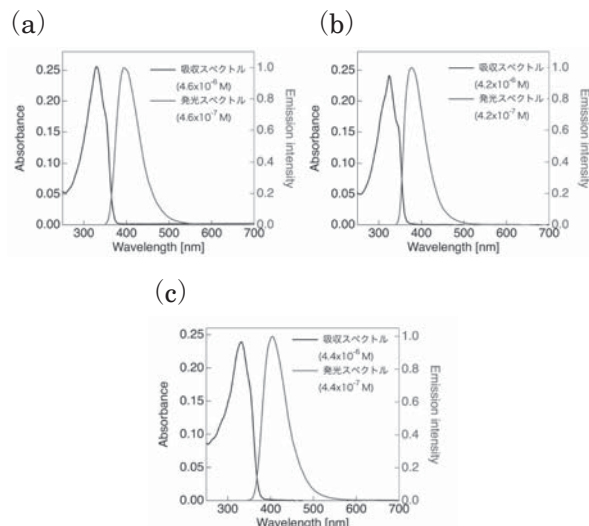


図5. ジクロロメタン希薄溶液における吸収および発光スペクトル、(a) D-A分子**1** ($\lambda_{ex} = 328$ nm), (b) **2** ($\lambda_{ex} = 324$ nm), (c) **3** ($\lambda_{ex} = 330$ nm)

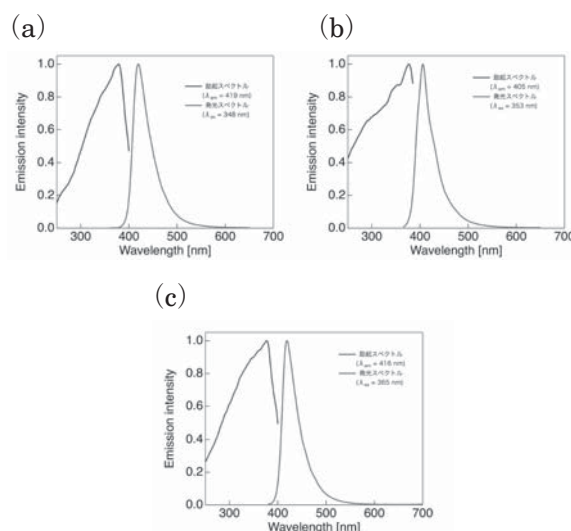


図6. 結晶状態における励起スペクトルおよび発光スペクトル、(a) D-A分子**1**, (b) **2**, (c) **3**

表2. 含フッ素D-A分子**1**～**3**の光学物性データ

	希薄溶液		結晶状態		
	λ_{max} [nm] / ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]	λ_{em} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{em}
1	330 / 55,000	394	378	419	0.65
2	324 / 57,000	377	376	406	0.63
3	332 / 54,000	405	377	418	0.66

一般に蛍光分子は凝集状態では、励起電子が分子間でエネルギー移動を引き起こすために、発光を示さない(濃度消光) [5]。しかしながら、

今回合成した分子はすべて結晶状態で非常に高い効率で発光することを明らかにした。これは結晶状態では、分子間相互作用により密にパッキングし、熱失活が抑制されたために励起エネルギーが発光に寄与したと推察した。これらの結果から、含フッ素 D-A 分子は溶液だけでなく結晶状態でも青色に発光する材料となることを明らかにし、先に示した有機 EL 材料への応用にも益々期待がもてる [5]。

さきに結晶相で発光する含フッ素 D-A 分子 **3** は液晶相を示すことを述べた。そこで強く青色に発光する結晶相から液晶相に相転移することによる発光挙動を検討した。図 7 に各温度における発光スペクトルおよび発光強度の温度変化をプロットしたグラフを示している。

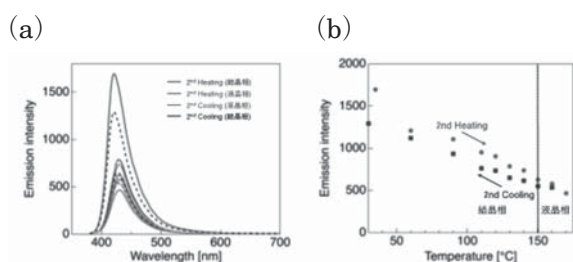


図 7. 液晶性 D-A 分子 **3** の相転移挙動に基づく発光挙動変化

図 7 から明らかなように、D-A 分子 **3** は結晶相から加熱とともに発光強度の低下が観測されたが、液晶相でも比較的強く青色発光を示すことが明らかになった。この発光強度の低下は、加熱による熱エネルギーで分子がマイクロブラウン運動を引き起こし、無輻射遷移を促進したためだと推察している。このように液晶相で発光する材料は、液晶ディスプレイ材料の発光層への利用も可能となる。

4. まとめ

本研究では、三種類の新規な含フッ素 D-A 分子を創製し、基礎物性を詳細に評価した。その結果、可視光領域に吸収バンドを示さず、太陽電池材料としての利用には、さらなる改良が必要である。改良点として、(1) π 共役長の拡張、(2) 強力な電子供与性基の導入、などが考えられる。

しかし本研究で開発した分子はいずれも溶液状態だけでなく、結晶状態や液晶状態でも比較的強く発光することが明らかとなった。この結果は、この材料が新規な発光材料として応用できることを示唆している。今後、これらの分子の薄膜作製および電荷輸送特性の評価を行い、有機 EL 用発光層としての応用展開も視野に入れている。

謝辞

本研究を遂行するための資金を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] “有機薄膜太陽電池の科学” (松尾 豊 著), 化学同人.
- [2] T. Yamazaki, S. Yamada, K. Yamamoto, *PCT Int. Appl.* 2013, WO 2013122174.
- [3] T. Yamazaki, S. Yamada, K. Yamamoto, *PCT Int. Appl.* 2014, WO 2014115823.
- [4] S. Yamada, K. Kinoshita, S. Iwama, T. Yamazaki, T. Kubota, T. Yajima, *RSC Adv.* **3**, 6803 (2013).
- [5] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 5361 (2011).