

置換基構造の異なるベンゾポルフィセン前駆体の熱転化挙動

Thermal Conversion Behavior of Benzoporphycene Precursors with Different Substituents

神戸大院工¹, 奈良先端大², ○栗本 大海¹, 佐伯 宏之¹, 小柴 康子¹, 三崎 雅裕¹,石田 謙司¹, 上田 裕清¹, 葛原 大軌², 山田 容子²Kobe Univ.¹, NAIST² ○Omi Kurimoto¹, Hiroyuki Saeki¹, Yasuko Koshiba¹, Masahiro Misaki¹,Kenji Ishida¹, Yasukiyo Ueda¹, Daiki Kuzuhara² and Hiroko Yamada²

E-mail: yueda@kobe-u.ac.jp

【諸言】ポルフィリンやフタロシアニンなどの大環状 π 共役系化合物は優れた光電子機能を有し、有機薄膜太陽電池材料として盛んに研究されている。中でも、ポルフィリンの構造異性体のポルフィセン類は、分子の非対称性によって幅広く光吸収するため、光電変換材料として期待できる。一般にポルフィセン化合物は溶媒に難溶で、湿式法の適用が困難である。共著者の葛原らは熱転化型可溶性ベンゾポルフィセン前駆体(BPc-pre-1)(Fig. 1)を開発し⁽¹⁾、ベンゾポルフィセン(BPc)の湿式成膜を可能にした。しかし、BPc-pre-1 薄膜は加熱すると前駆体自身が凝集し、連続な BPc 薄膜の形成には至らなかった⁽²⁾。本研究では、よりかさ高い脱離基を導入した新規前駆体(BPc-pre-2)(Fig. 1)を合成し、脱離基の構造が及ぼす転化挙動と薄膜構造への影響について検討した。

【実験方法】BPc-pre-1 のジクロロメタンに対する飽和溶解度は 0.15%(w/w)であった。一方、BPc-pre-2 の飽和溶解度は 0.7%(w/w)と約 5 倍向上した。それぞれの 0.15 および 0.5%(w/w)溶液から PEDOT:PSS/ITO 基板上に回転数 1500rpm でスピコートし、各前駆体薄膜を得た。ホットプレート上にて所定の温度で加熱し、転化に伴う薄膜構造変化を吸収スペクトル測定、TG 測定、AFM および TEM 観察により評価した。

【結果と考察】TG 測定より重量減少は共に 140°C から 180°C にかけて認められた。Fig. 1 には両前駆体薄膜及び 250°C で 5 分間加熱した後の UV-vis スペクトルを示す。膜厚の違いにより吸光度に差は見られたが、スペクトル形状は前駆体構造には依存せずほぼ同じであった。Fig. 2 (a)(b) には各前駆体から転化させた薄膜の AFM 像及び制限視野電子線回折像を示す。いずれの薄膜中のグレインからも BPc 結晶の b^* 軸投影の単結晶パターンが観察され、BPc 分子は edge-on 配向していた。BPc-pre-2 から転化した BPc 薄膜は BPc-pre-1 からの転化膜と比較して非常に平滑で、明瞭な結晶ハビットが観察された。凝集が抑えられ、連続性が改善されて単結晶様に成長した。当日は詳細な転化挙動及び光電変換特性についても議論する。

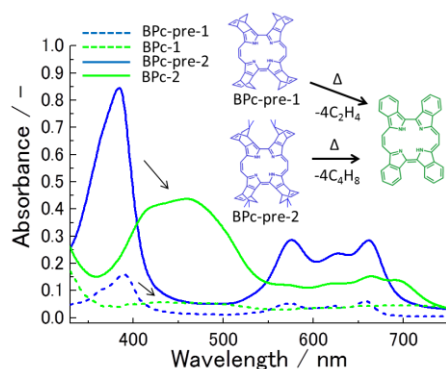


Fig.1 UV-vis absorption spectra of the thin films of BPc-pre-1, BPc-pre-2 and BPcs. The inset shows reaction scheme from BPc precursors to BPc.

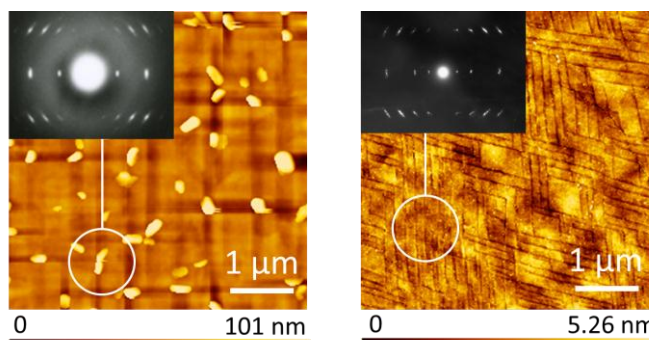


Fig.2 AFM images of annealed (a)BPc-pre-1 and (b)BPc-pre-2 thin-film at 250 °C for 5 min. The inset shows the selected area electron diffraction patterns obtained from the area indicated by the circles (1 μ m diameter).

[1] D. Kuzuhara, J. Mack, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono and N. Kobayashi *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10060.

[2] 栗本ら、第 73 回応用物理学会学術講演会 講演番号 13p-H3-2