

塗布型有機半導体薄膜の加熱による構造形成過程 Structural formation of printable thin organic semiconducting films by heating

小島 優子, 安達 健, 鈴木 拓也
Yuko Kojima, Takeshi Adachi, Takuya Suzuki

(株)三菱化学科学技術研究センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, INC.

塗布型有機薄膜太陽電池等の半導体材料として使用されるベンゾポルフィリン[BP]薄膜の加熱による構造形成についての知見を得るため、高速二次元検出器 PILATUS を用いたすれすれ入射 X 線回折(GIXD)により薄膜昇温過程のその場観察 (in-situ 実験) を実施した。BP の前駆体であるテトラエタノベンゾポルフィリン[CP]薄膜を室温から 200°C まで昇温しながら回折パターンの変化を観察した。室温では非晶質 CP (無色) であることが確認された。171°C 付近まで昇温すると薄膜の色が緑色に変化して分子が BP に変化したことが示唆され、ほぼ同時に結晶性ピークが観測された。さらに 190°C まで昇温すると BP の相転移が観測された。回折パターンから相転移後の BP は既知の結晶構造と同じ構造であり、室温に戻しても安定に存在することが確認された。

キーワード： 有機薄膜、X 線回折、相転移

背景と研究目的：

塗布型有機半導体デバイスにおいては有機溶媒に可溶性化合物を用いて塗布することがプロセス上不可欠であるが、p 型半導体材料である BP の溶解性は極めて低い。そこで溶解性の高い CP を塗布したのち、加熱によって BP へ変換させることが必須となる[1]。今回の実験では CP 塗布膜から BP 薄膜への加熱による構造変化過程を追跡するため、高速二次元検出器 PILATUS を用いて in-situ 昇温 GIXD を実施した。

実験：

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)[PEDOT:PSS]をスピコートした ITO 基板上に CP を成膜した CP 薄膜 (膜厚 100 nm) について、高速二次元検出器 PILATUS を用いた昇温 GIXD 測定を行なった。昇温速度は 10°C/分および 20°C/分、昇温雰囲気は大気中、露光時間は 1 秒で室温から 200°C まで連続的に測定した。GIXD 測定における X 線波長は 1.0 Å、入射角は 0.12°、カメラ長は 112 mm、入射側のスリット開口は縦 0.2 mm × 横 0.2 mm とした。本実験に先立ち、PEDOT:PSS をスピコートした ITO 基板上にあらかじめ BP を成膜したサンプルについて面内および面外のシンチレーションカウンターを用いた GIXD 測定を実施して、BP 由来の回折パターンを確認した。その際の X 線波長は 1.0 Å、入射角は 0.12°、入射側のスリット開口は縦 0.2 mm × 横 0.2 mm、受光側のソーラースリットの発散角は 0.13° とした。入射角については、前回の実験 (2010A1693)での X 線の BP 薄膜への侵入深さの検討を参考にして決定した[2]。

結果および考察：

CP 薄膜は無色であり、回折ピークは観測されず非晶質であることが確認された。昇温速度=10°C/分の測定においては、室温から 170°C までは変化は見られなかったが、171°C~173°C で CP 薄膜が緑色に変化し、BP に加熱による変化したことが示唆された。BP 変換直後の 173°C において結晶性ピーク (リング) が観測された (図 1)。この回折パターンは既知の BP 結晶[3]回折パターンとは異なっており、BP の結晶多形 (準安定相) と推定される。



図 1. 173°Cにおける 2 次元回折像

さらに 190°Cまで昇温すると回折パターンが変化し、相転移が確認された (図 2)。相転移後の回折パターンは既知の BP 結晶[3]のパターンと同じであり、200°Cまで昇温したのち室温まで降温しても構造変化は見られず安定だった。昇温速度= 20°C/分の測定では測定の途中で薄膜試料が動いてしまったため、相転移を観測することはできなかった。

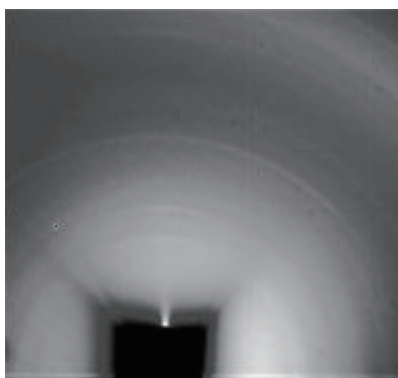


図 2. 190°Cにおける 2 次元回折像

以上の結果から CP 薄膜から BP 薄膜への加熱による変化過程においては、準安定 BP 相を經由して安定相である BP 薄膜が生成することが明らかになった。有機半導体デバイス中に準安定 BP 相が存在すると電気特性等のデバイス性能が変化する可能性が考えられるため、BP の加熱による変化における温度、昇温速度、保持時間等の成膜条件の重要性が示唆された。

今後の課題：

準安定 BP 相の結晶構造を明らかにし、BP 相転移の詳細について検討する、さらに準安定 BP 相の安定性、電気物性等についても検討する予定である。

参考文献：

- [1] S. Ito, T. Murashima, H. Uno and N. Ono, *Chem. Commun.*, 1661 (1998)
- [2] 小島他、平成 22 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2010A, 2010A1693, pp. 6
- [3] S. Aramaki and J. Mizuguchi, *Acta Cryst.*, E, **59**, 1556 (2003)