

粉末X線回折法によるペンタセン誘導体の retro Diels-Alder 反応による 有機半導体結晶の生成過程の解析

Analysis of Formation Process of Organic Semiconductor Crystal through retro Diels-Alder Reaction of Pentacene Derivative by X-ray Diffraction

秋永隆宏、穂坂 直^a、松野亮介^a、佐々木 園^b、加藤健一^b、高原 淳^{a,c}

Takahiro Akinaga^a, Nao Hosaka^a, Ryosuke Matsuno^a, Sono Sasaki^b, Ken-ichi Kato^b

Atsushi Takahara^{a,c}

^a九州大学大学院工学府、^b高輝度光科学研究センター、^c九州大学先端物質化学研究所

^aGraduate School of Engineering, Kyushu University,

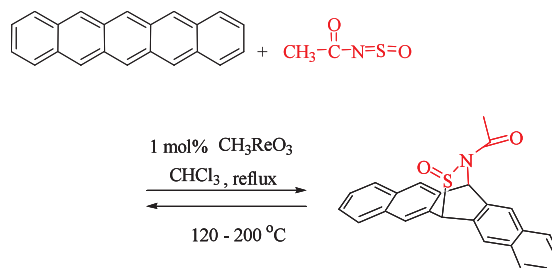
^bJASRI, ^cInstitute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

ペンタセンに代表されるような高い移動度を示す結晶性有機半導体は FET の半導体層への応用が期待されている。しかし、ペンタセンは一般的な有機溶媒に不溶であるため、低コストで薄膜を大量生産することに適した印刷法で製膜することが出来ない。Diels-Alder (DA) 反応を利用してペンタセンにスルフィニルアミドを反応させ、1 ステップで高収率に可溶性のペンタセン前駆体を合成する経路が開発されている。このペンタセン前駆体からの retro-DA 反応によるペンタセン結晶の生成過程を種々の熱処理温度での粉末 X 線回折測定より評価した。

Pentacene is a candidate molecule for the semiconducting layer in organic FET. Since pentacene is not soluble in conventional organic solvent, mostly thin films of pentacene have been prepared by vapor phase deposition or molecular beam deposition. The introduction of the polar group to pentacene by a Diels-Alder (DA) reaction (Scheme I) enhanced the solubility of pentacene in organic solvent. In this study, the formation process of pentacene from a pentacene precursor through retro-DA reaction was studied based on time-resolved wide angle X-ray diffraction (WAXD) at various annealing temperatures.

背景

電界効果トランジスタ (FET) は、現在最も広範に使われている電子デバイスである。近年、FET を有機物から作製することで、軽量で安価な電子デバイスを実現しようとする試みが盛んに行われている¹⁾。しかし、ペンタ



Scheme I

センに代表されるような高い移動度を示す結晶性有機半導体は一般的な有機溶媒に不溶であるため、低コストで薄膜を大量生産することに適した印刷法で製膜することが出来ない。そこで、アルキル鎖、フルオロアルキル鎖の分子中への導入や、共役系の切断により、可溶性の前駆体、誘導体を得る試みがこれまでになされてきた^{2, 3)}。そのような中、Afzali らにより、DA 反応を利用してペンタセンにスルフィニルアミドを反応させ、1 ステップで高収率に可溶性のペンタセン前駆体を合成する経路が開発された⁴⁾ (Scheme I)。

Afzali らの方法は、前駆体溶液を用いて薄膜を形成した後に、前駆体薄膜を熱処理することで retro-DA 反応によりスルフィニルアミドを脱離させ、ペンタセン薄膜を形成するというものである。しかし、結晶性のペンタセンにおいては、結晶粒界がキャリアトラップとなるため、大きなグレインサイズで製膜し結晶粒界を減らす工夫が必要になる。例えば、真空蒸着法では蒸着速度、基板温度の制御、基板の表面処理等によってペンタセンの結晶状態制御が行われている。

そこで、本研究では、可溶性の前駆体からの retro-DA 反応におけるペンタセン結晶の生成過程を BL02B2 における粉末 X 線回折 (XRD) 測定に基づき評価した。

実験

前駆体を用いた溶液からの製膜では、前駆体からペンタセンを生成するために、塗布後に熱処理を行う必要がある。そこで熱処理中のペンタセンの生成と結晶化挙動を、可溶性ペンタセン前駆体の熱処理中に連続で粉末 XRD 測定を行うことで評価した。粉末状の可

溶性ペンタセン前駆体をガラスキャピラリー ($\phi = 0.3$ mm) に充填し、SPRING-8 のビームライン BL02B2 の粉末 X 線回折測定装置を用いて測定を行った。熱処理温度は 413、423、423、及び 443 K、放射光の波長は $\lambda = 0.100$ nm、コリメーターは 0.5×3 mm のものを使用した。それぞれの測定点における積算時間は 75 s とした。

結果および考察

Figure 1 に 423 K で熱処理した際の XRD プロファイルの変化を示す。始めはほとんどハローのみでアモルファスな構造を示していたが、数分で明瞭な前駆体結晶の回折ピークが

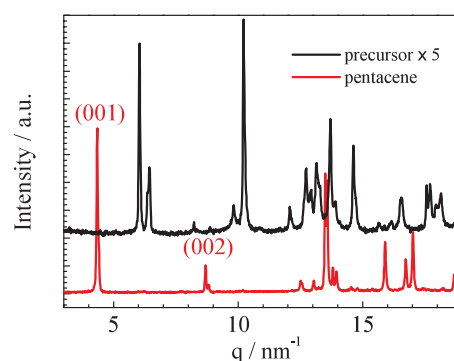


Figure.1 WAXD patterns of pentacene precursor and pentacene after completion of retro-DA reaction.

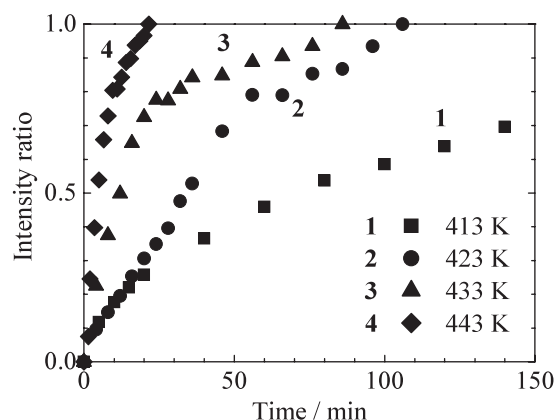


Figure.2 Relative intensity of (001) of pentacene during the retro-DA reaction of pentacene precursor.

みられた。加熱を続けるとペンタセン結晶の回折ピークが見られるようになり、そのピークは次第に鋭く、強度は増加した。以上のことから、熱処理にともないペンタセンの結晶化が進行することが明らかとなった。

Figure 2 に回折強度の最小値を 0、最大値を 1 として規格化した種々の温度におけるペンタセン(0 0 1)面 ($q = 4.3 \text{ nm}^{-1}$) の相対回折強度の時間依存性を示す。すべての温度で、時間とともにペンタセン結晶由来の回折強度は増加した。また、熱処理温度が高いほど反応速度は増大した。反応初期に比べて反応後期では曲線のスロープが緩やかになっている。反応初期は retro-DA 反応によるペンタセンの生成が支配的で、後期では結晶化が進行していると考えられる。

今後の課題

BL02B2 の粉末 XRD 測定により可溶性ペンタセン前駆体からの retro-DA 反応によるペンタセン結晶の生成過程の評価に成功した。今後は、基板上での結晶状態を制御し、高性能の有機 FET 創成のための基盤技術を検討する。

参考文献

- 1) C. D. Dimitrakopoulos, and D. J. Masearo, *IBM J. RES. & DEV.*, **45**, 11-27 (2001).
- 2) P. T. Herwig, and K. Müllen, *Adv. Mat.*, **11**, 480-483 (1999).
- 3) J. E. Anthony, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, *Org. Lett.*, **4**, 15-18 (2002).
- 4) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, and T. D. Breen, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8812-8813 (2002).

学会発表

- [1] T. Akinaga, S. Sasaki, K. Kato, O. Sakata, M. Takata, H. Otsuka and A. Takahara, 05 Kyushu-Seibu/Pusan-Kyeongnam Joint Symposium on High Polymers and Fibers, Kitakyushu, November (ポスター発表)

キーワード

- ・ 有機 FET

有機トランジスタとは、有機半導体材料を用いたトランジスタの総称で、素子構造としては電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor, FET) 構造に近いために有機電界効果トランジスタ (有機 FET、OFET) と呼ばれている。有機半導体材料としては低分子のペンタセンやフラーレン(C60)、オリゴチオフェン系、そして高分子系では F8T2 (フルオレンーチオフェンコポリマー) などのポリチオフェン系が多く用いられ、その応用範囲は幅広く、有機メモリ、有機センサー、IC タグなどの有機電子デバイスへ応用が期待されている。

- ・ Diels-Alder 反応

Diels-Alder 反応は、共役ジエンにジエノフィルと呼ばれる二重結合が付加して、立体特異的に環状構造を生じる有機化学反応である。特に共役ジエンとジエノフィルの反応に関与する 6 つの原子の中にヘテロ原子を含む場合は、hetero-Diels-Alder 反応と呼ばれる。