

## 軟 X 線分光による有機半導体の化学状態解析

○菊間淳、夏目穰、室麻衣子、瀬戸山寛之\*

旭化成（株）基盤技術研究所、\*九州シンクロトン光研究センター

有機半導体はプリンタブルエレクトロニクス用途として注目されているが、中でも 6, 13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene (TIPS-Pen、図 1) は有機溶剤に可溶であり、簡便な印刷手法で電子回路を作製することが検討されている。一方、有機半導体は光や酸素、水分等により劣化しやすいという課題もあるため、そのメカニズムを明らかにすることは耐劣化材料を開発するうえで重要である。本研究では TIPS-Pen およびその劣化物の XPS 価電子帯スペクトルを第一原理計算により解釈し、その劣化メカニズムを推定することを目的とした。

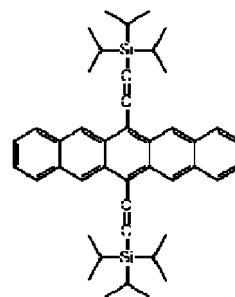


図1 TIPS-Penの化学構造

TIPS-Pen は 124~127 °C で結晶相転移（可逆変化）し、261~266 °C で溶解して不可逆な化学変化が起こることが報告されている。そこで、TIPS-Pen 粉末を 150 °C、300 °C まで N<sub>2</sub> 下、空気中でそれぞれ加熱したものについて、SAGA-LS の BL12 にて価電子帯 XPS および NEXAFS スペクトルの測定を行った。エネルギーバンド計算は第一原理計算ソフト、CASTEP (Accelrys 社) を用いて、構造最適化した TIPS-Pen の結晶構造を基に状態密度 (DOS) を計算した。また、図 2 に示す酸化劣化のモデル構造についても計算を行い、実測スペクトルとの比較を行った。

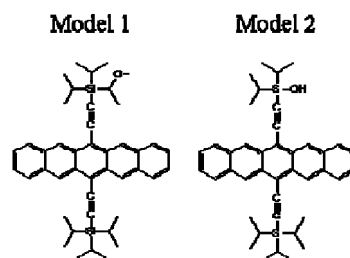


図2 TIPS-Pen加熱劣化部位のモデル

図 3 上段に各試料の価電子帯 XPS スペクトルを示す。加熱劣化による価電子帯スペクトルの形状変化が観測された。図 3 下段には、第一原理計算により求めたスペクトル（未劣化、劣化モデル 1, 2）を示す。観測された変化をよく再現しているのは、劣化モデル 2 であることから、劣化によりイソプロピル基が脱離し、酸化するというメカニズムが推定された。別途実施した XPS 内殻スペクトルの結果もこの結果を支持するものであった。

C-K 殻吸収端の NEXAFS スペクトルからは、2 量体化を示唆する変化も観測された。

詳細については当日議論する。

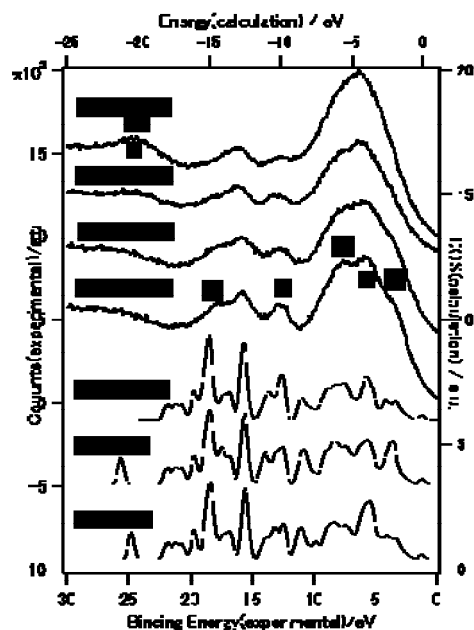


図3 TIPS-Pen加熱劣化試料の価電子帯XPSスペクトル

九州シンクロトロン光研究センター 合同シンポジウム  
AsahiKASEI

軟X線分光による  
有機半導体の化学状態解析

軟X線分光法と第一原理計算による  
TIPS-Penの加熱劣化解析

2014年8月5日  
旭化成(株) 基盤技術研究所  
菊間 淳

共同研究者  
旭化成: 夏目 稔、室麻衣子  
SAGA-LS: 瀬戸山 寛之

探題番号:  
1302002GT, 1305046G

1

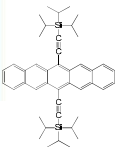
Outline  
AsahiKASEI

1. 背景と目的
2. 実験および計算方法
3. 未劣化品の解析  
(シミュレーションの妥当性)
4. 加熱劣化解析と推定メカニズム
5. まとめと今後の展望

2

1. 背景・目的  
AsahiKASEI

TIPS-Pen: 6, 13-Bis(trisopropylsilyl)ethynyl) pentacene



**利点** 有機溶剤に可溶性有機半導体  
 ▶ プリントブルエレクトロニクス用途として注目

**課題** 光や酸素、水分等により劣化しやすい  
 ▶ 劣化メカニズムを明らかにすることは耐劣化材料を開発するうえで重要

価電子帯の電子は、化学結合状態に直接関与。  
 ⇒ 化学状態の情報を豊富に含む。  
 ⇒ 価電子帯XPS、NEXAFSを用いて、劣化による構造変化を明らかにしたい。

しかし... 4

AsahiKASEI

しかし、一般に、価電子帯XPS、NEXAFSスペクトルは解釈が難しい...

**実験** ◇軟X線放射光(SAGA-LS)による、高精度、高S/Nな価電子帯XPS および C、OのK吸収端NEXAFS

↕

**計算** 第一原理計算による価電子帯および非占有バンドの構造を計算。

**本検討**

①未劣化のTIPS-PenのXPS価電子帯スペクトルを第一原理計算により再現できるかを検証  
 ②TIPS-Penを熱劣化させた際のメカニズムを検討

5

2. 実験 および 計算方法  
AsahiKASEI

**試料** TIPS-Pen粉末 (Sigma-Aldrich, >99%)

クロロベンゼンに溶解 ⇒ スピンコート膜 **未劣化試料**

加熱 (TG/DTA装置: 10°C/min.)  
 150°C(N<sub>2</sub> or Air) ⇒ 溶解し、スピンコート **加熱劣化試料**  
 300°C( " ) ⇒ 融解膜をそのまま測定

**価電子帯XPS**  
SAGA-LS BL12 hv = 70 eV (150 eV)

**NEXAFS**  
SAGA-LS BL12 C-K吸収端 hv = 275 ~ 340 eV

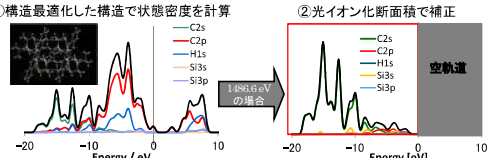
**内殻XPS**  
Al Kα (1486.6 eV)

6

スペクトルシミュレーション  
AsahiKASEI

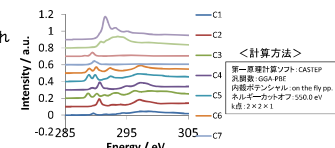
◆XPS価電子帯スペクトル 状態密度 × 光イオン化断面積

①構造最適化した構造で状態密度を計算  
 ②光イオン化断面積で補正



◆NEXAFSスペクトル

①非等価な原子についてそれぞれ内殻正孔を導入してNEXAFSスペクトルを計算。  
 ②分子中の非等価な炭素の寄与を原子数で重みづけし、線形結合する。



7

