29p-G14-8

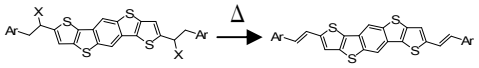
新規熱変換型ジエチエノベンゾジチオフェン誘導体の塗布膜中における結晶化挙動

Crystallization behavior of novel thermally conversible Dithieno［2,3-d;2',3'-d'］benzo［1,2-b;4,5-b'］dithiophene derivative thin flim prepared by wet process

神戸大院工 [1]，リコー[2]，大坪　拓哉 [1]，○三崎 雅裕 [1]，石田 謙司 [1]，上田 裕清 [1]，
後藤　大輔 [2]，毛利　匡貴 [2]，山本　諭 [2]，鳥居　昌史 [2]
Kobe Univ.[1], Ricoh R&D Center[2], T. Ohtsubo[1], ○M. Misaki[1], K. Ishida[1], Y. Ueda[1],
D. Goto[2], M. Mohri[2], S.Yamamoto[2], M. Torii[2],
E-mail: yueda@kobe-u.ac.jp

はじめに：近年、印刷技術で有機デバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスが注目を集めている。一般に有機半導体に置換基を導入する際、溶解度と引き換えに本来の半導体特性を失うことが多い。そのため、成膜後に脱離する置換基（脱離基）を導入した可溶性熱変換材料の開発が切望されている。共著者の山本らは、単結晶で高い移動度（～5.7 $cm^2/V・s$）を有するジエチエノベンゾジチオフェン誘導体（DSDTBDT）の熱変換材料の合成に成功した（図 1）[1]。熱変換時に、この材料は脱離成分が生成する特徴を有するが、熱変換メカニズムの詳細は未解明のままである。本研究の目的は、膜中における熱変換材料から DSDTBDT への熱変換メカニズムを解明し、変換・凝集・結晶成長を制御して DSDTBDT の半導体特性を最大限に引き出すことである。

実験：DSDTBDT 前駆体の 1wt%クロロホルム溶液を基板（石英および Si ウェハー上）にスピンコート（1000rpm、60sec）して成膜した。熱変換挙動を熱重量測定及び示差熱分析（TG-DTA）により評価した。構造及び形態評価には紫外可視吸収（UV-Vis）測定、光学顕微鏡観察、X 線回折測定、電子顕微鏡（TEM）観察を用いた。



Pre-DSDTBDT　　DSDTBDT

図 1　熱転換型 DSDTBDT

結果：DSDTBDT 前駆体の TG-DTA 測定の結果を図 2 示す。DTA 曲線では、140℃～160℃に置換基の脱離（脱離成分の生成）に由来した吸熱ピークが観察された。200℃付近における吸熱ピークは脱離成分の蒸発によるものであり、TG 曲線から見積もられた重量減少は脱離成分の脱離量と一致した。図 3 に前駆体塗布膜の熱処理中における光学顕微鏡観察および TEM による電子線回折の結果を示す。成膜直後（図 3a）は比較的一様に成膜されており、電子線回折からアモルファスな構造であることがわかった。基板温度が 140℃に上昇すると膜の凝集が見られ、結晶由来の回折が観測された（図 3b）。160℃では脱離成分が膜中に溶液として混在することが観察され、溶液中で凝集が進行していた（図 3c）。この凝集は基板の種類に大きく依存しており、基板に対する脱離成分の濡れ性が膜形態を制御する重要なファクターであることが明らかとなった。230℃では脱離成分が完全に蒸発し、DSDTBDT の結晶化が進行した（図 3d）。膜中に DSDTBDT 前駆体と脱離成分と DSDTBDT が共存する 140℃～160℃の温度範囲における熱処理過程が転換・凝集・結晶成長の制御において有効であった。当日は、温度ジャンプによる等温結晶化の実験結果も踏まえて、変換・凝集・結晶化のメカニズムとその制御に関して議論する。

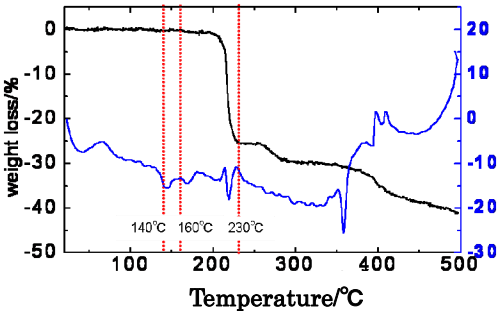


図 2　pre-DSDTBDT の TG-DTA 曲線

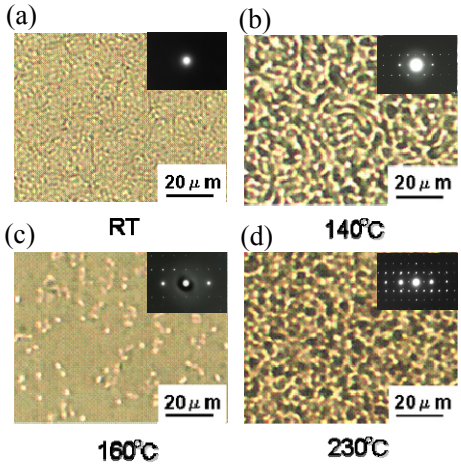


図 3　各種基板温度での DSDTBDT 前駆体薄膜の光学顕微鏡像及び電子線回折像

参考文献：

[1]　山本ら,第 60 回応用物理学会学術講演会予稿

© 2013 年　応用物理学会