

n 型半導体 MPc(CN)₈ のイオン液体中反応その場観察と反応条件最適化 Optimization of reaction condition for the synthesis of n-type semiconductor, MPc(CN)₈ in ionic liquid by in-situ observation

神戸大院工 ○三宅優美、小柴康子、武智恭世、三崎雅裕、石田謙司

Kobe Univ., °Yumi Miyake, Yasuko Koshiba, Chikayo Takechi, Masahiro Misaki, Kenji Ishida

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

【はじめに】金属蒸着膜またはアルカリハライド存在下で 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB) を減圧加熱すると、気-固相反応により n 型半導体特性・光電変換特性を示すオクタシアノ金属フタロシアニン MPc(CN)₈ 薄膜が生成する (Fig. 1 [1][2])。前回、我々は常圧・高温下でも蒸発しないイオン液体を用いた新たな MPc(CN)₈ 合成法を提案[3]したが、生成物には MPc(CN)₈ 以外に副生成物が含まれていた。生成物は分離精製が難しいため、デバイス応用には合成過程での生成物の高純度化が望まれる。本研究では、イオン液体中での MPc(CN)₈ 合成反応をその場観察等することで最適な反応条件の検討を行った。

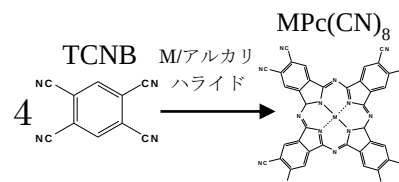


Fig. 1 Reaction Scheme

【実験と結果】イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 中に TCNB と酢酸亜鉛 Zn(CH₃COO)₂ を分散させ、145~210℃で 1.5 時間加熱し生成物を得た。Fig. 2 に反応温度 145℃、190℃、210℃で得られた生成物の FT-IR スペクトルを示す。全ての反応温度でシアノ基 (2220cm⁻¹) およびピロール環由来 (1100cm⁻¹ 付近) の吸収ピークが観測され、ZnPc(CN)₈ の生成を確認した。しかし、145℃での生成物には 1180cm⁻¹ に強いピークが見られた。これは、量子計算の結果からも TCNB の二量体由来のもと考えられ、低温での反応では副反応が起こりやすいことがわかった。次に、MPc(CN)₈ 生成反応中のその場 UV-vis スペクトル測定を行った。Fig.3 上部に 210℃ 6 分間加熱時の UV-vis スペクトルを示す。フタロシアニン環の π-π* 遷移に基づく Q 帯 (600~800nm) および Soret 帯 (400nm 付近) の吸収ピークが観測されたが、Q 帯の長波長側に新たな吸収ピークが出現し、高温での反応では ZnPc(CN)₈ の末端シアノ基に TCNB が結合する副反応が示唆された。160℃加熱時の吸収スペクトル変化を Fig. 3 下部に示す。加熱に伴い Q 帯の吸収ピークは大きくなったが、Q 帯の長波長側の吸収は見られず、末端シアノ基への TCNB の副反応は進行しないと考えられた。以上より、本研究ではイオン液体中での MPc(CN)₈ 合成において、反応温度により異なる副反応が進行することを明らかにし、反応条件の最適化を行うことができた。この研究の一部は JSPS 科研費の助成を受けたものである。

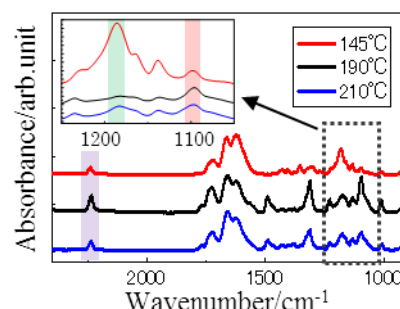


Fig.2 FT-IR spectra of products prepared at 145°C-210°C

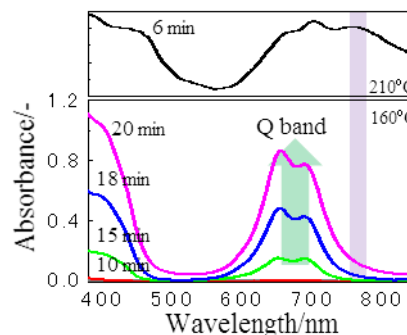


Fig. 3 UV-vis spectra during the reaction with TCNB and Zn(CH₃COO)₂ in ionic liquid at 160°C and 210°C.

[1] Ashida et. al., Acta Crystallonger., Vol.B44, 146 (1988).

[2] Saeki et. al., Thin Solid Films, Vol.531, 513 (2012).

[3] 小柴ら 第 75 回 応用物理学会春季学術講演会 17a-A5-7 (2014)