

テトラフェニルポルフィリン塗布膜の構造制御因子の解明

Structural Control and Analysis of a Tetraphenylporphyrin Thin Film

Prepared by a Wet Process

京大化研¹, °富田 和孝¹, 塩谷 暢貴¹, 下赤 卓史¹, 長谷川 健¹

Kyoto Univ.¹, °Kazutaka Tomita¹, Nobutaka Shioya¹, Takafumi Shimoaka¹, Takeshi Hasegawa¹

E-mail: tomita.kazutaka.36r@st.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) および有機薄膜トランジスタ (OTFT) などのデバイス性能は、薄膜中の有機半導体分子の結晶構造や分子配向によって大きく左右される。そのため、薄膜構造の制御および解析はデバイス性能の向上のために必要不可欠な技術である。以前の研究[1]では、高度に配向した多結晶薄膜を湿式で成膜できる zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) の薄膜中での結晶構造および分子配向を調べた。その結果、溶媒の揮発時間および熱アニールの温度が構造の決定的な因子であることを明らかにした。

本研究では、ZnTPP の Zn 原子を二つの水素原子に置き換えた tetraphenylporphyrin (H₂TPP) のスピンコート膜に着目し、結晶構造と分子配向の制御を行った。H₂TPP は、三斜晶[2]および正方晶[3]の単結晶構造をもつことが報告されており、三斜晶格子中ではポルフィリン環はほぼ平面構造を保ち、正方晶格子中では歪んだ鞍型構造をとる。これまで、これらの結晶構造を湿式で作製した‘湿式薄膜’中で制御した例はなく、その発現機構はわかっていない。本研究では、これらの結晶構造が薄膜中で現れる条件と、このときの分子配向の変化を、微小角入射 X 線回折 (GIXD) 法と赤外 p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法[4]を用いて明らかにした。

薄膜の X 線回折パターンから、高揮発性溶媒である chloroform (Chl) を溶媒に用いて作製した H₂TPP のスピンコート薄膜は非晶質構造であり、この薄膜に熱アニール処理を行うと、分子は‘正方晶’の結晶構造へと成長することがわかった。このときの分子配向の変化を pMAIRS 法を用いて調べると、熱アニールによってポルフィリン環が無配向から Face-on 配向に変わることが明らかになった。一方、低揮発性溶媒である 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) を用いると、熱アニール処理の有無によらず‘三斜晶’の多結晶薄膜を形成することがわかった。熱アニール後の薄膜では、三斜晶の結晶構造がアニール前より高度に Face-on 配向をとることが明らかになった。このように、使用する溶媒と、熱アニールの組み合わせを変え

ることで、H₂TPP 分子の薄膜中における結晶構造および分子配向を制御できることを明らかにした (Table 1)。

[1] Hada, M. et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16539.

[2] Silvers, S. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3331.

[3] Hamor, M. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1938.

[4] Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4385.

Table 1 Summary of prepared H₂TPP thin films

Solvent	Non annealed	Annealed
Chl	Amorphous	Tetragonal
	Random	Face-on
TCB	Triclinic	Triclinic
	Edge-on or Face-on	Face-on