

アルキルフタロシアニンの結晶多形と結晶間熱相転移挙動

Crystal Polymorphs and Crystal-to-Crystal Thermal Phase Transition of Alkyl-substituted Phthalocyanine

阪大院工¹, 産総研つくば², [○]大森 雅志¹, 中野 知佳¹, 米谷 慎², 藤井 彰彦¹, 尾崎 雅則¹

Osaka Univ.¹, AIST-Tsukuba², [○]Masashi Ohmori¹, Chika Nakano¹, Makoto Yoneya²,

Akihiko Fujii¹, Masanori Ozaki¹

E-mail: afujii@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

1. 諸言 フタロシアニン誘導体 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine (C6PcH₂)は高いキャリア移動度を示すことが報告されており、電子デバイス材料として期待されている^[1]。また、結晶構造の異なる α 型と β 型の結晶多形が存在することが明らかとなっている^[2]。理論計算により α 型結晶は β 型結晶と比較して 1 桁程度高いキャリア移動度を示すことが報告されているが^[3]、それぞれの結晶多形の形成条件に関しては未だ明らかとなっていない。本研究では α 型と β 型それぞれの単結晶を作製し、選択的な結晶多形形成条件について熱分析を用いて検討した。

2. 実験 再結晶の手法として溶媒蒸発法と温度降下法を用い、C6PcH₂ の α 型結晶と β 型結晶を作製した。再結晶溶媒としてテトロヒドロフランとアセトニトリルの混合溶媒を用いた。 α 型結晶を粉砕して粉末とし、示差走査熱量測定(DSC)および X 線回折(XRD)測定により熱挙動を調べた。

3. 結果 DSC における α 型結晶の熱挙動を図 1 に示す。一回目の昇温時のみに 59 °C および 82 °C における熱異常を検出したことから、加熱により結晶形が変化することが示唆された。粉末 XRD パターンの温度依存性を図 2 に示す。室温から 70 °C までの範囲で α 型結晶に対応する XRD ピークが得られ、90 °C 以上の加熱により β 型結晶に対応する XRD ピークが得られた。以上の結果より、82 °C における熱異常が α 型結晶から β 型結晶への不可逆な相転移に対応していると考えられる。また、ギブズの自由エネルギーによる議論により室温において α 型結晶が安定な構造であることを明らかにした。当日は詳細な結晶多形形成条件について、それぞれの結晶多形における側鎖の乱雑度を用いて議論する。

謝辞 本研究における DSC は奈良先端大清水洋教授の協力により実施し、本研究の一部は JSPS 特別研究員奨励費 15J00448 及び JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)、JSPS 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)の援助のもと実施したものである。

[1] Y. Miyake *et al.*, *Appl. Phys. Express* **4**, 021604 (2011).

[2] M. Ohmori *et al.*, *J. Crystal Growth* **445**, 9 (2016). [3] M. Yoneya *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 081601 (2017).

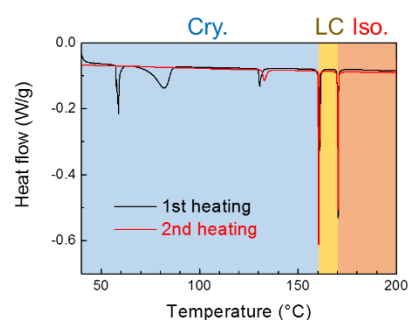


Fig. 1 DSC thermograms of α -type C6PcH₂.

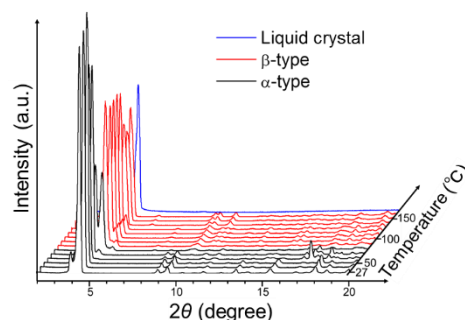


Fig. 2 Temperature dependence of powder XRD patterns of α -type C6PcH₂.