



価電子帯 XPS および NEXAFS による 有機半導体の化学状態解析

Chemical state characterization of organic semiconductor
using valence band XPS and NEXAFS

菊間淳、夏目穰、室麻衣子、松野信也
Jun Kikuma, Yutaka Natsume, Maiko Muro, Shinya Matsuno

旭化成（株）基盤技術研究所
Analysis and Simulation Center, Asahi-KASEI Corporation

1. 測定実施日

2013年12月19日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL7U
2014年2月18日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL7U
2014年2月28日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL7U

2. 概要

有機半導体の一種である 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl pentacene (TIPS-Pen; Fig. 1)の加熱劣化による構造変化を調べる目的で、劣化品および未劣化品の価電子帯 XPS スペクトル及び C-K 殻吸収端の NEXAFS スペクトルの測定を行い、スペクトルの変化を第一原子計算によるシミュレーションに基づき解釈を行った。その結果、加熱により TIPS-Pen のイソプロピル基が脱離して OH 基に置換していることが示唆された。

3. 背景と研究目的

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材料であるが、なかでも TIPS-Pen 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できる可能性が指摘されている。しかしながら、光や熱によって劣化しやすいという課題があり、そのメカニズムを明らかにすることは材料開発におい

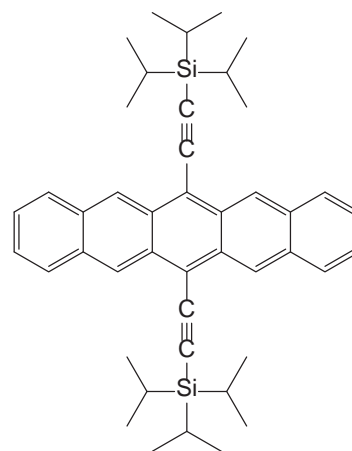


Fig.1 TIPS-Pen の化学構造

て重要である。

本課題では、価電子帯および非占有バンドの構造を、軟 X 線放射光を光源とする価電子帯 XPS および NEXAFS を用いて実験的に調べ、これらについて第一原理計算による解釈を行うことで、劣化による化学構造の変化を明らかにすることを目的とした。

4. 実験内容

未劣化試料は、試薬グレードの TIPS-Pen (Sigma-Aldrich 社、純度 99%以上) を、劣化試料は、TIPS-Pen 粉末を空气中で 300°C で加熱したものをを用いた。各々の粉末をクロロベンゼンに溶解させ、Si ウエハ上にスピンキャストしたものを測定試料とした。測定はいずれも BL7U にて行い、価電子帯 XPS スペクトルは、Photon Energy 85eV、パスエネルギー 50eV、結合エネルギー 40~0eV の範囲で 0.05eV ステップで測定した。NEXAFS スペクトルは、全電子収量法 (試料電流法) を用い、Photon Energy 280e~310eV の範囲で、0.1eV ステップで行った。

第一原理計算によるバンド計算ソフトウェアには CASTEP (Accelrys 社) を用い、構造最適化した TIPS-Pen の結晶構造から得られたバンド構造を基に状態密度 (DOS) を計算し、各元素軌道に対応する光イオン化断面積を乗じることで、価電子帯スペクトルを得た。NEXAFS スペクトルの計算においては、C 原子に内殻空孔を導入して計算したバンド構造を基に、スペクトルを求めた。

5. 結果および考察

Fig.2 に、劣化品および未劣化品の価電子帯 XPS スペクトルを示す。未劣化品では、A~F で示す 6 本のピークが明確に検出されている。劣化品では、A~C 領域のピークプロファイルが不明瞭になり、ピーク A、C の強度が減少し、ピーク B が成長しているように見受けられる。Fig.2 には、酸化状態を仮定して計算により求めたスペクトルを合わせて示した。イソプロピル基の先端のメチル基が OH と置換した場合 (Model 1) と、イソプロピル基そのものが OH と置換した場合 (Model 2) を比較すると、ピーク B 近傍の強度の増加は後者のモデルにおいて観測されることがわかる。

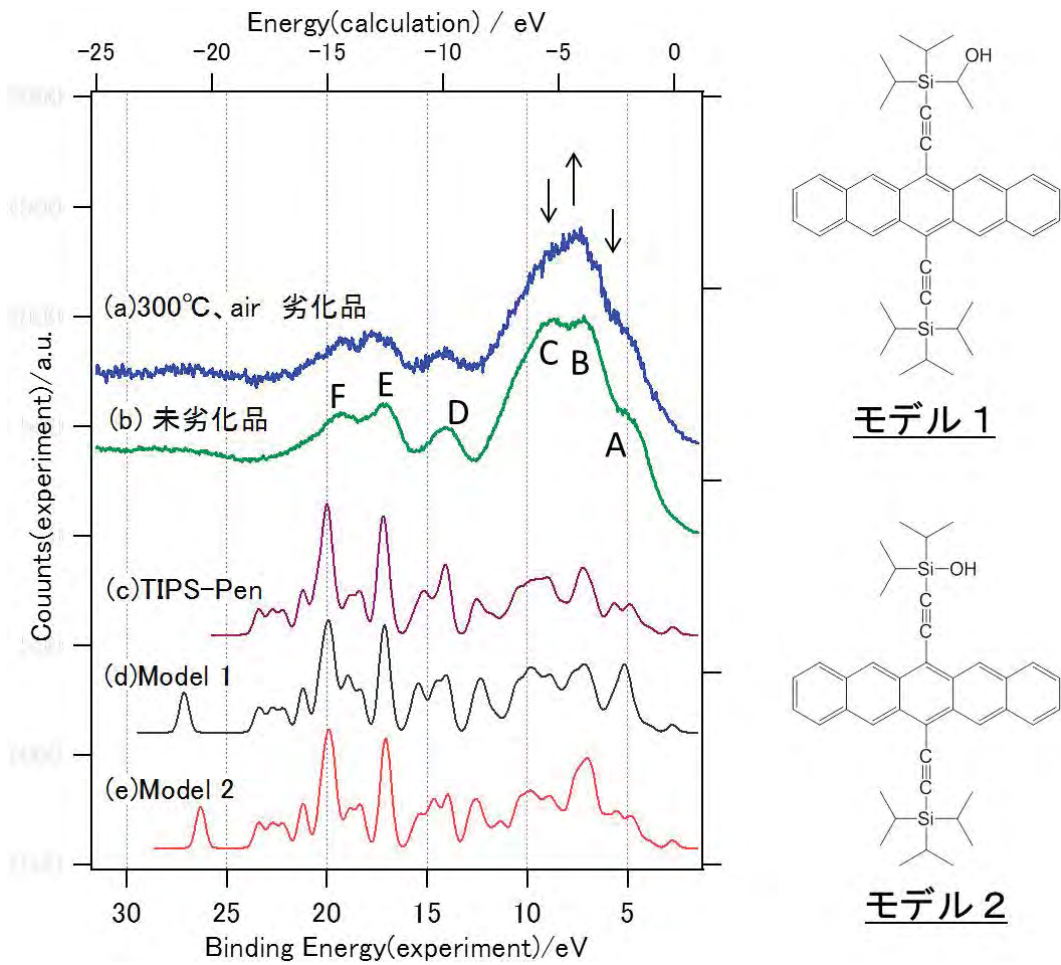


Fig.2 TIPS-Pen300°C劣化品(a)、未劣化品(b) の価電子帯 XPS スペクトル、および酸化モデルを仮定したシミュレーション結果

Fig. 3 に各試料の C-K 殻吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。両試料ともにペンタセン骨格に由来する $\pi^*(C=C)$ ピークが 285eV 付近に明確に検出されている。劣化品においては、288eV 付近の $\sigma^*(C-H)$ ピークの大幅な減少が見られた。計算スペクトルとの比較によれば、これらのピークはイソプロピル基に由来すると推定され、上記のイソプロピル基が脱離して、酸化したモデルと整合する。

以上の結果から、価電子帯 XPS および C-K 殻 NEXAFS スペクトルと第一原理計算の組合せにより、TIPS-Pen の加熱劣化に伴う構造変化を推定することができた。

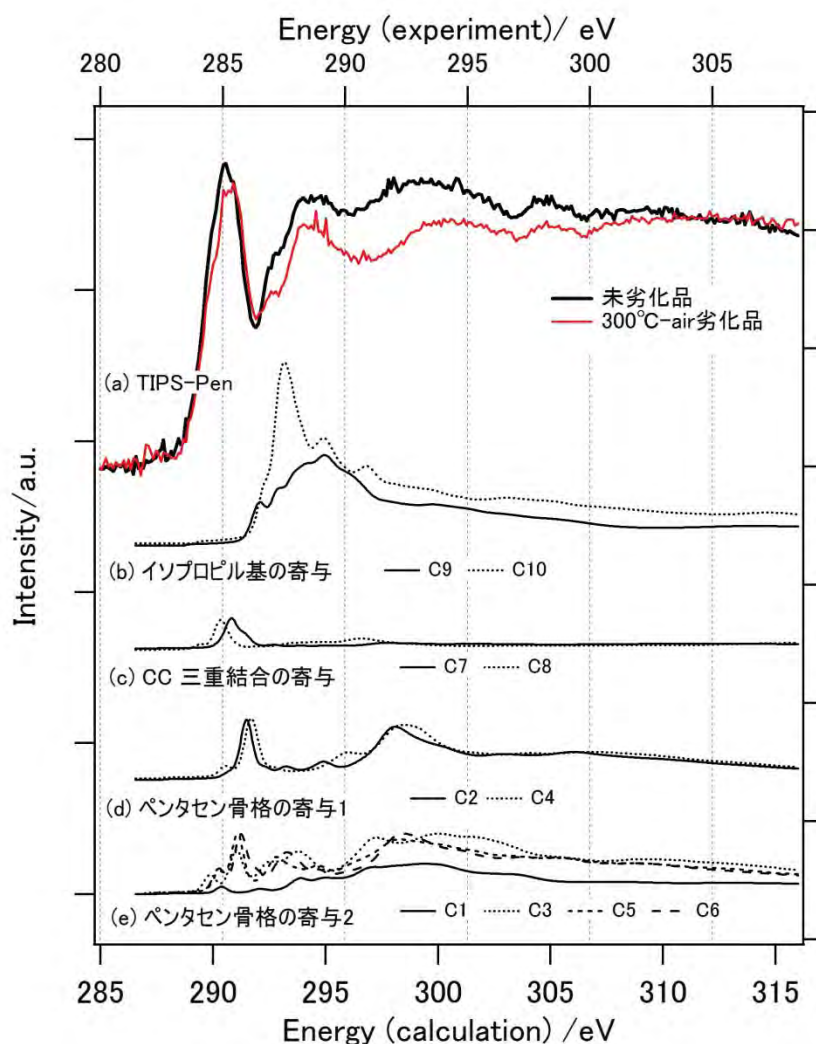


Fig.3 TIPS-Pen300°C劣化品、未劣化品 のC-K 殻 NEXAFS スペクトル (a)、および各 C 原子毎の NEXAFS スペクトルシミュレーション結果(b-e)

6. 今後の課題

今回、有機半導体のスピノート膜で良好な価電子帯 XPS および NEXAFS スペクトルの測定ができることがわかり、さらに、加熱劣化によるスペクトル変化をモデル構造の第一原理計算により解釈できる見通しを得た。今後、微細なスペクトル変化についても、再現性を確認するなどしたうえで解釈を進めて行くことが課題である。一方、粉末試料では、帯電により良好なスペクトルが得られないなどの課題がある。今後、様々な材料に展開していく上では、さまざまな性状の試料を安定して測定できるサンプリング技術の開発も必要である。