

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600074

研究課題名(和文)イオン液体を用いた昇華-再結晶ハイブリッド型有機材料精製プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of the hybrid process of sublimation and solution re-crystallization with ionic liquid as a new purification of organic semiconductor materials

研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60302981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規に高効率な有機材料の精製プロセス開発を目的に、昇華-再結晶ハイブリッド型精製炉を試作し、これを検証した。本装置を用いて、減圧された加熱容器中で、Arガスフローの下、ペンタセンを固体から直接蒸発(昇華)させ、その蒸気成分を含むArガスを、不揮発性のイオン液体に通ずることで、ペンタセンをイオン液体中で析出結晶(再結晶)化させることに成功した。このプロセスでは、昇華と再結晶の2つの効果で効率よく有機材料が精製されることが期待され、予備実験から、不純物であるペンタセンキノンが効率よく除去されることが示された。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we constructed a prototype system, being the hybrid of sublimation and solution re-crystallization as a new efficient purification process of organic semiconductor materials and verified its capability. In this prototype system, the vapor of pentacene, which was produced in a vacuum by heating the sublimation chamber under Ar gas flow, was introduced into the container filled with ionic liquid, followed by its successful nucleation and crystallization in ionic liquid. The process is expected to be more efficient for purification of organic materials such as pentacene by two synergetic effects of sublimation and re-crystallization, as was evidenced by the preliminary result of the efficient removal of pentacenequinone, which is one of the impurities that were often contained in pentacene, by this principle.

研究分野：薄膜・表面界面

キーワード：有機半導体 イオン液体 精製技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機 EL や有機太陽電池、有機トランジスタなど、有機デバイスに用いられる有機半導体材料は、その高特性を得るために、しばしば高純度化する必要がある。特に有機 EL 材料では、その純度は 6N 以上とされる。こうした高純度化には、これまで昇華精製の手法が用いられてきたが、サムソンの有機 EL ディスプレイの量産化を受けて、収率よく大量に高純度の有機 EL 材料を供給することが困難になる、との指摘がある。実際、現行の昇華精製のプロセスは 6N 以上の純度を達成するために、複数回の昇華精製をくり返す。その結果、収率は良くても 30% で、残りの 70% の原料は無駄になるため、精製時間の問題だけでなく、コストの面でも、これを代替する新しい精製手法が求められている。

(2) 申請者は、真空中で安定な有機溶媒として用いることのできるイオン液体を介した真空製膜法を提案し、そのための赤外レーザーを用いた真空蒸着装置の開発と有機単結晶・薄膜成長への応用を検討してきた(図1)[1]。その結果、これまでにペンタセン[2]やフラレン[3]などの高品質な単結晶・薄膜の作製に成功し、特にペンタセンの単結晶を用いた電界効果デバイスでは、高移動度の特性を実現している[4]。

2. 研究の目的

本研究では、このイオン液体を介した真空蒸着プロセスでの有機材料の再結晶過程を利用した、1) 有機半導体原料からの不純物除去、およびその結果として 2) 半導体特性の向上、について検証し、従来の昇華精製とのハイブリッド化による高速・高効率な有機材料の精製法としての可能性を研究期間内に明らかにすること、を研究目的とする。

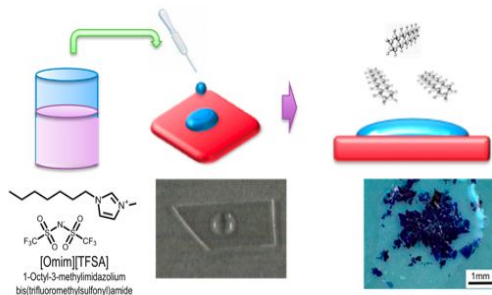


図1：代表的なイオン液体真空蒸着法
一定量のイオン液体を基板上に塗布・滴下し、真空チャンバー内で、イオン液体中に固体有機原料を気相供給し、過飽和状態から、有機単結晶・薄膜を高温度で析出させる方法。

3. 研究の方法

(1) 昇華-再結晶ハイブリッド精製プロセスの検証

この実験では、既知のペンタセンキノン不純物を含むペンタセン(PEN)から、本研究で提案するプロセスで実際にペンタセンキノン(PQ)が除去され、精製されたペンタセン結晶が得られるかどうかを検証する。そのため、

まず、今回用いたイオン液体(IL)1-octyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)amide [OMIM][TFSA]に対する、PEN と PQ の室温における溶解度を UV-Vis スペクトル測定よりそれぞれ求めた。次に、一定量の PQ を混合させた PEN 粉末を基板上に予め滴下した IL 液滴に蒸着し、PEN 結晶を得る。得られた PEN 結晶は、超純水洗浄で残留 IL を除去した。図2は、これら一連の実験フローを示す。IL 除去後の試料は、MALDI-TOF-MS による質量分析を行い、PQ の存在の有無の確認を行なった。

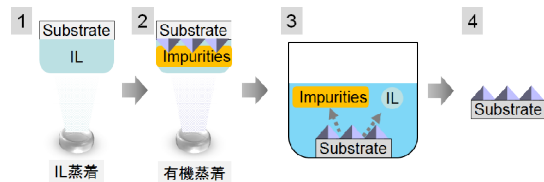


図2：既知の PQ を混合した PEN 粉末を IL 中へ真空蒸着し、IL 中で析出した PEN を超純水で洗浄する。

(2) 昇華-再結晶ハイブリッド型精製炉の開発と原理検証

図3に示すような簡易型の昇華-再結晶ハイブリッド精製炉を試作する。通常の昇華精製炉では、温度傾斜をつけることで、高温で昇華した有機原料を低い温度領域で結晶化させるが、本精製炉では、温度勾配は緩やかとし、昇華した有機原料を含むキャリアガスが、イオン液体が入った容器の中をくぐり抜けるときに有機原料がイオン液体中に溶解し、過飽和状態となってイオン液体中に析出する。昇華してキャリアガスで輸送される過程での精製と溶解してからの溶解と析出の再結晶化の過程での 2 段のプロセスを経て精製される。仕様は以下の通りである。

炉温度：室温～500
雰囲気：低真空、Ar、窒素
流量：1～50sccm
圧力：1気圧～ 1×10^{-3} Torr

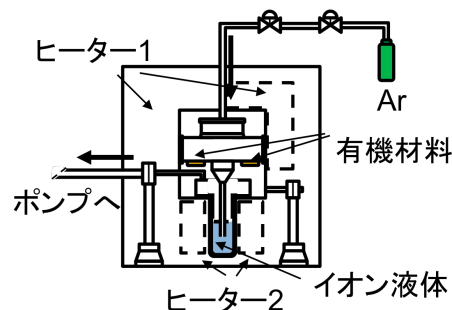


図3：昇華-再結晶ハイブリッド型液中析出装置の概図。材料昇華室(上段)と結晶析出室(下段)とに別れ、その間を石英管でつなぎ、上部から下部へのガスフローにより、昇華室で昇華した原料蒸気を、結晶析出室のイオン液体中に輸送する。

具体的な実験手順は、以下の通りである。まず結晶析出室に IL として 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)-amide[EMIM][TfSA]を、および昇華室に PEN をそれぞれ導入後、ポンプで真空引きを行った(10^{-2} Torr 程度)。その後、Ar ガスを 1.0 mL/min で導入する。ヒーター 2 で結晶析出室を 300 で 2h 加熱、またヒーター 1 で昇華室を 350 で 2h 加熱し、石英管の先端部を IL 中に浸すことで、PEN の蒸気を IL 中に誘導し、析出させた。比較として、石英管の先端部を IL 表面の直上に配置し、Ar ガス流量 50 mL/min で液面に PEN の蒸気を吹き付けることで、PEN の結晶が生成するかについても検討を行った。

4. 研究成果

(1)昇華-再結晶ハイブリッド精製プロセスの検証

図 4 の UV-Vis.スペクトル測定より、予め求めた検量線を用いて、PEN、PQ の IL に対する溶解度は、それぞれ、0.071 μ g/ml、0.074mg/ml と決定された。このことから、用いた IL 中に PQ は、PEN より約 1000 倍溶解することが明らかとなり、イオン液体中に溶解した PEN が選択的に再結晶し、精製されることが期待される。

次に、PQ を 1%含む PEN を蒸着して得られた薄膜の、IL の有無による MALDI-TOF-MS 結果を示す。IL を介した真空蒸着膜では、超純水洗浄後も、わずかに IL のピーク ($m/z=195$) が検出されたが、PQ とその誘導体由来する $m/z=304$ 、 308 のピーク、さらに低 m/z の不明不純物ピークが消失し、効率的に不純物が除去されているのがわかる。ちなみに、超純水洗浄の操作は、PQ 不純物の除去には関係していないことは確認している。

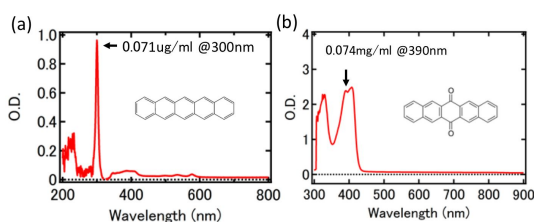


図 4 : [OMIM][TfSA]IL に溶解させた(a)PEN と(b)PQ の UV-Vis.スペクトル

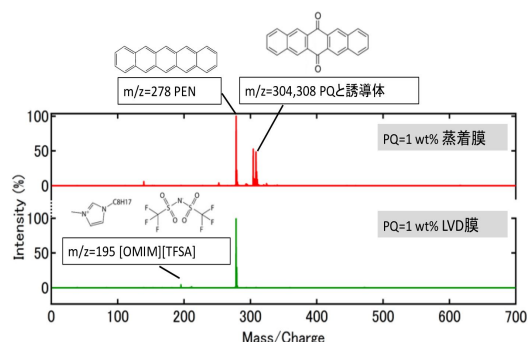


図 5 : PQ を 1%含む PEN を蒸着した薄膜の MALDI-TOF-MS 結果。IL 無し(上段) 有り(下段)

ここで、PQ が、析出した PEN 結晶に取り込まれないためには、IL 中に溶解した PQ の溶解量が飽和溶解度未満であることが重要である。したがって、除去できる PQ の不純物濃度は、IL 量が一定ならば、蒸着する量が少ない方が効率よく除去できるものと推測される。実際、PQ の仕込み濃度を変化させて、PQ を完全に除去できるかどうかを調べたところ、蒸着膜厚が 50nm とき、最大 6%、100nm で 3%となり、イオン液体を介した真空状着による本プロセスでは、PEN と PQ の IL に対する溶解度の差で PQ が除去され、PEN 結晶が精製されていることが明らかとなった。

(2)昇華-再結晶ハイブリッド型精製炉の開発と原理検証

まず、IL 中に PEN 蒸気を誘導し、析出させた結果を図 6 に示す。IL 中に PEN が析出した様子が確認された(図 6 (a))。このとき、IL は赤ワイン色に着色していたが、実験終了後は、色が黄色へと変化した。室温では、PEN の溶解度が極めて小さく、ほとんど着色しないが、高温の IL では、PEN が比較的高い濃度で溶解し、実験終了後は徐々に溶解していた PEN が酸化され PQ に変化したためであると推察された。一方、IL 中だけでなく、PEN の蒸気を誘導する石英管の壁にも PEN が析出していた(図 6 (b))。これは、高温の昇華室から結晶析出室にかけての温度勾配の中で、通常の昇華法と同じプロセスで PEN が析出したものと考えられる。

次に得られたそれぞれの PEN 結晶の XRD 測定を行い、 c 軸の格子定数から多形の種類の同定を行なった。その結果を、液面析出のそれと併せて、表 1 に示す。PEN 結晶には、薄膜相、バルク相、そして単結晶相の 3 つの結晶相が存在する。今回の実験では、石英管壁上に析出した PEN は、通常の昇華精製のプロセスと同様、格子定数が比較的大きいバルク相のみが得られた。これに対し、IL 中に析出した PEN 結晶は単結晶相のみ得られた。このことは、IL 中で見いだされた PEN 結晶は、石英管壁上で生成した結晶が IL 中にキャリアガスで輸送されたものではなく、実際に IL 中で形成されたことを示す。一方、液面に析出した PEN 結晶では、ほとんどが単結晶相であったが、一部薄膜相が混在した。この結果



図 6 : (a) [EMIM][TfSA]IL 中に析出した PEN 結晶、(b) 石英管壁に析出した PEN。IL 中での析出では、高濃度に溶解した PEN で、赤ワイン色に着色する。

表 1 : PEN の結晶相と格子定数、生成比率

	$d(001)$ [Å]	強度比	結晶構造
原料	14.83	100%	バルク相?
石英管壁上昇華精製物	14.32	60%	バルク相
	14.82	40%	バルク相?
液面析出	13.93	97%	単結晶相
	15.24	3%	薄膜相
液中析出	14.17	100%	単結晶相

は、直接 IL 中に PEN の蒸気を吹き込まなくても、液面に吹き付けるだけで、IL 中で析出したのと同じ効果が得られることを示している。

最後に、得られた結晶の収率は、IL 中が 35%、石英管壁上が 12.4%であった。残りのおよそ 50%は一部 IL 中で酸化され PQ の分を考慮しても、不明であり、現在検討中である。

< 引用文献 >

- [1] Y. Takeyama and Y. Matsumoto et al, Sci. Technol. Adv. Mater, 12, 054210-1-5 (2011).
 [2] Y. Takeyama and Y. Matsumoto et al, Cryst. Growth & Des., 11, 2273-2278 (2011).
 [3] Y. Takeyama and Y. Matsumoto et al, CrystEngComm, 14, 4939-4945 (2012).
 [4] Y. Takeyama and Y. Matsumoto et al, Appl. Phys. Lett., 101, 083303-1-4 (2012).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

- [1] 榎本大貴、大橋 昇、丸山伸伍、松本祐司：「イオン液体を介した昇華-再結晶ハイブリッド法による有機半導体結晶の作成と高純度化」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 (札幌) 2014.9.18
 [2] 大橋 昇、丸山伸伍、柴田陽生、吉田郵司、松本祐司：「イオン液体を介した真空蒸着法に拠るペンタセンの材料精製」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学 (札幌) 2014.9.18

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：有機化合物析出方法及びその装置

発明者：松本祐司、榎本大貴、西ヶ花完

権利者：国立大学法人東北大学、

小畑産業株式会社

種類：特許

番号：特願 2015-12120

出願年月日：2015 年 1 月 26 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

本研究成果を、有機 EL 材料の新しい精製プロセスとして実用化するために、企業と特許を共同出願し、化学システム設計のための準備に着手した。

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

松本 祐司 (MATSUMOTO, Yuji)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60302981

(2) 研究分担者

該当者なし。

(3) 連携研究者

該当者なし。