

# 有機半導体材料の不純物評価

技術開発センター 今西 克也 / 愛媛事業所 兼 技術開発センター 末包 高史

## 1 はじめに

有機半導体とは「有機物の中を電流が流れる」現象を担う有機物の総称として一般的に定義される<sup>1)</sup>。その概念の基礎は1950年代にすでに提示され、長年にわたって単結晶及び薄膜によるデバイス化が検討されたが、1987年に2種類の有機半導体薄膜を積層化させたデバイスが提案されたことで実用化の道筋が開かれた<sup>2)</sup>。有機半導体を用いた有機エレクトロニクスデバイスとしては、1997年に有機半導体内の発光現象を利用した有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)が初めて実用化された<sup>2)</sup>。有機ELは、

主に小型ディスプレイ用途として国内外の様々なメーカーによって製品が開発されてきたが、ここ数年ではスマートフォンやタブレット端末のメイン画面でも利用され、液晶ディスプレイと競合できる性能を有するようになった。今後はディスプレイの大型化や面発光の特徴を生かした次世代照明用途として実用化が期待されており、ディスプレイ用途だけでも2017年には2兆円もの世界市場が予測されている<sup>3)</sup>。また、有機ELに次ぐデバイスとして、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタの研究開発も盛んである。

## 2 有機半導体材料について

有機半導体として利用される材料はデバイスの種類によって異なるだけでなく、デバイスが多層構造で構成されていることから、その層毎で求められる役割に応じて異なる。材料に用いられる化合物の一例を図1,3~9に示す。低分子材料と高分子材料の両方が利用されるが、どちらも基本的には芳香族化合物が主であり、構造の一部にNやS等のヘテロ原子を含んでいる材料が多い。また、中心金属としてCu,Zn,Al,Ir,Pt等をもつ様々な金属錯体やフラーレン類が利用されることも特徴である。

有機エレクトロニクスデバイスの普及には性能向上が不可欠である。これには、デバイス構造だけでなく、材料自体の性能が重要であることから、材料の開発が非常に盛んである。材料中に含まれる不純物は極めて低濃度でもデバイス性能に影響すると考えられており<sup>4)</sup>、その低減のためには有機物以外にも各種元素での不純物評価が必須となる。各材料は原料及び合成経路によって不純物の種類も異なることから、様々な種類の不純物

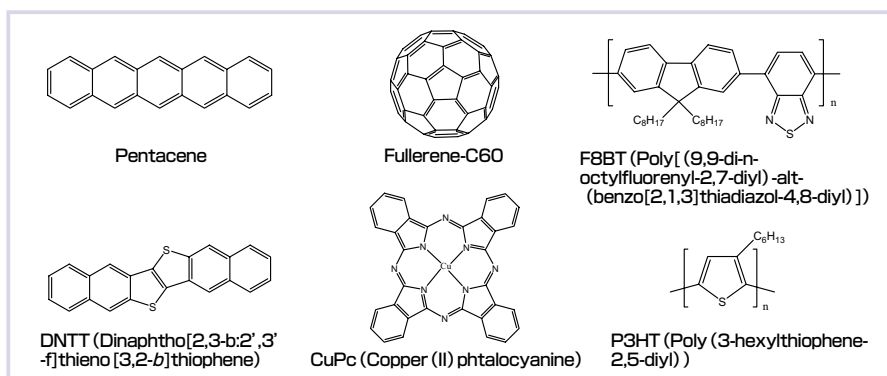


図1 有機半導体材料の一例

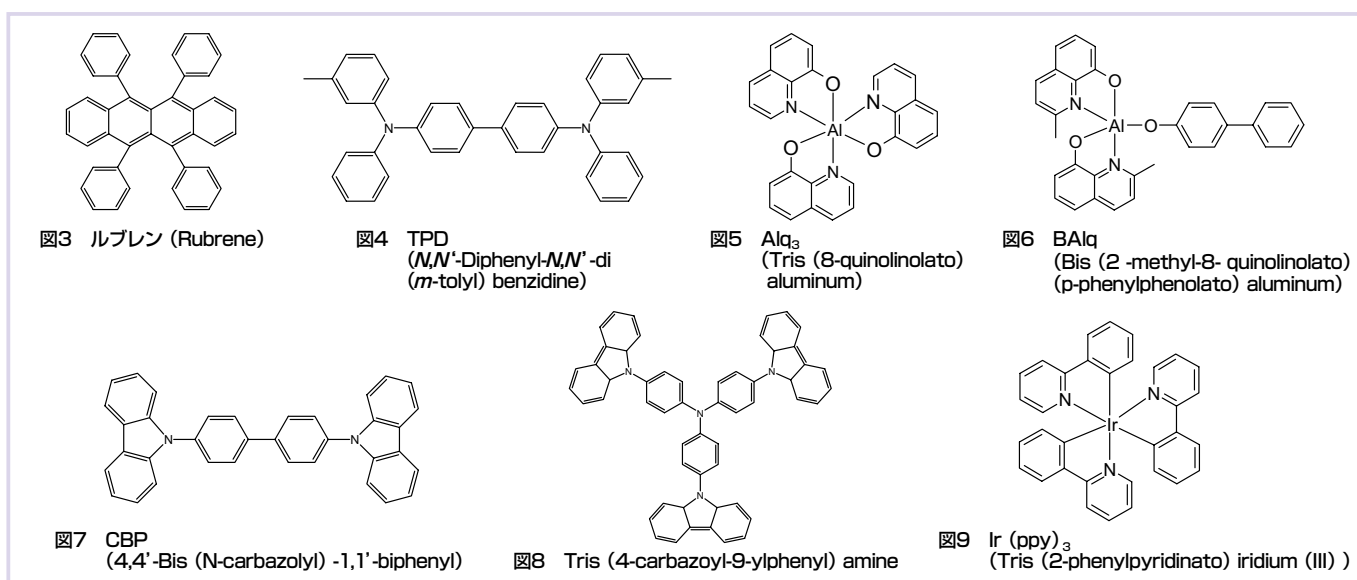


図2 開発法で評価可能な金属元素と定量下限 (試料5mg)

を高感度に評価可能な、適用範囲が広い分析方法が必要となる。また高価で貴重な有機半導体材料が多く、分析に利用できる試料量が限定される点も、高感度化を検討するにあたっては課題となる。

本稿では、このような諸課題を踏まえて当社で新たに開発した、有機半導体材料中の金属及びハロゲン不純物の評価方法について紹介する。

### 3 有機半導体材料中不純物の評価方法

#### 3.1 金属元素

有機物試料中に微量不純物として含まれる金属成分を評価するためには、試料の完全分解が基本であり、その方法として一般的には灰化法とマイクロウェーブ法が使用される。測定には高感度である誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が一般的に使用されるが、装置性能を最大限活用するためには試料の分解技術がポイントとなる。灰化法は試料を酸で炭化した後に高温 (500℃以上) で長時間加熱するため分解力が高いことが特徴である。しかし、開放系で分解するため、揮発しやすい元素 (Na, K, Zn, Cu, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb等) の評価は困難となる。また、一部の元素 (Na, Mg, Al, K, Al, Ca, Fe等) では雰囲気由来の汚染を受けやすく、使用できる試料量が限られる場合はその汚染の影響が相対的に大きくなり、検出感度が低下する。一方、マイクロウェーブ法は密閉容器内で少量の試料及び添加した酸にマイクロ波を照射して分解するため、雰囲気

表2 開発法による未精製品と昇華精製品との比較 (金属不純物の評価)

試料: TPD

元素	定量値 (μg/g)	
	昇華精製品	未精製品
Na	0.1	0.4
Mg	<0.02	0.03
Al	0.06	0.08
K	<0.2	0.2
Ca	0.06	0.09
Fe	<0.3	0.4
Zn	<0.05	0.1

由来の汚染を受けにくいことが特徴である。しかし、灰化法より低温 (~240℃) で処理することから、分解力が不足する場合には定量値の正確さが低下する。特に有機半導体材料は難分解性の芳香族化合物が主であることから、事前の十分な検討が必要である。また、灰化法、マイクロウェーブ法のいずれの場合にも、高感度分析のためには分解容器由来の汚染も十分に管理されなければならない。

我々は難分解性の有機半導体材料について、少量の試料で多種類の元素を高感度に評価するための新たな手法を開発した。本開発法は密閉容器内で分解処理を行なうものであるが、マイクロウェーブ法より試料分解力が強く、容器由来を含む分解時汚染を大幅に低減した方法となっている。

以下にその適用事例について紹介する。開発法で評価可能な元素とその定量下限値を図2に示す。5mgの試料量でも、約50元素について0.2 μg/g以下まで評価可能である。

ルブレ (図3) 約10mgを用いて開発法とマイクロウェーブ法とを比較した結果を表1に示す。両法で検出された9種類の元素

表1 開発法とマイクロウェーブ法の比較 (金属不純物の評価)  
試料: ルブレ

元素	定量値 (μg/g)		
	開発法 (n=1)	開発法 (n=2)	マイクロウェーブ法
Na	6	6	8
Mg	6	6	6
Al	7	7	5
K	2	2	<30
Ca	14	14	15
Cr	0.2	0.2	<0.3
Mn	0.1	0.09	0.1
Fe	12	13	16
Cu	0.4	0.4	0.4
Sr	0.08	0.08	0.07
Sn	0.04	0.05	<0.1
Ba	0.1	0.1	0.09

表3 開発法による金属錯体試料の評価例 (金属不純物の評価)

試料: Alq<sub>3</sub>, BALq

元素	定量値 (μg/g)	
	Alq <sub>3</sub>	BALq
Na	3	0.2
Mg	0.8	<0.1
K	2	0.5
Ca	4	0.4
Cr	0.4	0.2
Mn	0.8	<0.1
Fe	19	12
Co	0.7	<0.1
Ni	0.4	<0.1
Cu	0.5	<0.1
Zn	1	<0.1
Ga	2	1
Zr	0.4	<0.1
In	0.4	<0.1
Sn	0.1	<0.1
Ba	0.7	<0.1
Ce	0.2	<0.1
Pb	0.1	<0.1

\* 緑色塗り: ルブレ, TPDでは検出されなかった元素

の定量値はよく一致しており、開発法の繰り返し再現性も良好である。また、マイクロウェーブ法では検出されていない3種類の元素 (K, Cr, Sn) が、開発法では高感度に検出できており、特にKでその効果が高い。

昇華法を用いて高純度に精製された TPD (図4) と未精製品約10mgを用いて、開発法にて比較評価した結果を表2に示す。未精製品で7種類の元素が0.03 ~ 0.4 μg/gで検出されたが、いずれの元素も昇華精製品では未精製品より濃度が低く、精製効果が確認できる。

2種類のAl錯体 (Alq<sub>3</sub>: 図5, BALq: 図6) 約10mgを用いて、開発法にて評価した結果を表3に示す。開発法は金属錯体にも適用可能であり、上述のルブレや TPDでは検出されなかった元素が7種

類 (Co, Ni, Ga, Zr, In, Ce, Pb) 検出されている。特にGaはどちらの試料でも検出されており、比較的濃度が高い (数  $\mu\text{g/g}$ )。GaとInはAlと周期律表で同属の元素であり、これらは原料であるAl由来の不純物である可能性が示唆される。

### 3.2 ハロゲン類

有機物試料中に含まれるハロゲン類を  $\mu\text{g/g}$  の検出下限で評価するための試料分解法として、一般的には燃焼法が使用される。燃焼法は最高温度約  $1000^\circ\text{C}$  に達する加熱炉内で試料を分解かつ燃焼させ、発生した酸性のハロゲンガスを、キャリアガスを用いて過酸化水素水等の吸収液内に通気させる。吸収液中に捕捉されたハロゲンガスは、陰イオンの形態 (F, Cl, Br, I) で存在しており、イオンクロマトグラフを用いて検出する。燃焼法は有機物試料の分解には優れているが、装置系内で使用される各種部材由来のハロゲン汚染が検出感度に影響し、特にフッ素及び塩素の評価で問題となる。また、試料中に含まれるハロゲンが装置系内に残留し、次の試料の燃焼時に放散され、低濃度における定量値の精度さが低下する。特に金属錯体等の金属を含む試料では装置系内に金属が残留し、その影響が大きくなる場合がある。

我々は、様々な有機半導体材料に対し

燃焼法と同等の試料量 (数  $10\text{mg}$ ) で、評価ニーズが高いフッ素、塩素及び臭素を燃焼法より高感度かつ高精度に評価するため、ハロゲン汚染を低減させた使い捨て可能な試料分解容器を用い、試料分解とハロゲン回収を同一容器内で実施可能な方法を新たに開発した。

以下にその適用事例について紹介する。

ブランク試験の  $3\sigma$  ( $\sigma$ : 標準偏差) から求めた開発法のフッ素及び塩素の検出下限値は、試料数  $10\text{mg}$  使用時でいずれも  $0.1 \mu\text{g/g}$  以下であり、燃焼法に対して約  $10$  倍高感度に評価できる。またブランク試験では検出されない臭素についても、フッ素及び塩素と同レベルで評価可能である。なお、燃焼法と同等の検出感度 (数  $\mu\text{g/g}$ ) でよい場合には、開発法は  $10\text{mg}$  程度の少量試料で評価できる利点も有している。

2種類の試料 (図7,8) について、開発法と燃焼法とを比較した結果を表4.5に示す。両法で検出された塩素及び臭素の定量値はよく一致しており、開発法の再現性も良好である。

燃焼法では装置系内に金属が残留するため精度な評価が難しいイリジウム錯体試料 ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ; 図9) について、開発法を用いて2製品を評価した結果を表6に示す。フッ素及び塩素が  $0.1 \sim 1 \mu\text{g/g}$  と高感度に評価できており、低濃度のハロ

ゲンでも繰り返し再現性は良好である。また、製品間でフッ素と塩素の検出傾向が異なることから、合成法や精製法の差異を反映していることが推測される。

## 4 おわりに

有機エレクトロニクスデバイスは有機物の“柔らかさ”を生かし、液晶ディスプレイ等の従来のデバイスでは苦手とする軽量かつ折り曲げ可能なフレキシブルデバイスを実現するなど、従来の生活様式を変革させるような新たな価値創造を目指している。今後一層加速すると思われる有機エレクトロニクスデバイスの発展に向けて当社は、本稿で紹介した不純物の高感度評価、物理的・化学的構造の解析など多様な分析技術を継続的に開発し、貢献していきたいと考える。

## 5 謝辞

本稿で紹介した不純物評価用試料の一部をご提供頂いた九州大学・最先端光エレクトロニクス研究センター・安達千波矢教授ならびに(財)九州先端科学技術研究所・八尋正幸様に深く感謝いたします。

## 文献

- 1) 筒井哲夫: 有機半導体研究30年の教訓から、2007年度有機EL講習会 講演要旨集 (2007年10月)
- 2) 筒井哲夫: 科学技術のイノベーションと有機EL研究開発、月間ディスプレイ (2007年9月号12-15)
- 3) <http://www.fcr.co.jp/pr/12089.htm>
- 4) 筒井哲夫: 有機半導体エレクトロニクス, 化学, Vol.62, No.5, 30-34 (2007)



今西 克也  
(いまにし かつや)  
技術開発センター



末包 高史  
(すえかね たかし)  
愛媛事業所 兼 技術開発センター

表4 開発法と燃焼法との比較① (ハロゲン不純物の評価)

試料: CBP

元素	定量値 ( $\mu\text{g/g}$ )			
	開発法 (n=1)	開発法 (n=2)	燃焼法 (n=1)	燃焼法 (n=2)
F	<4	<4	<4	<4
Cl	2200	2300	2200	2100
Br	40	43	48	43

表5 開発法と燃焼法との比較② (ハロゲン不純物の評価)

試料: Tris (4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine

元素	定量値 ( $\mu\text{g/g}$ )			
	開発法 (n=1)	開発法 (n=2)	燃焼法 (n=1)	燃焼法 (n=2)
F	<4	<4	<4	<4
Cl	1300	1200	1300	1100
Br	33	33	38	35

表6 開発法による金属錯体の評価例 (ハロゲン不純物の評価)

試料:  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

元素	定量値 ( $\mu\text{g/g}$ )			
	製品 A (n=1)	製品 A (n=2)	製品 B (n=1)	製品 B (n=2)
F	0.8	0.8	1.4	1.4
Cl	0.3	0.3	<0.1	<0.1
Br	<0.7	<0.7	<0.7	<0.7

\* 試料は九州大学ならびに(財)九州先端科学技術研究所よりご提供頂いた。