

■有機半導体材料の昇華精製

有機半導体デバイスに用いられる材料には、デバイスが機能するために必要な純度が求められます。合成された有機化合物には、不純物として、反応副生成物、未反応原料、触媒、溶媒等が含まれています。これらの不純物は、従来、液相において再結晶法やカラムクロマトグラフィー法により取り除くことが行われています。有機半導体デバイスの場合は、さらなる高純度が求めら、真空プロセスが適用される場合は、有機半導体材料からのガス放出を抑制するために昇華精製方法が適しています。

昇華精製法は、多環芳香族化合物を代表とする分子性結晶に対して、1950年代から単結晶成長法とともに高純度化の方法として用いられてきました [1]。

■昇華精製の原理

有機化合物は以下に示すような相図に基づいて相変化をします(図1)。多くの有機化合物は、常圧において、温度を上げるとともに融解(固体から液体へ; 図中青色矢印)し、さらには、沸騰(液体から気体へ; 図中白色矢印)に至ります。これらの有機化合物を減圧状態(真空下)で昇温すると、材料によっては昇華(固体から気体へ)することが知られています(図1の赤色矢印)。また、減圧状態であっても、常圧と同様に液相を経て気化するものもあります。

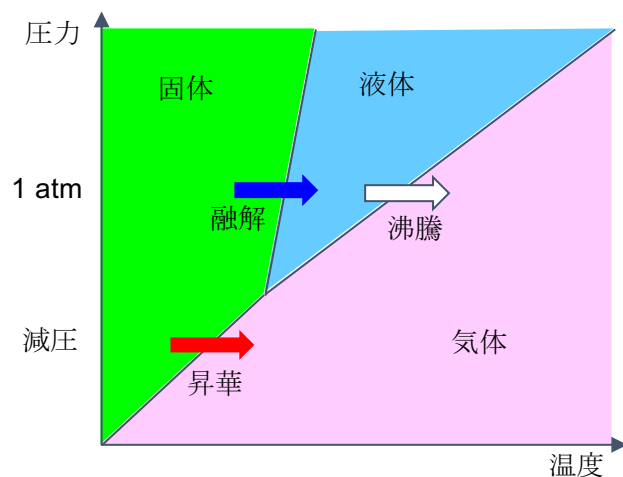


図1. 有機化合物の相図例

気化した分子は、出発原料がある場所から真空排気されている方向に拡散により輸送されます。この物質輸送を助けるために窒素やアルゴンをキャリアガスとして用いることもあります。

出発場所から輸送された有機分子は所定の温度に設定された場所で、気体から固体へと再び相変化（図1の赤色矢印と逆方向）することにより回収されます。不純物として揮発成分が含まれている場合は、目的物質と不純物とが十分に分離できるように温度設定を行います。以上の昇華精製の概念図を図2に示します。

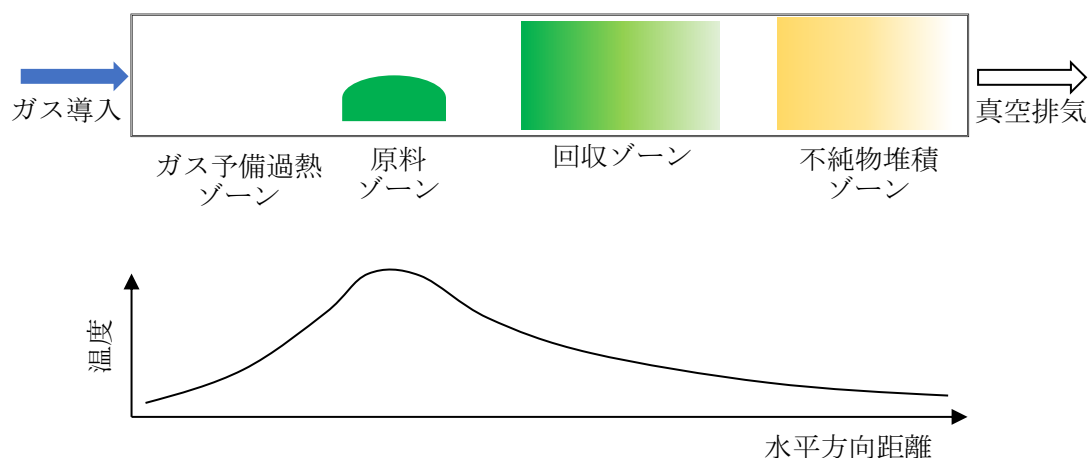


図2 . 昇華精製の模式図

上述のように昇華を温度勾配をつけて回収ゾーンで展開する方法はトレイン・サブレーションと呼ばれ、金属フタロシアニン化合物類の精製に適用されています [2]。

■昇華精製の実際

実際の昇華精製装置は目的に応じて、様々なものが使われています。研究開発目的では、精製する原料は1 g から1 k g のものまであり、精製量に従って装置のサイズが決まります。また、材料の熱分解温度の関係から、高真空を要するものもあります。温

度ゾーンの数も不純物との分離を考慮して、設定されます。

昇華精製装置の構成を図3に示します。昇華精製装置の加熱部分は石英ガラス管とその内部に設置される石英回収管からなります。図の例では、試料が設置される加熱部分は3個のヒーターで構成され、真空排気側の冷却部分は3個の測温ゾーンからなります。試料から発生する溶媒、不純物、粒子等が直接排気系に入らないように、液体窒素トラップをポンプとの間に設置しています。排気ポンプの種類は所望の真空度により決まりますが、この場合は、より低温での昇華精製が可能ないように、ターボ分子ポンプを使用しています。

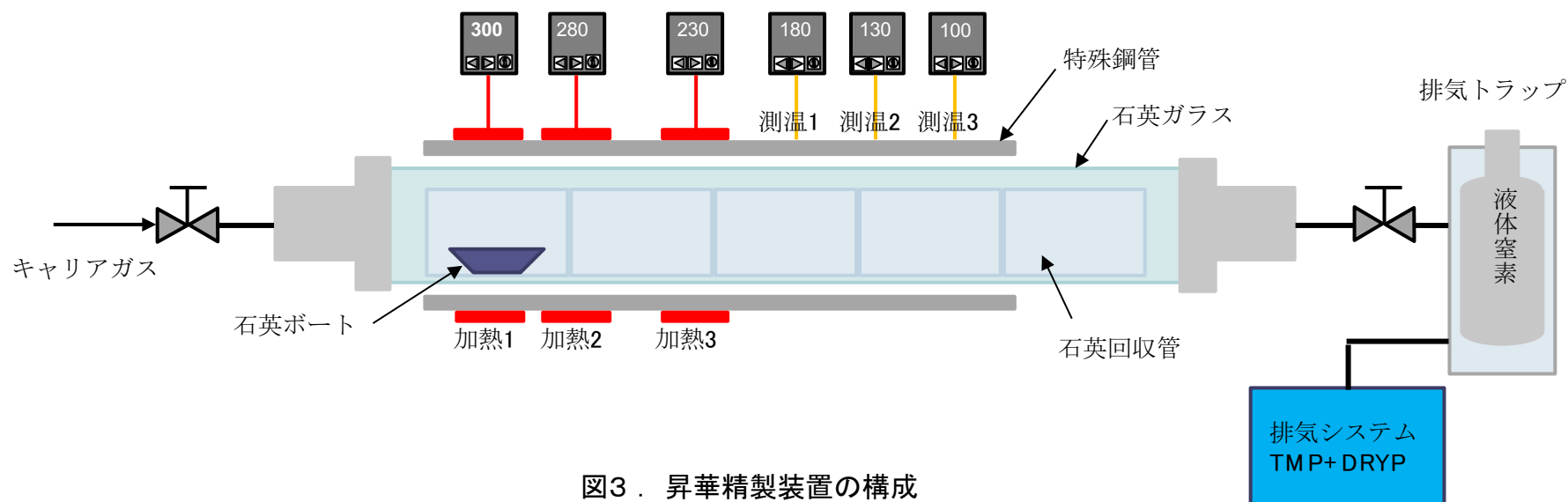


図3 . 昇華精製装置の構成

試料の回収は、原料の設置されるゾーンより低い温度領域で行われますが、気相から固相へと急冷されると非晶質状態となりやすくなり、細かい粒子状となって生成することが多くなります。従って、回収ゾーンの温度設定は、材料の熱物性により設定する必要があります。

有機半導体材料をさらに高純度化させるために、キャリアガスを使用して昇華精製を行うことが行われています。C60材料を昇華精製する際にキャリアガスとして窒素を用いて昇華管内の圧力を1気圧に近くすることで、管内での対流を引き起こし、単結晶成

長を促進し、数 mm サイズの C₆₀ 単結晶が生成することが報告されています [3]。結晶子のサイズが大きくなることで、不純物が含まれる量が大きく減少し、結果として 7N レベルの材料が得られています。

研究開発用の昇華精製装置の実例を図 4 に示します。昇華精製の経過をモニターできるように、内部観察窓が付いています。コールドトラップには液体窒素の代わりに、冷媒中に投げ込みヒーターを入れて、-80°C の温度を長時間維持することも可能です。

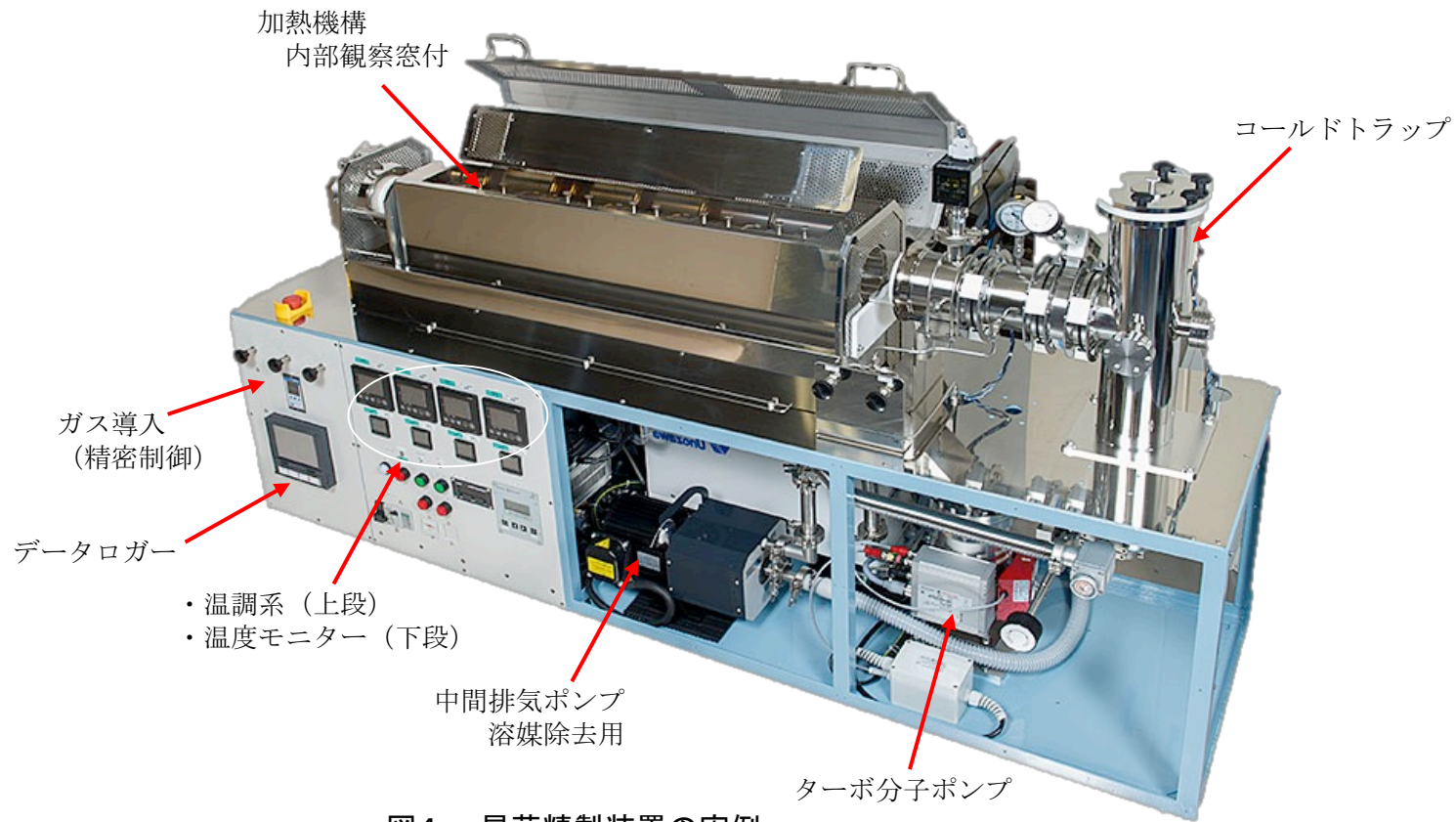


図4 . 昇華精製装置の実例

以上のような装置で行った典型的な昇華精製後の石英回収管の様子を図5に示します。

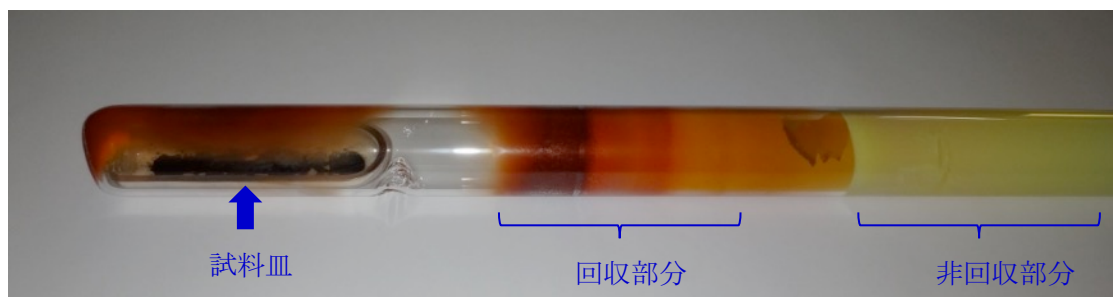


図5 . 昇華精製後の試料回収管

以上のような昇華精製操作を繰り返すことにより、さらなる高純度化を達成することが可能です。有機半導体材料の移動度のよ
うな物性は、不純物（トラップ）の存在により大きく影響されるため、昇華精製法による高純度化は極めて重要な技術です。

□参考文献

- [1] 井口洋夫, 昇華による有機化合物の精製, 有機合成化学, **13** (1955) 486.
- [2] H.J. Wagner, R.O. Loutfy, C-K. Hsiao, J. Mater. Sci., **17** (1982) 2781.
- [3] 平本昌宏, 応用物理, **77** (2008) 539.