

ポルフィリン誘導体薄膜の溶媒処理による分子構造制御と
pMAIRS 法による膜構造解析

Structural Control and Analysis of Porphyrin Derivative Molecules in a Thin Film Using
pMAIRS

京大化研¹ °富田 和孝¹, 塩谷 暢貴¹, 黄瀬 隆磨¹, 下赤 卓史¹, 長谷川 健¹

Kyoto Univ.¹, °Kazutaka Tomita¹, Nobutaka Shioya¹, Ryuma Kise¹, Takafumi Shimoaka¹,
Takeshi Hasegawa¹

E-mail: tomita.kazutaka.36r@st.kyoto-u.ac.jp

近年、低分子量の有機半導体材料に、有機溶媒への溶解性を付与する目的で置換基を導入した新規材料が開発されており、その一つに zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP) がある。一般に、薄膜中での結晶構造は半導体特性に大きく影響し、また分子配向は使用するデバイスへの適性を決める。このため、デバイスの種類に応じた薄膜中での分子構造制御と構造解析が肝要である。

以前の研究では、高い結晶性と配向制御を湿式で実現可能な ZnTPP 薄膜に着目し、溶媒の揮発時間やアニーリングを製膜パラメーターとした膜構造制御を、赤外 p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法[1]を用いて分子配向を把握しながら行った。pMAIRS 法により、ポルフィリン環およびフェニル基の C-H 面外変角振動 (それぞれ $\gamma(\text{C-H})_{\text{por}}$ および $\gamma(\text{C-H})_{\text{ph}}$) バンドに注目することで、官能基単位で配向を調べた [2]。その結果、揮発時間が短い製膜法では、アニーリングを施すとポルフィリン環のみが face-on 配向した薄膜が得られた。揮発時間が長い製膜法は、ポルフィリン環が face-on 配向し、フェニル基が edge-on 配向している薄膜が得られた。X 線回折 (XRD) 測定により、これらの薄膜は構造が異なる結晶 (Type I と II) に対応することがわかり、この違いは、赤外スペクトルの $\gamma(\text{C-H})_{\text{por}}$ のピーク位置 (それぞれ 798 cm^{-1} および 803 cm^{-1}) によって判別できることを明らかにした (Table 1)。

本研究では、ZnTPP の非晶質 (無配向) 薄膜を数分間ホルムアミドに浸漬するだけで、ポルフィリン環のみが ‘高度に’ face-on 配向し、 798 cm^{-1} に $\gamma(\text{C-H})_{\text{por}}$ のピークが現れる Type I に類似した薄膜を得た。続いて、この薄膜をアニーリングすることで、赤外スペクトルにおいて、 $\gamma(\text{C-H})_{\text{por}}$ のピークが 803 cm^{-1} にシフトし、ピーク位置が Type II とよく似ているが、ポルフィリン環のみが face-on 配向といった Type I の特性をあわせもつ薄膜を得た。実際、この薄膜は $\gamma(\text{C-H})_{\text{ph}}$ のピーク位置から Type II とは似ているが、異なる構造をもつことがわかった (Type II')。このように簡便な薄膜の処理方法によって新たな構造の薄膜が得られ、pMAIRS 測定を行うことでその分子配向を明らかにした。

[1] Hasegawa, T. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4385.

[2] Hada, M. et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 16539.

Table 1 Summary of prepared ZnTPP thin films

	orientation		$\gamma(\text{C-H})_{\text{por}}$ /cm ⁻¹
	porphyrin	phenyl	
Type I	face-on	random	798
Type II	face-on	edge-on	803
Type II'	face-on	random	803