

pMAIRS 法による熱転化型ペンタセン前駆体の薄膜中の構造転換反応の追跡

Study of Thermal Conversion of a Pentacene Precursor in a Thin Film Using pMAIRS

京大化研¹ °藤原 龍以¹, 塩谷 暢貴¹, 富田 和孝¹, 下赤 卓史¹, 長谷川 健¹

ICR, Kyoto Univ.¹ °Ryoi Fujiwara¹, Nobutaka Shioya¹, Kazutaka Tomita¹, Takafumi Shimoaka¹

Takeshi Hasegawa¹

E-mail: fujiwara.ryoi.38n@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】有機溶媒に溶けにくいことからスピコート法などの湿式法による製膜が困難な有機半導体材料では、可溶性の前駆体化合物の薄膜を湿式法により作製した後、熱もしくは光によって転化させて、目的とする化合物の薄膜を得る。これを前駆体法という。ペンタセン (PEN) の可溶性前駆体化合物と

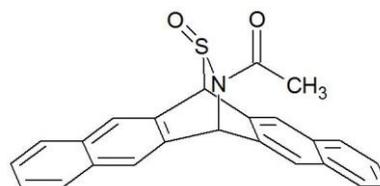


Fig. 1 SAP の化学構造

して、熱処理により PEN に転化する 13,6-N-Sulfynylacetamidopentacene (SAP; Fig. 1) がある[1]。これまでの多くの研究では、X 線や電子線回折を用いて、転化後の“十分に結晶成長した” PEN 分子の結晶構造についてのみ議論が行われてきた[2]。本研究では、薄膜中の非晶質領域も含めて分子配向などの構造が解析できる赤外 p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法 [3]を用いて、薄膜中における SAP 分子から PEN 分子への構造転換機構を詳しく調べた。

【実験】SAP のクロロホルム溶液を Si ウェハ上にスピコート法により室温で展開し製膜した。得られた SAP 膜を異なる基板温度 ($T_{\text{sub}} = 80, 110, 130^{\circ}\text{C}$) で 10 分間加熱処理し、pMAIRS 測定を行った。

【結果および考察】pMAIRS スペクトルから、処理温度が高くなるに従い、SAP 分子に由来する振動バンドが消失し、代わりに PEN 分子の振動バンドが現れた。すなわち、熱処理により SAP 分子から PEN 分子へと転化することを pMAIRS スペクトルによっても捉えることができた。先行研究の熱分析測定によると、 120°C 付近で PEN への転化反応が進行する[1]。しかし、pMAIRS スペクトルを詳しくみると、基板温度が 80°C のときにすでに PEN の C-H 面外変角振動 ($\gamma(\text{C-H})$) のバンドが現れていることから、 120°C よりも低温であっても転化反応が進行することがわかった。興味深いことに、このときの $\gamma(\text{C-H})$ バンドの面内 (IP) と面外 (OP) の強度比から、生成した PEN 分子は薄膜中でほぼ無配向状態であることがわかった。一方、より高い温度 (110 および 130°C) で熱処理した場合には、PEN は分子長軸が基板に対して立ちあがった end-on 配向をとることがわかった。つまり、薄膜中での SAP 分子から PEN 分子への構造転換は、1)SAP から PEN への転化反応、2) PEN の配向化、の 2 段階で起こることをはじめて明らかにした。また、SAP 分子は基板温度によらず無配向のままであることもわかった。

[1] A. Afzali, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8812. [2] Y. Murai, et al., *Appl. Phys. Express.*, **2011**, *4*, 121603. [3] T. Hasegawa, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4385.