

重水素を用いた軟 X 線照射時におけるペンタセン前駆体重合反応の検討

Study on polymerization reaction of pentacene precursors during soft X-ray irradiation using D₂ gas

兵庫県立大工¹, トーカロ², 兵庫県立大高度研³,

○部家 彰¹, 山崎 良², 神田 一浩³, 住友 弘二¹

Univ. of Hyogo¹, Tocalo Co., Ltd.², LASTI Univ. of Hyogo³,

○Akira Heya¹, Ryo Yamasaki², Kazuhiro Kanda³, Koji Sumitomo¹

E-mail: heyaa@eng.u-hyogo.ac.jp

【背景】我々はペンタセン (Pn, C₂₂H₁₄) と水素ガスから加熱触媒体上で生成した堆積前駆体を用いてナノグラフェンを石英基板上に大面積作製するホットメッシュ堆積 (HMD) 法を開発している[1]。これまでに、Pn の水素化 (ジヒドロペンタセン (DHP, C₂₂H₁₆) の生成) および Ni 担持 W (W_{Ni}) メッシュによる Pn と DHP の重合反応によるペンタセンオリゴマー (PO, 2~5 量体) の合成に成功している[2]。さらに、Pn と DHP の重合反応を促進するため、HMD 法で作製した Pn+DHP+PO 膜に高輝度軟 X 線照射することで、グラフェンが合成できることを明らかにした[3]。本研究では、軟 X 線照射時の重合反応解明のために原料ガスとして軽水素ではなく重水素を用いて作製した Pn+DHP+PO 膜に軟 X 線照射した際の変化について検討した。

【実験方法】W メッシュ (線径 0.1 mm、30 mesh/inch、サイズ 10 × 100 mm²) に大気プラズマ溶射法で Ni 粒子 (粒径 20μm) を溶射し、Ni 面積被覆率 3 %の W メッシュ (W_{Ni}(3%)) を作製した。重合反応を促進させるため、石英基板に Ni 膜を電子ビーム蒸着法で堆積した。HMD 装置に Pn 原料 (30 mg) を石英管内の Mo ボートにセットした。触媒体と基板との距離 30 mm、D₂ 流量 400 sccm、ガス圧 30 Pa、触媒体温度 1480℃、成膜時間 1800 s、ペンタセン原料加熱用ヒータ温度 315℃の条件で成膜した。なお、成膜前に Ni 膜の表面クリーニングを目的に原子状重水素アニールを 600 s 行った。次に、NewSUBARU BL07A にて、真空度 5×10⁻⁵ Pa、蓄積リングエネルギー 1 GeV、蓄積リング電流値 300 mA、フォトンエネルギー 300 eV、照射量 100 mAh、試料温度 760℃の条件で Pn+DHP+PO 膜に軟 X 線照射した。膜質評価はラマン分光測定、レーザー脱離イオン化質量分析 (LDI-MS) により行った。

【結果と考察】軟 X 線照射後の膜のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。グラフェンの G ピーク (1583 cm⁻¹)、D ピーク (1345 cm⁻¹)、2D ピーク (2680 cm⁻¹) が観測された。軟 X 線照射前後の LDI-MS スペクトルを Fig. 2 に示す。軟 X 線照射前では m/z=278~300 に幅広い質量分布を示し、C₂₂H₁₂D₂, C₂₂H₁₄D₂, C₂₂H₁₂D₄ 等が合成されていると考えられる。また、軟 X 線照射後、観測された m/z=284 の物質は C₂₂H₁₂D₄、m/z=316 はそれが酸化された C₂₂H₁₂D₄O₂ であると考えられる。軟 X 線照射により重水素化 Pn の信号強度は減少したことから、様々な分子構造分布を持つ重水素化 Pn 前駆体が Ni 膜の触媒効果により重合しグラフェンが合成されたと考えられる。

[1] A. Heya et al., Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FL03 (2018).

[2] A. Heya et al., Thin Solid Films **685**, 186 (2019).

[3] 部家他、第 67 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 12a-PA2-21 (2020).

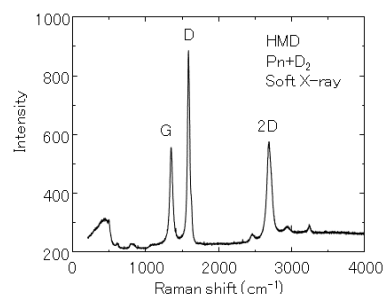


Fig. 1. Raman spectrum of the carbon films prepared from Pn and D₂ gas using HMD after soft X-ray irradiation.

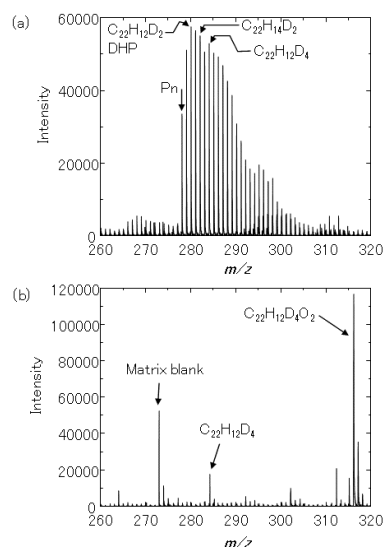


Fig. 2. LDI-MS spectra of the carbon films prepared from Pn and D₂ gas using HMD (a) before and (b) after soft X-ray irradiation.