

## 2D15

# 赤外・ラマン分光法による3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) の蒸着膜の固体構造に関する研究

早大先進理工 瀬戸 啓介, 細井 宜伸, 古川 行夫

【序】 有機半導体薄膜を用いた電子デバイス(発光ダイオードや電界効果トランジスタ, 太陽電池など)の特性は分子の配向に依存する。分子の配向はX線回折法, 赤外・ラマン分光法などを用いて研究することができる。

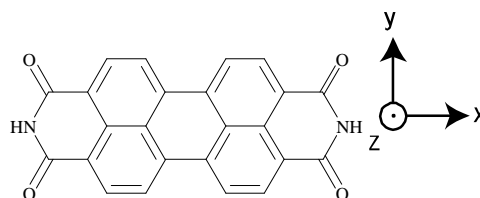


図1. PTCDI

3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI ;

図1) は, 結晶中で水素結合ネットワークを生成する有機半導体である。我々はPTCDIの赤外スペクトルを密度汎関数法による基準振動計算の結果に基づいて帰属した。その結果を利用して, 赤外分光法により, シリコン基板の二酸化ケイ素表面や自己組織化膜(SAM)で覆った表面上(図2)に作製したPTCDI蒸着膜における分子配向を研究した。

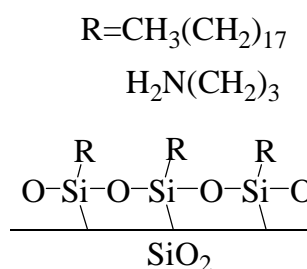


図2. SAMの形成

【実験】 基準振動計算は, Gaussian98プログラムを用い, 密度汎関数法(B3LYP/6-31G\*\*)によって行った。500 nm 二酸化ケイ素熱酸化膜付きシリコンウェハをアセトン及び2-プロパノールで超音波洗浄後, 98%硫酸:30%過酸化水素水=1:1で洗浄した。この基板を150℃でoctadecyltriethoxysilane (OTES;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )の蒸気に曝し, 基板表面にオクタデシル基を有するSAMを形成した。また, 基板を1 vol% aminopropyltriethoxysilane (APTES;  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )トルエン溶液に漬け, 100℃で反応させ, アミノプロピル基を有するSAMを作製した。次に,  $3 \sim 5 \times 10^{-4}$  Paの圧力下, これら基板の上にPTCDIを15 nm蒸着した。これら試料の偏光内部反射(ATR)赤外吸収スペクトルをGeプリズムを用いて測定した。入射角は65°であった。また, perylene(図3)を二酸化ケイ素表面上に100 nm蒸着し, 透過赤外吸収スペクトルを測定した。

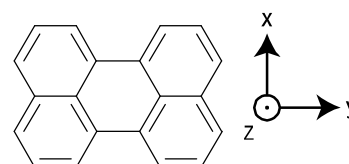


図3. Perylene

【結果・考察】 (1) PTCDI PTCDI分子は $D_{2h}$ 点群に属する。振動の既約表現は $20a_g + 11b_{1g} + 7b_{2g} + 19b_{3g} + 8a_u + 19b_{1u} + 19b_{2u} + 11b_{3u}$ で与えられる。 $a_g$ 及び $b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}$ 対称種に属する振動はラマン活性,  $b_{1u}$ 及び $b_{2u}, b_{3u}$ 対称種に属する振動は赤外活性である。 $b_{1g}$ と $b_{2g}, b_{1u}, b_{2u}$ モードは面内振動,  $b_{3g}$ と $b_{3u}$ モードは面外振動である。ここで,  $b_{1u}$ モードは短軸方向,  $b_{2u}$ モードは長軸方向,  $b_{3u}$ モードは面外方向の遷移モーメントを有する。s偏光ATRスペクトルにおいては入射光の電場ベクトルは基板に対して平行であり, 吸収強度は分子の遷移モーメントと電場ベクトルの内積の二乗に比例する。二酸化ケイ素表面上に作製したPTCDI蒸着膜のs偏光ATRスペクトル(図4b)においては, 739と812, 852, 882  $\text{cm}^{-1}$ バンドの強度のみ

が, KBr 錠剤の透過スペクトル(図4a)に比較して, 小さい。これらのバンドは  $b_{3u}$  モードに帰属される。従って, PTCDI 分子は基板表面に対して平行に近い配向をとることが分かった。アミノプロピル基 SAM 上においても  $b_{3u}$  バンドの強度は, KBr 錠剤の透過スペクトルに比較して, 小さく(図5a), PTCDI 分子は基板表面に対して平行に近い配向をとる。一方, オクタデシル基 SAM 上において  $b_{3u}$  バンドの強度は二酸化ケイ素表面上のものに比べて大きい(図5b)。この結果は, オクタデシル基上蒸着膜において PTCDI 分子は起き上がる傾向を有することを示している。

**(2) Perylene** Perylene 分子は  $D_{2h}$  点群に属する。振動の既約表現は  $16a_g + 6b_{1g} + 8b_{2g} + 15b_{3g} + 7a_u + 15b_{1u} + 15b_{2u} + 8b_{3u}$  で与えられる。 $b_{1u}$  及び  $b_{2u}$ ,  $b_{3u}$  対称種に属する振動は赤外活性であり,  $b_{1u}$  モードは長軸方向,  $b_{2u}$  モードは短軸方向,  $b_{3u}$  モードは面外方向の遷移モーメントを有する。1149 と 1215, 1366, 1381, 1591  $\text{cm}^{-1}$  バンドは  $b_{1u}$  モードに帰属され, 1186 と 1215, 1281, 1331, 1493, 1606  $\text{cm}^{-1}$  バンドは  $b_{2u}$  モードに帰属される[1]。二酸化ケイ素上の蒸着膜の透過赤外吸収スペクトルにおいて  $b_{1u}$  バンドの強度は著しく小さい(図6)。この結果は, 長軸方向が基板に対して垂直で, perylene の分子面は基板に対して垂直であることを示している。

**【結論】** 以上の結果から, 水素結合が可能な官能基を有する表面上では, PTCDI の分子面が基板に対して平行に配向する。一方, 疎水性の表面では起き上がる傾向があることが明らかになった。また, イミド基を有していない perylene は OH 基を有する二酸化ケイ素表面上では分子面がほぼ垂直に配向する結果は, PTCDI においてイミド基と基板表面の官能基間の水素結合による相互作用が電子による相互作用よりも支配的であり, PTCDI の分子面が基板に対して平行に配向することを示唆している。

**【参考文献】** [1] K. K. Ong et al., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 131, 459 (1999) .

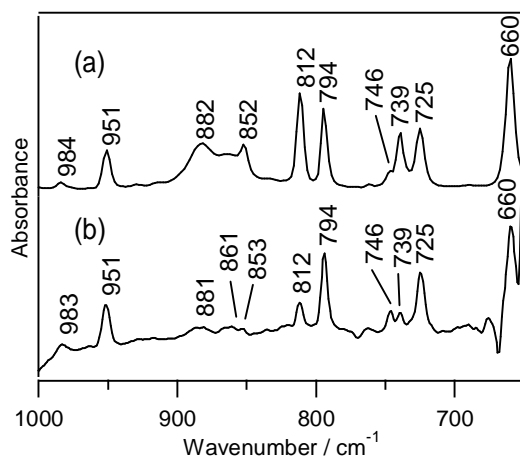


図4 . PTCDI の赤外吸収スペクトル (a) KBr 錠剤 (b)  $\text{SiO}_2$  上 15 nm 蒸着膜の ATR (s 偏光) スペクトル

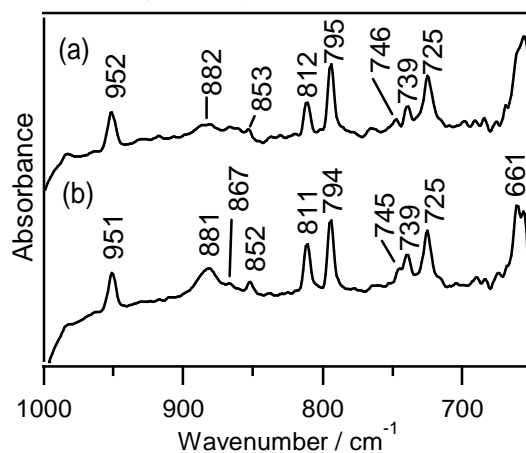


図5 . SAM 上 15 nm PTCDI 蒸着膜の ATR (s 偏光) スペクトル (a) アミノプロピル基 (b) オクタデシル基

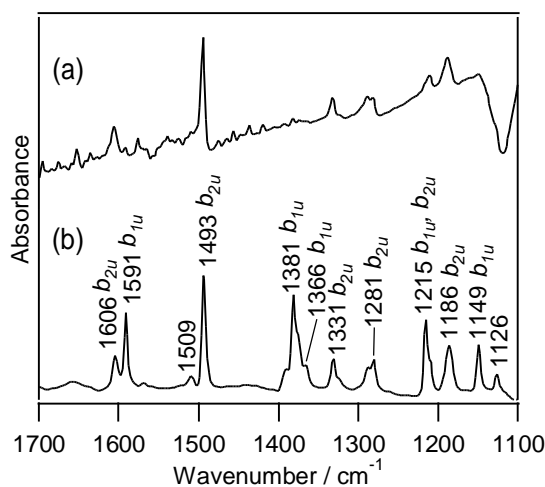


図6 . Perylene の赤外透過吸収スペクトル (a)  $\text{SiO}_2$  上 100 nm 蒸着膜 (b) KBr 錠剤