

(産総研・計測フロンティア研究部門) ○永井秀和, 中永泰介

【序】 ペンタセン ($C_{22}H_{14}$) は有機電界効果トランジスタの材料として知られている。このデバイスとしての機能は、材料のペンタセンの精製を繰り返すことで向上する。これは確かに材料の純度が向上したためであるが、実際に純度がどのくらいになったのか、不純物としてどのようなものが存在しているのかはわかっていない。これはペンタセンのような有機電子材料の純度を精確に評価する計測手法が確立されていないためである。我々はレーザーイオン化による飛行時間型 (TOF) 質量分析が、有機電子材料の純度評価計測に利用できるのではないかと考え、まずペンタセンの測定を試みた。このような有機固体材料の場合、まず試料を気化する際に元の分子が分解してしまう可能性があり、さらにイオン化の際にも光分解やイオンのフラグメント化など、正確な純度評価を妨げる要因が存在する。本研究では試料を気化する方法としてレーザー光あるいはイオンビーム照射による蒸発を行った。試料の損傷を最小限にとどめるため、レーザー光源には C-H 伸縮振動に共鳴した赤外光 (3050cm^{-1}) を、イオンビームは比較的低エネルギー (1kV 以下) の Ar イオンを用いた。またレーザーイオン化には、フラグメント化を抑えるため、レーザー光を集光しないで効率よくイオン化を行うような手法として、真空紫外 (118nm) による 1 光子イオン化または、紫外 (266nm) による共鳴 2 光子イオン化法を用いた。

【実験】 装置の概略を図 1 と 2 に示した。図 1 はレーザー蒸発、図 2 はイオンビーム照射の装置で、イオン化は図 1 では 118nm での 1 光子、図 2 では 266nm による 2 光子イオン化を用いた。118nm の真空紫外レーザーは Xe セルに 355nm の紫外レーザーを集光し 3 倍波発生により得た。その後 MgF_2 レンズで平行に戻し MgF_2 プリズムにより分離した。試料のペンタセンは、ステンレス基盤上で 200°C に加熱し、これにトリクロロベンゼンを滴下して溶解し、その後自然乾燥により溶媒を蒸発させることで、基盤に付着させた。TOF 質量分析計は飛行管の長さ約 50cm の直線型で、質量分解能は 400amu. 程度である。イオンビームは定常的に照射されているので、この場合は、イオンの加速にパルス電源を用いた。

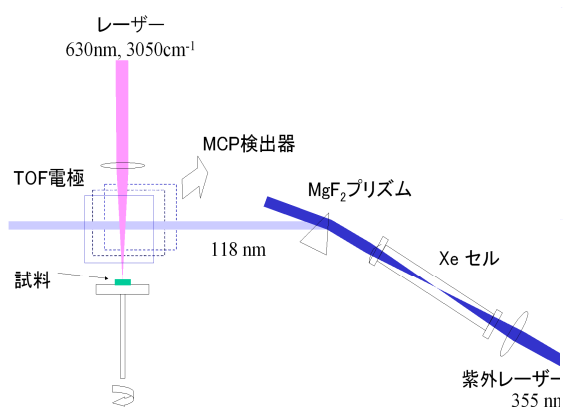


図 1 レーザー蒸発装置

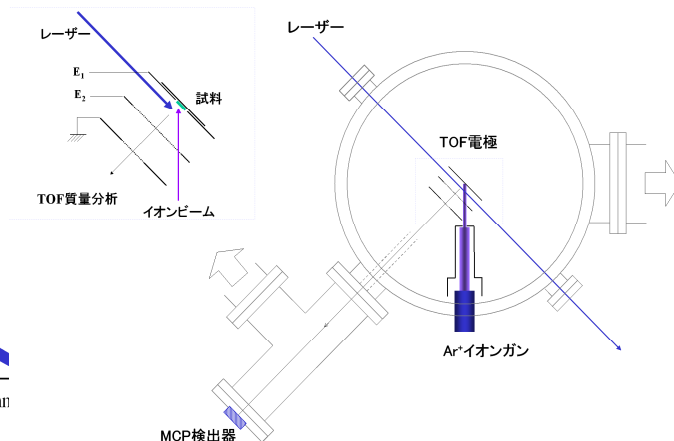


図 2 イオンビーム装置

【結果と考察】 図3にレーザー蒸発により観測されたペンタセンの TOF 質量スペクトルを示した。レーザー光を試料にレンズ (f=100mm) で集光照射し、70 μ s後にイオン化レーザー (118nm)によりイオン化している。赤外レーザーは、色素レーザー光

(640nm) を YAG レーザーの2倍波 (532nm) と LiNbO₃ 結晶により差周波混合により発生させ、ダイクロイックミラーで分離したものをを用いた。図3 (a) は 640nm の可視レーザーを用いた場合で、親イオンよりもフラグメントイオンが多く観測されている。これはレーザー蒸発の際に光分解反応が起こるため、観測されたフラグメントイオンは、水素が脱離した分解生成物がイオン化されたものと考えられる。赤外レーザーを用いた場合(b)は、フラグメントイオンは観測されなかった。ペンタセンの他に観測されたイオンは、試料に含まれている不純物と思われる。ペンタセンの C-H 伸縮の赤外吸収はあまり強くないので、効率はよくないが赤外レーザー光により、分解を伴うことなく気化できることがわかった。

図3 (a) は 640nm の可視レーザーを用いた場合で、親イオンよりもフラグメントイオンが多く観測されている。これはレーザー蒸発の際に光分解反応が起こるため、観測されたフラグメントイオンは、水素が脱離した分解生成物がイオン化されたものと考えられる。赤外レーザーを用いた場合(b)は、フラグメントイオンは観測されなかった。ペンタセンの他に観測されたイオンは、試料に含まれている不純物と思われる。ペンタセンの C-H 伸縮の赤外吸収はあまり強くないので、効率はよくないが赤外レーザー光により、分解を伴うことなく気化できることがわかった。

図3 (a) は 640nm の可視レーザーを用いた場合で、親イオンよりもフラグメントイオンが多く観測されている。これはレーザー蒸発の際に光分解反応が起こるため、観測されたフラグメントイオンは、水素が脱離した分解生成物がイオン化されたものと考えられる。赤外レーザーを用いた場合(b)は、フラグメントイオンは観測されなかった。ペンタセンの他に観測されたイオンは、試料に含まれている不純物と思われる。ペンタセンの C-H 伸縮の赤外吸収はあまり強くないので、効率はよくないが赤外レーザー光により、分解を伴うことなく気化できることがわかった。

図4にイオンビーム照射により観測された TOF 質量スペクトルを示す。イオンビーム照射前と、ビームの電圧を 500V~800V まで変化させて測定したものを比較している。常に現れているナフタレンのピークは、質量校正のため真空チャンバー内に残留ガスとして加えたものである。イオンビームの電圧が 600V 以上になるとフラグメントイオンが観測され、イオンビームのエネルギーが高いと試料の分解が起きてしまうことがわかる。フラグメントの質量から、分解性生物は C₂H₂ が脱離したものと推測される。また親イオンのピークも幅があることから、水素の脱離も起こっていることがわかった。

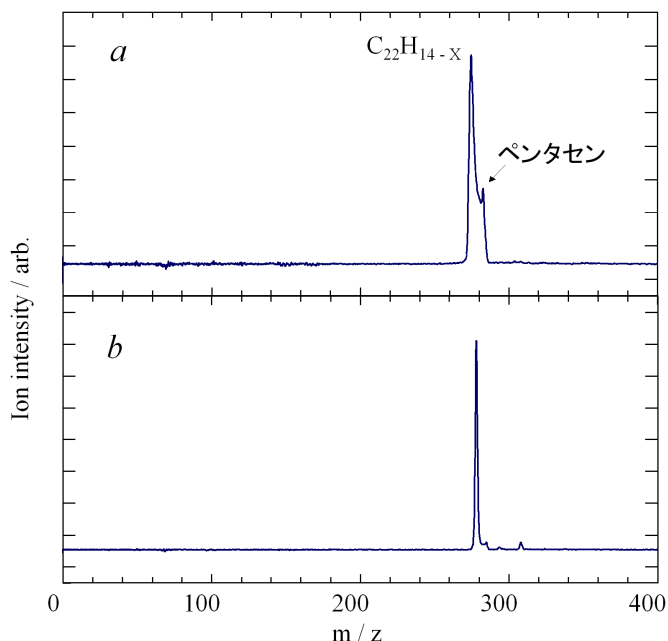


図3 レーザー蒸発 (a : 640nm、b: 3050cm⁻¹)、118nm イオン化により観測したペンタセンの TOF 質量スペクトル

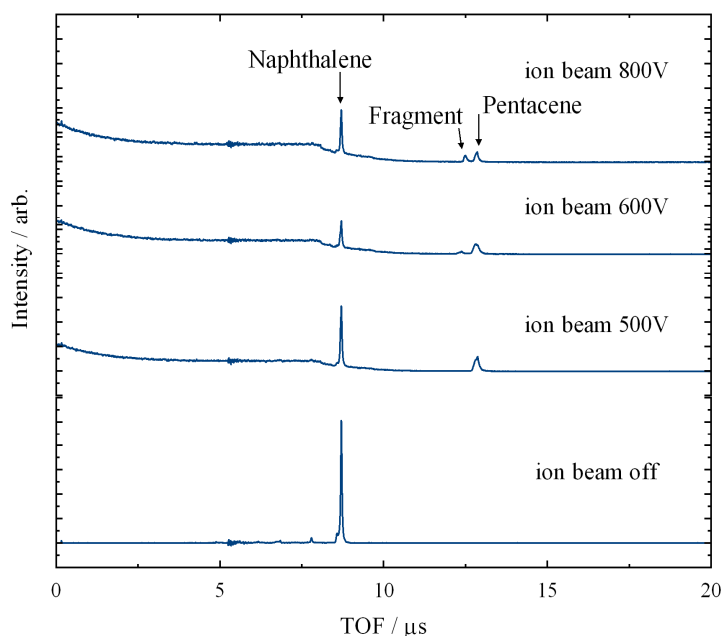


図4 Ar イオンビーム照射、266nm 二光子イオン化により観測したペンタセンのレーザーイオン化 TOF 質量スペクトル