

(2) 価電子帯XPS、XANESおよび第一原理計算による 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentaceneの加熱劣化解析

菊間淳、室麻衣子、夏目穰

旭化成株式会社

1. はじめに

価電子帯の電子は、化学結合に直接関与するため、価電子帯領域のバンド構造は、本質的に化学状態の情報を多く含むと考えられる。しかしながら、価電子帯XPSスペクトルは形状が複雑で解釈が難しいため、化学結合状態の解析手法として用いられることは少ない。本研究では、価電子帯XPSスペクトルとXANESスペクトルを第一原理計算によりシミュレーションすることにより、化学構造変化に伴う実測スペクトルの変化を解釈する検討を行った。

6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene (以下、TIPS-pen: 図1) は、プリンタブルエレクトロニクスへの応用が注目される有機半導体の一種であり、簡便な印刷手法で電子回路を作製可能な材料として期待されている。

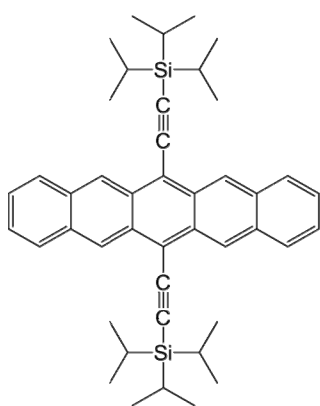


図1 TIPS-pen の化学構造

一方、光や酸素、水分等により劣化しやすいという課題があり、劣化メカニズムを解明することは新規材料の開発において重要である。TIPS-pen は加熱により、125°C付近で結晶相転移が、265°C付近で不可逆な化学構造変化が起きることが報告されている [1]。今回、モデル的に加熱劣化 (N₂雰囲気または空气中、150°Cおよび 300°C) させた TIPS-pen について、価電子帯 XPS および XANES スペクトルの測定を行い、スペクトルの変化から、第一原理計算に基づく解釈により、化学構造変化の推定を行った。

2. 実験および計算

未劣化試料は、市販の TIPS-pen (Sigma-Aldrich 社製、純度>99%、粉末状) をクロロベンゼンに溶解し、Si 基板上にスピコート膜を作製したものをを用いた。加熱劣化品は、上記の TIPS-pen 粉末を N₂ 雰囲気下もしくは空気雰囲気下で 150°C および 300°C まで加熱して作製した。150°C 加熱試料は粉末状態を維持していたため、クロロベンゼンに溶解し、Au 蒸着した Si 基板上にスピコートした。300°C 加熱試料は融解して膜状になったため、そのまま試料とした。

価電子帯 XPS および C-K 殻吸収端の XANES スペクトルの測定は、SAGA-LS の BL12 にて行った。価電子帯 XPS スペクトルの測定は入射 X 線エネルギー 70eV および 150eV にて行い、XANES スペクトルの測定は、全電子収量法 (試料電流測定) にて行った。また、同じ試料のラボ装置での XPS 測定 (単色化 Al K α 線) も併せて行った。

エネルギーバンド計算は、平面波擬ポテンシャル法に基づく第一原理計算ソフト、CASTEP (Accelrys 社) を用いた。構造最適化した TIPS-pen の結晶構造から得られたバンド構造をもとに状態密度 (DOS) を計算し、各元素軌道に対応する光イオン化断面積を乗じることで各入射エネルギーにおける XPS スペクトルを得た。XANES スペクトルのシミュレーションにおいては、分子中の各 C 原子についてそれぞれ内殻空孔を導入して計算したエネルギーバンド構造をもとにスペクトルを求め、各 C 原子のスペクトルを足し合わせることで全体のスペクトルとした。

3. 結果と考察

3-1 未劣化品の価電子帯 XPS スペクトル

まず、第一原理計算による XPS 価電子帯スペクトルのシミュレーションの妥当性を検証するため、未劣

化品の TIPS-pen について実測と計算の比較を行った。

図 2 に価電子帯 XPS スペクトルの入射 X 線エネルギー依存性を示す。図中、スペクトルの傍に記した数値は入射 X 線のエネルギーであり、赤線は実測スペクトル、青線は、そのエネルギーでの光イオン化断面積を考慮した計算スペクトルである。また、図 2(d)には、イオン化断面積を考慮する前の状態密度を示した。

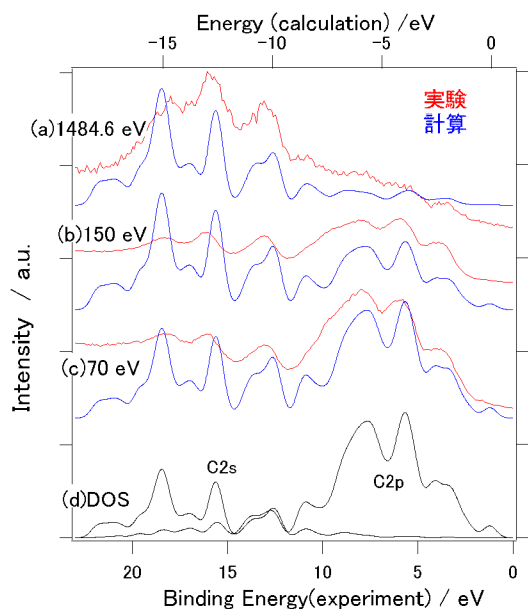


図2 未劣化TIPS-pen の価電子帯XPS スペクトル(実測と計算の比較)

実測スペクトルは、少なくとも 6 つのピークを持つ複雑な形状をしているが、計算スペクトルは、これらの特徴をよく再現しており、また、入射エネルギーの低下に伴って、C 2p 軌道に基づく DOS の寄与が大きくなるという傾向もよく表れている。すなわち、計算により実測スペクトルの変化を解釈することが可能と考え、次項において、劣化品の解析を行った。

3-2 加熱劣化機構の解明

(1) XPS スペクトル

まず、ラボ XPS 装置を用いて、各試料の表面組成を測定した(表 1)。その結果、加熱劣化試料では O 濃度が高く、酸化が起きていることがわかった。一方、内殻スペクトル形状からは、C=O や C(=O)-O が存在する可能性は低く(データ省略)、OH 基の存在が示唆された。

表1 加熱劣化TIPS-penの表面組成 (atomic%)

Sample(加熱条件)	[C]	[O]	[Si]
300°C、空气中	87	7.4	5.8
300°C、N ₂ 雰囲気	92	3.1	5.4
150°C、空气中	92	3.3	4.4
150°C、N ₂ 雰囲気	92	3.2	4.3
化学量論値	96	-	4.0

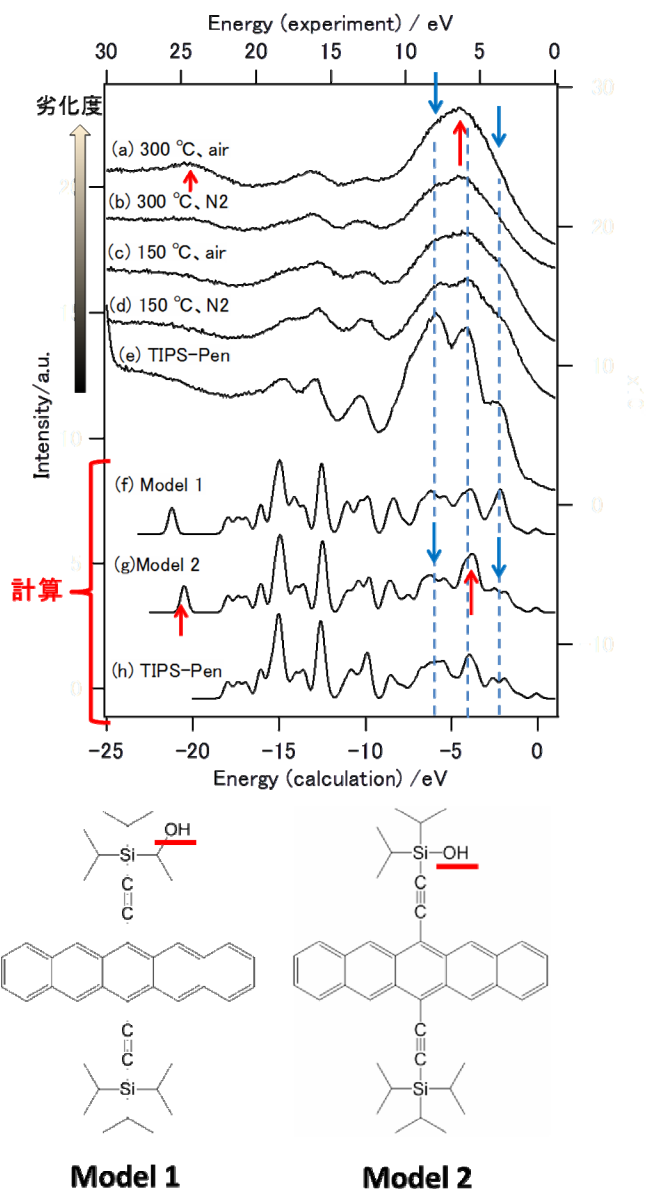


図3 加熱劣化 TIPS-pen の価電子帯XPS スペクトル:

(a) 300°C、空气中、(b) 300°C、N₂雰囲気、(c) 150°C、空气中、(d) 150°C、N₂雰囲気、(e) 未劣化 およびモデル構造に基づく計算スペクトル (f)モデル1、(g)モデル2、(h)未劣化

次に、70eVの放射光を用いて価電子帯 XPS スペクトルを測定した。その結果を図 3 (a~e) に示す。加

熱劣化が進むと、4eV、8eVのピークが減少し、代わって、25eV (O 2s)、6eVのピークが増大することがわかる。この変化を解釈するため、OH基が付加した2種類のモデル構造についてシミュレーションを行った(図3(f, g))。に示す。6eVのピークが顕在化するという現象は、モデル2の構造を仮定した場合に再現されていることから、加熱劣化においてはイソプロピル基が脱離してOH基が付加しているものと考えられた。

(2) XANES スペクトル

図4に加熱劣化TIPS-penのXANESスペクトルを示す。最も劣化の激しい300°C空気中加熱品(a)と未劣化品(e)と比較すると、イソプロピル基の脱離に伴う288eVピークの減少がみられる。

一方、285eVピークの増大、286eVピークの減少がみられ、これらは前項で述べたイソプロピル基へのOH基の付加では説明ができないことから、別の反応が起こっているものと考えられた。TIPS-penと類似した化学構造を持つ acenedithiophenes では加熱により $C\equiv C$ とペンタセン骨格で分子間 Diels-Alder 反応 (二量体化) が起こることが報告されている[2]。TIPS-pen において Diels-Alder 反応が起きた場合、その分子構造は図5のようになる。ペンタセン骨格の変化により、青枠の部分に代わって、赤枠の部分が新たに生じる。これらの寄与をシミュレーションで求めた(図4(f, g))。その結果、285eV、286eVの強度変化を説明できることがわかった。よって、TIPS-pen においても加熱によって Diels-Alder 反応が起こっているものが推定された。

4. まとめ

価電子帯 XPS と XANES 測定と第一原理計算によるスペクトルシミュレーションを組み合わせることにより、TIPS-pen の加熱劣化時に生じる反応を推定した。本手法は、内殻 XPS や IR など、従来の手法と組み合わせることで化学状態の変化を考察することはもちろん、従来の手法では得られない表面の詳細情報を得られることが期待される。また、電子構造を直接シミュレーション

レーションできることから、電気特性に関する考察も行える可能性がある。

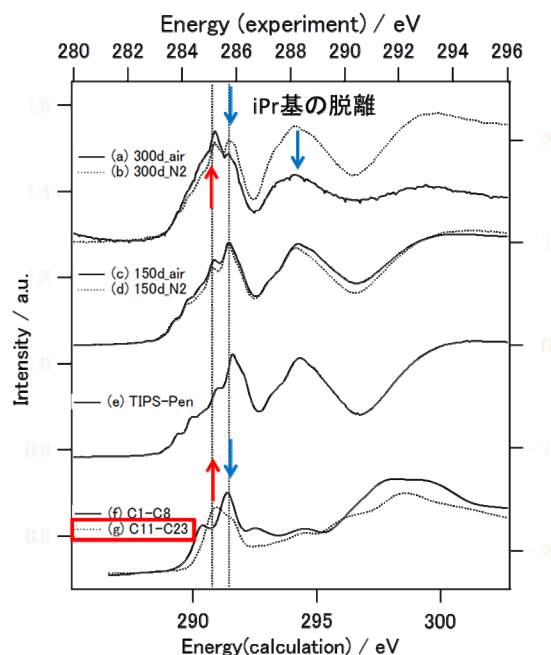


図4 加熱劣化(a~d)、未劣化(e) TIPS-pen のXANESスペクトル および 二量体化によるスペクトル変化のシミュレーション(f, g: 図5参照)

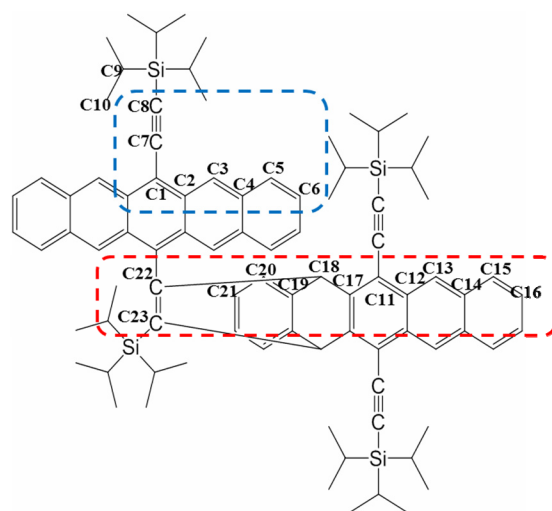


図5 二量体化(Diels-Alder反応)後の分子構造

参考文献

- [1] J. Chen, J. Anthony, D. C. Martin, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16397 (2006).
- [2] M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.*, **6**, 3325 (2004).