

## 界面の振動分光学

## Vibrational Spectroscopic Study of Surface Chemistry

京都大学 化学研究所 分子環境解析化学研究領域 長谷川 健

## 研究成果概要

次世代の有機薄膜トランジスタ(OTFT)材料として注目を集めている Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f] Thieno[3,2-b]Thiophene (DNNT; Fig. 1)は、溶媒への溶解性が低いことから蒸着法を用いて製膜が行われる[1]。しかし、工業的には安価で大面積に製膜できる湿式法が望まれている。これを実現するためには、DNNT の可溶性前駆体化合物を湿式法で製膜した後、加熱によって DNNT 薄膜を得る前駆体法が有用である[2]。DNNT の前駆体化合物として DNNT-*N*-Phenylmaleimide Monoadduct (DNNT-PMI) が利用できる。これには、endo 型と exo 型の2種類の立体異性体が存在し(Fig. 1)、これら前駆体化合物の粉末は加熱することでDNNTへと転化する[2]。一方で、これらの前駆体化合物の立体異性の違いが薄膜中の構造転化反応に及ぼす影響はわかっていない[3]。

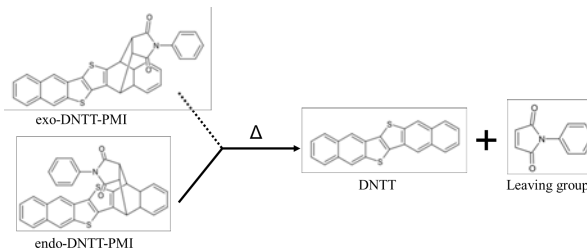


Fig. 1 The thermal conversion reaction from DNNT-PMI to DNNT

本研究では、DNNT-PMI 薄膜の構造転化機構を、赤外 p 偏光多角入射分解分光(pMAIRS)法と微小角入射 X 線回折法(GIXD)を組み合わせた構造解析により明らかにした。量子化学計算により各異性体および DNNT の赤外バンドの帰属を検討し、“薄膜”中ではendo型は熱処理することでDNNTへの転化反応が進行する一方で、exo型は転化しないことがわかった[4]。いずれの前駆体も熱処理前では非晶質の薄膜を形成していたが、exo型のみ熱処理により結晶化が起こることがわかり、この結晶化の駆動力は分子間の水素結合であることを赤外スペクトルの解析により突き止めた[4]。exo型はDNNTへの転化点よりも低い温度で結晶化でき、一度結晶化するとDNNTへの転化反応が阻害される。exo型の“粉末試料”は加熱によりDNNTへと転化することを考慮すると、前駆体の分子が基板上で結晶化に加えて高度に配向化するという、薄膜特有の性質と相関があると考えられる。

## 参考文献

[1] T. Yamamoto, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2224 (2007)., [2] Y. Kimura, et al. *Adv. Mater.* **27**, 727 (2015)., [3] A. Hamaguchi, et al. *Adv. Mater.* **27**, 6606 (2015).

## 発表論文(謝辞なし)

[4] N. Shioya, M. Fujii, T. Shimoaka, K. Eda and T. Hasegawa, *Sci. Rep.* **12**, 4448 (2022).