

## 有機化合物を対象とした物質プロセッシング

西尾 悟\*・松崎 章好\*,\*\*

### Material Processing of Organic Molecules by Laser Ablation

Satoru NISHIO\* and Akiyoshi MATSUZAKI\*,\*\*

Fundamental and applied chemistry in material processing of organic molecules by laser ablation is introduced. In part I of this paper, the spectroscopic study on the reaction of laser ablated Cu with  $\text{CF}_4$  to form CuF in various excited states is described, and in part II, preparation of organic functional thin films by excimer laser ablation is done. In part I, the reaction is of great interest in view of the application to laser CVD, especially, in view of catalytic science for material processing. The reaction dynamics is discussed by the analysis of the translational, rotational, vibrational temperatures and the electronic energy of species. In part II, organic thin films with various structures and electric properties are prepared by excimer laser ablation under minute control of ablation conditions. In particular, the film of polyperinaphthalene, one of low dimensional conducting polymers, is successfully obtained by excimer laser ablation of a perylene related compound.

**Key words:** CuF, chemiluminescence, excimer laser ablation, organic functional thin films, polyperinaphthalene

近年、形成・加工困難な高分子<sup>1)</sup>、生体材料<sup>2)</sup>、あるいは有機分子<sup>3)</sup>のアブレーションによる薄膜化に関する研究がなされ、レーザーアブレーションの有機薄膜作製への応用に対する関心が高まりつつある。このような状況の中で、筆者らは反応制御がすぐれた紫外光を放射するエキシマレーザーを用いたアブレーション (ELA) 法に着目し、波長、出力あるいは基板温度といった条件を選択することにより構造制御された有機薄膜を構築することを目的とした研究を行っている。ここでは、これまで筆者らによりなされたポリアクリロニトリル (PAN)<sup>4)</sup>、フェノール・ホルムアルデヒド (PF) 樹脂の熱処理により得られるポリアセン系有機半導体 (PAS)<sup>5)</sup> および二無水ペリレンテトラカルボン酸 (PTCDA)<sup>6,7)</sup> とよばれる縮合芳香族化合物の ELA 法による新規有機薄膜作製について紹介し、ELA 法の有機薄膜作製法としての可能性について言及したい。

さらに、筆者らはこのような材料科学関連の基礎研究と

して、レーザーアブレーションを利用した金属と気相分子との反応に触媒現象の科学の観点から興味をもっている。また、スピン化学の観点からは、この反応では、さまざまな二重項状態の Cu が一重項基底状態の  $\text{CF}_4$  と反応し、一重項と三重項の励起状態中の CuF を形成する。したがって、金属原子および反応分子のスピンが反応でどのように交換されるか研究することに大変興味がある。過去に、CuF 化学発光は、マイクロ波放電や速い反応フローの中で、また、高温オープンから放出された Cu と  $\text{F}_2$  との反応で観察された。本研究のように、レーザーアブレーションを利用した CuF 化学発光は、まだ報告されていない。この方法は高温オープンを使用しないことや、レーザー CVD 技術との関連からも大いに興味がある。本研究では、この反応に関する基礎的な研究を行い、反応動力学、分光学的パラメーターおよび電子状態の帰属についての重要な情報を得た。

\*三重大学工学部分子素材工学科 (〒514-0008 津市上浜町 1515)

\*\*E-mail: matuzaki@chem.mie-u.ac.jp

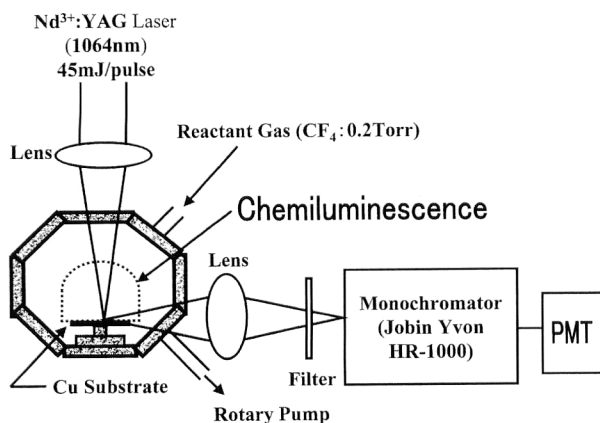


図1 本研究の実験のシステムの概要。

本稿では、まず、レーザーアブレーションを利用した金属と気相分子との反応を、次に、高分子・有機分子のレーザーアブレーションによる機能性有機薄膜材料創製について紹介する。

## 1. レーザーアブレーションを利用した金属と気相分子との反応

### 1.1 実験のシステム

実験のシステムは図1に概略的に示す。Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの基本波(波長1.065 μm, 出力45 mJ/パルス, 繰り返し10 Hz)を、レンズで、反応容器に設置されたCu基板に集光した。基板は均質なアブレーションを得るためモーターで回転させた。反応容器では、反応物質CF<sub>4</sub>ガスを、0.2 Torrの圧力を保ちながらゆっくり流した。反応容器のCuFおよびCuの発光をレンズ(このレンズは飛行時間型の実験のためCu基板の表面への垂直な方向と平行な方向へ可動である)の使用で分光器( $f=1000$  mm, 2000本/mmのホログラフィー回折格子)へ導入した。分光器の出力は、光電子増倍管で検出された。光電子増倍管からの信号は、スペクトルの測定のためにはボックスカー積分器を使用し、飛行時間型の実験のためにはマルチチャンネルスケーラーを使用して検出した。イオンや電子のような荷電粒子がこの反応に影響しないことを確認するために、電場中の反応システムで実験を行った。この実験では、2枚の銅プレート(おのおの50 mm×18 mm)が、反応空間で35 mmの間隔で設置され、0~500 Vの電圧がプレート間に供給された。

### 1.2 結果および議論

#### 1.2.1 化学発光スペクトルおよび電子状態

発光スペクトルを図2に示す。スペクトルで、鋭いバンドの発光はCuによる。特に510.5537および515.3231 nmのバンドは、 $4^2D_{5/2}-4^2P_{3/2}$ および $4^2D_{3/2}-4^2P_{1/2}$ 遷移にそれ

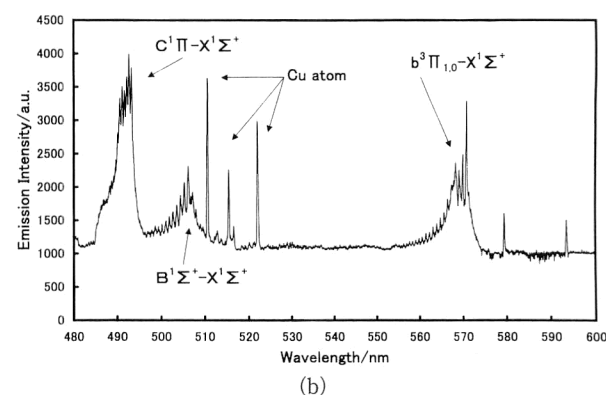
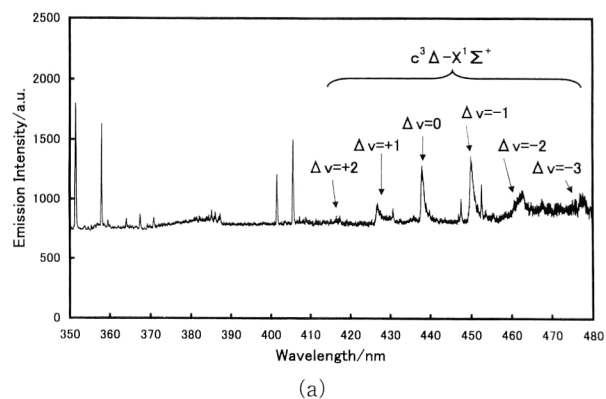


図2 Cu+CF<sub>4</sub>反応システムでの発光スペクトル。

ぞれ帰属される。Cuの発光のこれらの鋭いバンドに加えて、CuFの化学発光に帰属されたバンドが観察されている。570 nmのバンドはCuFの $b^3\Pi-X^1\Sigma^+$ のシーケンス( $\Delta v=0$ )に、505 nmのバンドはCuFの $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ のシーケンス( $\Delta v=0$ )に、490 nmのバンドはCuFの $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ のシーケンス( $\Delta v=0$ )に帰属された。また、478 nmのバンドは $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  ( $\Delta v=-3$ )の遷移に帰属された。そして、c状態に関して、463 nmのものは $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  ( $\Delta v=-2$ )に、451 nmのものは $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  ( $\Delta v=-1$ )に、438 nmのものは $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  ( $\Delta v=0$ )に、426 nmのものは $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  ( $\Delta v=+1$ )に帰属された。これらの帰属のために、6-311+G(2d,p)の基底関数を使用したGaussian 98 M (2001)のCIS法の計算によってCuFの電子状態を研究した。その結果を表1に示す。

#### 1.2.2 CuF化学発光スペクトルの振動構造

##### (1) $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ および $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ バンド

CuFの $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ および $C^1\Pi-X^1\Sigma^+$ のシーケンス( $\Delta v=0$ )の振動構造から、Schwenzらによって得られたフランク・コンドン因子を用いて、振動分布図を求めたところ、B状態ではボルツマン分布が確認された。これから、振動温度は2541 Kと得られた。一方、C状態の分布は、 $v=0$ を除き、 $v=1\sim 10$ でボルツマン分布が得られ、振動温度

表1 CuFの低エネルギー領域の励起電子状態.

発光帯	遷移	$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$	$f_{\text{calc}}$	$\lambda_{\text{ref}}/\text{nm}$	$I_{\text{ref}}$	$\lambda_{\text{calc}} - \lambda_{\text{ref}}/\text{nm}$
D	${}^1\Delta^{-1}\Sigma^+$	386.5	0.0000	(395)	0.004	-8.5
c	${}^3\Delta^{-1}\Sigma^+$	432.9	0.0000	438.6	12	-5.7
C	${}^1\Pi^{-1}\Sigma^+$	429.0	0.0115	493.4	160	-64.4
B	${}^1\Sigma^{+,-1}\Sigma^+$	504.5	0.0001	506.7	30	-2.2
b	${}^3\Pi^{-1}\Sigma^+$	495.8	0.0000	567.8	3	-72.0
a	${}^3\Sigma^{+,-1}\Sigma^+$	685.0	0.0000	685	0.4	規格化*

$\lambda_{\text{calc}}$  および  $f_{\text{calc}}$  は本研究で求めたそれぞれの発光帯のピーク位置および発光強度 (frequency factor) を表す.  $\lambda_{\text{ref}}$  および  $I_{\text{ref}}$  は過去の報告例である, それぞれの発光帯のピーク位置および発光強度を表す.

\*スケール因子=1.504 を, 第一励起状態 a において  $\lambda_{\text{calc}}$  が  $\lambda_{\text{ref}}$  と等しくなるように定めることにより, 規格化した.

は 5024 K と得られた.

#### (2) $b^3\Pi-X^1\Sigma^+$ バンド

$b^3\Pi_0-X^1\Sigma^+$  および  $b^3\Pi_1-X^1\Sigma^+$  バンドのシーケンス ( $\Delta v=0$ ) の振動構造から, Schwenz らによって得られたフランク・コンドン因子を用いて,  $b^3\Pi_1$  状態の振動分布が求まる. 分布は  $v=0$  と 3 で最大で,  $v=0\sim 3$  でボルツマン分布ではない. しかし,  $v=4\sim 11$  でボルツマン分布となり, これによって振動温度は 2937 K と得られる.  $b^3\Pi_0-X^1\Sigma^+$  バンドのシーケンス ( $\Delta v=0$ ) の強度は非常に弱いので, 分光学的パラメーターはまだ得られなかった. 本研究では,  $b^3\Pi_0-X^1\Sigma^+$  バンドのシーケンス ( $\Delta v=0$ ) の振動構造のバンド位置のプロットから  $T_e=17522.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e=651.34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e=3.620 \text{ cm}^{-1}$  と求めた. これらのパラメーターは  $b^3\Pi_1$  状態のものに一致しない,  $T_e=17543.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e=647.63 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e=3.458 \text{ cm}^{-1}$ . これらの状態の  $T_e$  の差はゼロ磁場分裂とよばれ (それはスピン軌道相互作用による),  $20.8 \text{ cm}^{-1}$  と等しい. また, 振動定数は, これらの状態が同じ電子状態に属しているにもかかわらず, 異なることを示す. この違いもスピン軌道相互作用による.

#### (3) $c^3\Delta-X^1\Sigma^+$ ( $\Delta v=-3, -2, -1, 0, +1$ ) バンド

$c^3\Delta-X^1\Sigma^+$  バンドの  $\Delta v=-1, 0$  および  $+1$  のシーケンスの解析から c 状態の  $T_e=22841.5 \text{ cm}^{-1}$  および  $\nu_{01}=594.2 \text{ cm}^{-1}$  および X の基底状態中の  $\omega_e=622.2 \text{ cm}^{-1}$  を得た. これから c 状態の力の定数を得た. さらにこれから, 結合距離  $r_{\text{CuF}}=18.25 \text{ nm}$  を得た. それは基底状態 (つまり 17.43 nm) の結合距離よりむしろ長く, より弱い結合であることがわかる. こうして, 調和振動の波動関数からフランク・コンドン因子を得た. c 状態の回転定数は原子間隔  $r_{\text{CuF}}=0.1825 \text{ nm}$  の使用により  $0.3482 \text{ cm}^{-1}$  を得た.  $v=0, 1$  および 2 の振動分布は,  $\Delta v=0$  のボルツマン分布解析によって 1:0.22:0.05 であるとわかり, c 状態の振動温度を 558 K と得た.

#### (4) B, C, b および c 状態の振動温度の比較

このように, B, C, b および c 状態の振動温度を得た.

一重項状態に関しては, 上部の一重項励起状態の振動温度は, より下部の低い一重項励起状態の温度より高い. また, 上部の一重項励起状態の振動分布は少しボルツマン分布からずれている. しかし, 下部の一重項励起状態中の分布はボルツマン分布に適合している. 他方, 下部の三重項励起状態では, 振動温度が, 2 つの一重項励起状態の温度の間にある. また,  $v=0\sim 3$  の振動準位の分布はボルツマン分布から著しくずれている. しかしながら, 上部の三重項励起状態中の振動温度は, 非常に低く, 室温に近く, c 振動分布はボルツマン分布で表現される.

#### 1.2.3 B, C, b および c 状態の回転温度の比較

各発光シーケンスバンドの回転プロファイルの解析から B, C, b および c 状態の中の回転温度を得た. 一重項状態に関しては, 上部の一重項励起状態の回転温度が, 下部の一重項励起状態の温度より低い. また, 一重項励起状態の回転分布はボルツマン分布であることが確認された. 他方, 下部の三重項励起状態は, 回転温度が, これらの 2 つの一重項励起状態の温度に近く, また, 分布はボルツマン分布である. しかしながら, 上部の三重項励起状態の回転温度は, ほぼ室温であり非常に低いことがわかった. この状態の回転分布はボルツマン分布で表現される. したがって, c 状態の CuF が  $\text{CF}_4$  と Cu との反応によって形成される場合, 回転エネルギーおよび振動エネルギーのような内部エネルギーが励起されないことがわかった. 一方, 内部エネルギーは, B, C および b 状態により多く供給される. これらの内部温度は 5000 K まで増加する. また, C および c 状態で, 振動温度は回転温度より高い. この事実, 振動温度の緩和過程がこれらの状態の回転温度のものより遅いことを示す. B および b 状態の回転温度の多重成分は,  $\text{CF}_4$  と Cu との化学反応から直接, およびそれらの上部の状態からの緩和過程によってこれらの状態が形成されることを示す. B, C, b および c 状態の振動温度および回転温度を, それらのバンド位置のエネルギーに対してプロットすると, これらの温度は励起エネルギーとともに減少する. これは, これらの状態が,  $\text{CF}_4$  と Cu との化学反応によって形

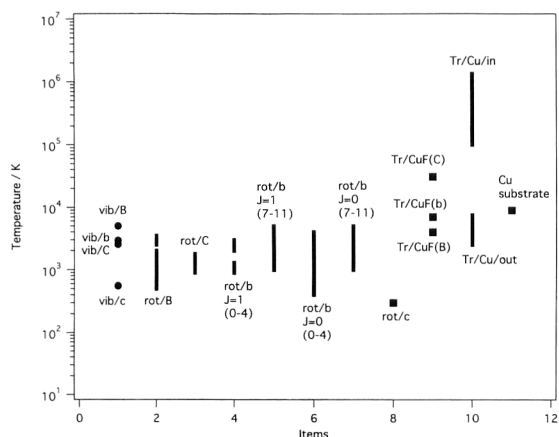


図3 本研究で得られたさまざまな温度。Item 1 の vib/b, vib/B, vib/C, vib/c : b, B, C, c 状態の振動温度。Item 2, 3 の rot/B, rot/C : それぞれ B および C 状態の回転温度。Item 4 の rot/b  $J=1(0-4)$  : b 状態の振動準位 0~4 の  $J=1$  成分の回転温度。Item 5 の rot/b  $J=1(7-11)$  : b 状態の振動準位 7~11 の  $J=1$  成分の回転温度。Item 6 の rot/b  $J=0(0-4)$  : b 状態の振動準位 0~4 の  $J=0$  成分の回転温度。Item 7 の rot/b  $J=0(7-11)$  : b 状態の振動準位 7~11 の  $J=0$  成分の回転温度。Item 8 の rot/c : c 状態 ( $v=0$ ) の回転温度。Item 9 の Tr/CuF (B), (C), (b) : それぞれ B, C, b 状態の CuF の並進温度。Item 10 の Tr/Cu/in, out : それぞれ内部シェルおよび外部シェル中の Cu の並進温度。Item 11 中の Cu substrate : Cu 基板のアブレーション・サイトからの黒体放射の温度。

成される場合、回転エネルギーおよび振動エネルギーが上部の状態により分配されないことを示す。さらに、回転温度が下部の状態により広く分配されることがわかる。それは次のことを示す。下部の状態の CuF は、上部の状態からの緩和および Cu と  $\text{CF}_4$  との化学反応から直接形成される。

#### 1.2.4 並進温度

並進温度の測定については、飛行時間型の実験を行った。実験では、Cu 基板からのさまざまな距離で発光の時間プロフィールを測定した。飛行時間型の実験は、2つの成分の存在を示す。ピーク I とよばれるものは、基板からの距離が増加してもピーク位置が遅れない。一方のピーク II は遅れていく。次のセクションで議論されるように、ピーク I は Cu 基板のアブレーション・サイトからの黒体放射であるとわかる。ピーク II は Cu 基板からの Cu の放出による。この遅れを、Cu 基板からの距離に対してプロットすると、2層構造が形成されることがわかる。0~4.3 mm までの内部のシェルでは、Cu 基板から、Cu が移動している間、Cu 原子は  $1.11 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$  の速度で非常に急速に移動し、外部のシェル中では、 $4.86 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$  の速度で、やや遅いことがわかった。さまざまな波長の飛行時間型実験から、波長の関数として Cu の並進温度地図を得る。この結果から、並進温度が内部のシェル中で  $100 \times 10^3 \sim 1340 \times 10^3 \text{ K}$

まで非常に広く分布することがわかった。外部のシェル中の Cu の並進温度は  $20 \times 10^3 \sim 75 \times 10^3 \text{ K}$  である。Cu 原子の分布密度が内部のシェルにおいて非常に高いので、Cu 原子の衝突が頻繁に起こり、それらの並進温度を外部シェル中の温度に下げる。さらに、飛行時間型実験の同様の解析により、CuF の並進温度は、C 状態の  $31 \times 10^3 \text{ K}$ , B 状態の  $4 \times 10^3 \text{ K}$ , および b 状態の  $7 \times 10^3 \text{ K}$  であるとわかる。それらは、外部のシェルの Cu の並進温度の 1/5 から 1/2 である。したがって、Cu 基板に非常に近い  $\text{CF}_4$  分子が非常に高温の Cu 原子と反応して CuF を形成することがわかる。

#### 1.2.5 黒体放射

前のセクションに記述されたように、Cu 基板からの距離の増加に対してピーク位置の遅れない放射が観察されている。この放射強度が最も強く観察されるタイミングで、発光スペクトルを測定すると、スペクトルでは、幅広いバンドの放射が CuF および Cu 化学発光と共に観察される。そして、このスペクトルは 9000 K の黒体放射スペクトルに一致する。この放射が、 $\text{CF}_4$  が存在しない状態でも観察されるので、この放射は反応物ガスに依存しない、したがって、Cu 基板のレーザーアブレーションサイトからであると結論できる。9000 K の温度は、アブレーションサイトのバルクな温度と考えている。

#### 1.2.6 レーザーアブレーションされた Cu と $\text{CF}_4$ との反応におけるエネルギー収支

本研究では、CuF の並進エネルギー、回転エネルギー、振動エネルギーおよび電子エネルギーを測定した。それらに加えて、Cu の並進エネルギーおよび Cu 基板のレーザーアブレーションのサイトのバルクな温度を求めた。電子エネルギー以外のこれらすべての温度を図 3 に示した。その結果、Cu の初期の並進温度が最も高く、 $100 \times 10^3$  から  $1340 \times 10^3 \text{ K}$  まで非常に広く分布し、次に、 $20 \times 10^3 \sim 75 \times 10^3 \text{ K}$  に冷却されることがわかる。Cu 基板のレーザーアブレーションサイトのバルクな温度は、9000 K で、CuF の並進温度は C 状態の  $31 \times 10^3 \text{ K}$ , B 状態の  $4 \times 10^3 \text{ K}$  および b 状態の  $7 \times 10^3 \text{ K}$  である。CuF の振動温度は並進温度より低く、b 状態の 2937 K, c 状態の 558 K, C 状態の 5024 K, B 状態の 2541 K である。回転温度は、c 状態で 300 K, B 状態で 900~1800 K, B 状態で 500~2000 K ならびに 2500~3500 K,  $b^3I_1$  状態で 2000~3000 K および 900~1300 K ( $v=0\sim 4$ ) ならびに 1000~5000 K ( $v=7\sim 11$ ),  $b^3I_0$  状態で 400~4000 K ( $v=0\sim 4$ ) および 1000~5000 K ( $v=7\sim 11$ ) である。B, C, b および c 状態の CuF 分子を形成するために、レーザーアブレーションにより生成された Cu 原子の並進エネルギーと電子エネルギーは、 $\text{CF}_4$  分子と

Cu 原子との反応に使用される。その反応は CuF 分子に並進エネルギー、振動エネルギーおよび回転エネルギーを分配し、並進温度は最も上昇する。回転と振動温度は CuF の電子状態の励起エネルギーとともに減少する。これらの中で、c 状態の回転と振動温度が室温に近いことが判明した。したがって、c 状態はこの化学反応で励起することができる、最も高い状態であると示唆される。ただし、実際、実験条件の小さな変化で D-X 遷移の CuF ルミネセンスを観察することができることを確認している。一方、c および C 状態の振動準位が個々の振動準位で単一の回転温度をもっている一方、B および b 状態では各準位で 2 つの温度をもっている。これは、これらの状態への分布が 2 つのプロセスによることを示す。それはおそらく、CF<sub>4</sub> と Cu との直接の化学反応および c と C 状態のような上部の状態からの緩和による生成と考えられる。

## 2. 高分子・有機分子のレーザーアブレーションによる機能性有機薄膜材料創製

### 2.1 PAN のアブレーションによる薄膜作製<sup>4)</sup>

PAN ターゲットに対して 308 (XeCl), 248 (KrF) および 193 nm (ArF) の波長を用いた ELA 法により、さまざまなフルエンスで対向基板上に薄膜を作製した。各波長で作製した薄膜、PAN (308), PAN (248) および PAN (193) の IR スペクトルを図 4 に示す。参考のため PAN ターゲット (PAN (Orig.)) のものも PAN (308) とともに示している。PAN (308) については、図 4(a) にみられるように、いずれのフルエンスについても PAN (Orig.) と同様、飽和 C-H 伸縮、C≡N 伸縮、および CH<sub>2</sub> 面内変角振動にそれぞれ帰属される 2900, 2200, および 1430 cm<sup>-1</sup> のピークが確認され、いずれも PAN の基本骨格を保持しつつ基板上に堆積していることがわかる。PAN (248) については図 4(b) より 2.1 J cm<sup>-2</sup> 以下のフルエンスでは 2900 および 1430 cm<sup>-1</sup> 付近のピークが存在することから、主鎖骨格は保持しているが 2200 cm<sup>-1</sup> のピークのブロード化、1600 cm<sup>-1</sup> のピーク強度の増大がみられ、環化反応など、C≡N 基の変形により CN 間あるいは CC 間で部分的に π 共役系が発達しているものと考えられる。一方、3.5 J cm<sup>-2</sup> で作製したものでは 2200 cm<sup>-1</sup> のピーク強度が減少し、1000~1700 cm<sup>-1</sup> の広い範囲にわたりピークがブロード化しており、窒素脱離により縮合芳香環が発達していると考えられる。PAN (193) については、図 4(c) よりフルエンス依存性はみられず、いずれの場合も、2200 cm<sup>-1</sup> のピークがほとんど消失し、1600 cm<sup>-1</sup> のピーク強度の増大がみられる。また、2900 cm<sup>-1</sup> 付近のピークはみられるものの

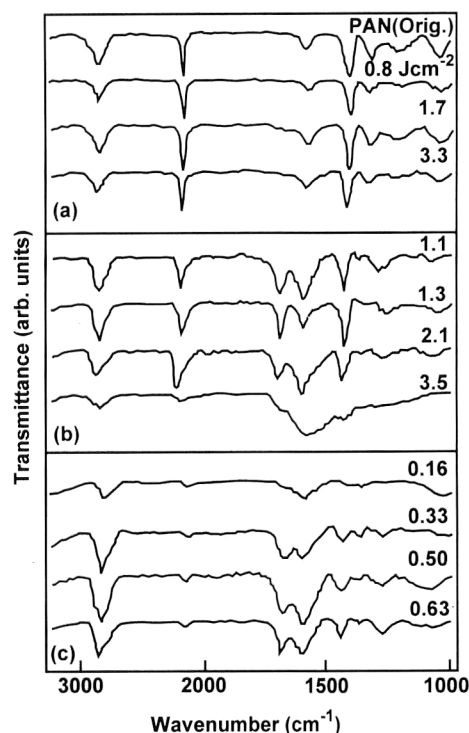


図4 さまざまなフルエンスで作製した (a) PAN(308), (b) PAN(248) および (c) PAN(193) の IR スペクトル。

1430 cm<sup>-1</sup> のピーク強度が 2900 cm<sup>-1</sup> のものに比べてかなり減少している。以上より PAN (193) では C≡N が脱離すると同時に主鎖骨格も変化し、部分的にポリアセチレン構造が形成されているものと思われる。

以上、波長、あるいはフルエンス選択のもとで PAN ターゲットをアブレーションさせることにより、PAN ターゲットと同じ組成のものから C≡N 基が選択的に解離したもてさまざまな構造を有する高分子薄膜を作製できた。この結果は、アブレーションによる構造制御された有機薄膜材料創製の可能性を示したものとして興味深い。

### 2.2 PF 樹脂の ELA による PAS 薄膜作製<sup>5)</sup>

フェノール・ホルムアルデヒド (PF) 樹脂の熱反応により得られるポリアセチン系有機半導体 (PAS) はその反応温度を制御することにより、あるいはまた、ヨウ素、リチウム等をドーピングすることにより、電気伝導度を自由に変化させることができる。このような特徴を生かして PAS はすでにリチウムイオン二次電池の電極材料として注目されている<sup>6)</sup>。しかしながら薄膜化が困難であることから電気・電子デバイス材料としての潜在機能を十分に引き出されていないのが現状である。そこで図 5 に示すように PF 樹脂、あるいは、さまざまな温度で熱反応させた PAS に対してレーザーアブレーション法により PAS 薄膜作製を試みた。PF 樹脂をターゲットとして波長 308 nm, フルエンス 2.0 J cm<sup>-2</sup> のレーザー光により 20°C の基板上に成膜し

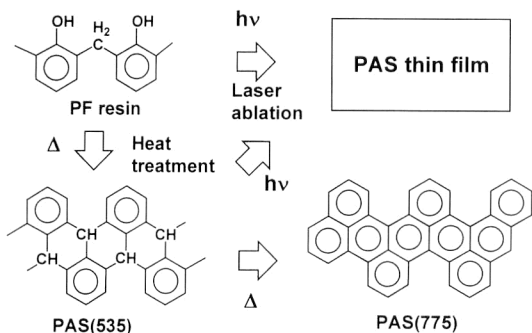


図5 PF樹脂およびPASターゲットのPELAによるPAS薄膜作製.

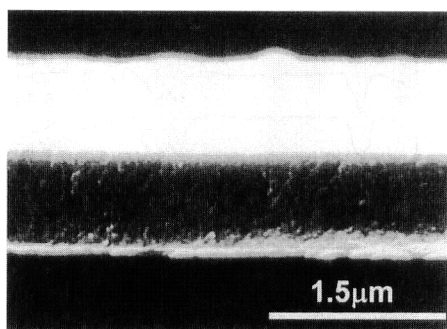


図6 ELAにより作製したPAS薄膜の断面SEM像.

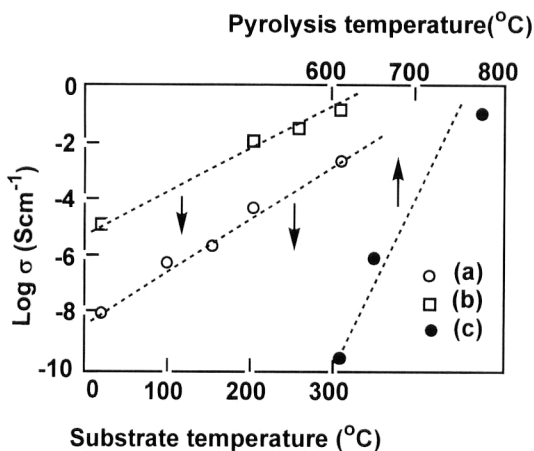


図7 (a) PF樹脂, (b) PAS(535)ターゲットのELAによりさまざまな基板温度で作製したPAS薄膜, および (c) さまざまな温度で熱処理したPASターゲットの室温での電導度.

た結果、茶褐色のきわめて緻密な薄膜を得た。図6に作製した薄膜の断面図を示す。FT-IRスペクトル測定等から、得られた薄膜は熱処理により脱水、脱水素反応を経てしだいに縮合芳香環を発達させていく従来のPASと異なり、ある程度の大きさの芳香環が $\text{CH}_2$ 基により架橋された構造を有するものと考えられる。次に室温における薄膜の電導度と膜作製時の基板温度との関係を調べた。図7に示すように作製時の基板温度が高いほど、高電導度を示し、 $535^{\circ}\text{C}$ で熱処理したPAS(535)をターゲットとして作製

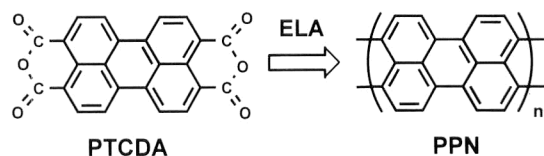


図8 PTCDAのELAによるPPN薄膜作製.

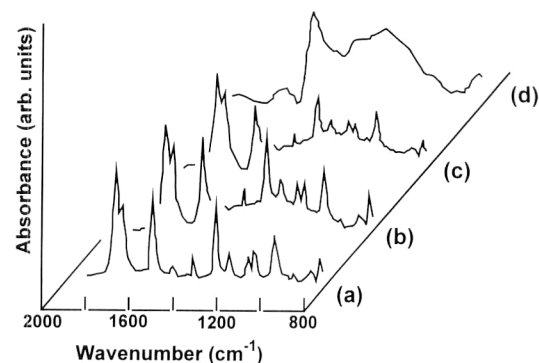


図9 波長308 nm, フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  で (a) 20, (b) 100, (c) 200, および (d)  $300^{\circ}\text{C}$ の基板上に作製した薄膜のFT-IRスペクトル.

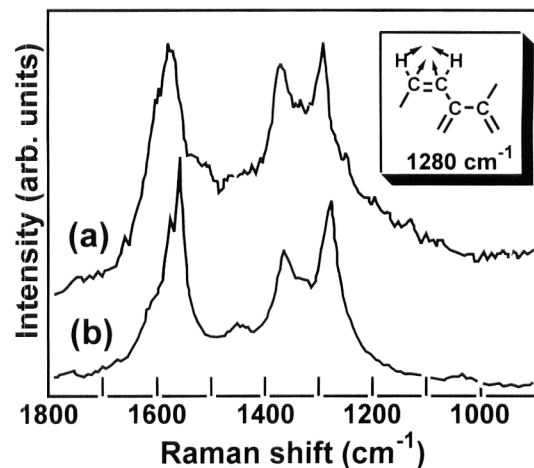


図10 PTCDAをターゲットとして, フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  で  $300^{\circ}\text{C}$ の基板上に作製した薄膜 (a) および気相重合法により得られたPPN (b) のラマンスペクトル.

した薄膜について、基板温度を  $300^{\circ}\text{C}$ とした場合の電導度は  $10^{-1} \text{ s cm}^{-1}$ に達した。この電導度は  $775^{\circ}\text{C}$ で熱処理したPAS(775)のものに相当する。

### 2.3 PTCDAのELAによる半導性有機薄膜作製<sup>6,7)</sup>

ポリペリナフタレン (PPN) とよばれる導電性高分子は、バンド理論から興味深い有機電子デバイス材料として脚光を浴びている<sup>9,10)</sup>。PPNは気相重合法により得られているが<sup>11)</sup>、この方法で作製したPPNは脆くデバイス材料には不向きであり、その薄膜作製法の確立が望まれている。そこで、図8に示したように3, 4, 9, 10ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) をターゲットとして、



波長, フルエンス, あるいは基板温度といったアブレーション条件を詳細にコントロールすることにより PPN 薄膜作製を試みた<sup>6,7)</sup>.

図 9 に波長 308 nm, フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  で 20, 100, 200, および  $300^\circ\text{C}$  の基板上に作製した薄膜の FT-IR スペクトルを示す. 基板温度  $200^\circ\text{C}$  以下で作製した薄膜のスペクトルは PTCDA 蒸着膜のものとはほぼ一致することから, 基本的に PTCDA 骨格構造を保持していると結論できる. 一方, 基板温度  $300^\circ\text{C}$  では, 全体的にブロードなスペクトルとなっているが, 側鎖基に起因する  $1750\sim 1780$  および  $1700 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークがかなり減少しており側鎖基の脱離が認められる.

PTCDA をターゲットとして, フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  で  $300^\circ\text{C}$  の基板上に作製した薄膜のラマンスペクトルを気相重合法により得られた PPN のもの<sup>11)</sup> とともに図 10 に示す. 気相重合法のものと同様, 1600, 1380 に加えて  $1280 \text{ cm}^{-2}$  にペリレン骨格の C-H 面内変角振動に特徴的な鋭いピークがみられ, PPN 構造が形成されていると考えられる. フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  で  $T_s=300^\circ\text{C}$  の基板上に作製した PPN 薄膜の SEM 像から, 薄膜は粒径  $100 \text{ nm}$  以下のナノ微粒子からなり, また電子線回折パターンはハローなものとなり全体的にはアモルファスであった<sup>7)</sup>.

フルエンス  $0.5 \text{ J cm}^{-2}$  でさまざまな基板温度で作製した薄膜の室温における電気伝導度を測定したところ, 基板温度  $200^\circ\text{C}$  以下では  $10^{-5}\sim 10^{-4} \text{ s cm}^{-1}$  程度であったのに対して,  $200^\circ\text{C}$  以上では急激な電導度上昇が認められ,  $300^\circ\text{C}$  において  $10^{-1} \text{ s cm}^{-1}$  のオーダーに達した.

高分子をはじめとする有機分子のアブレーションによる有機薄膜作製に関してこれまで研究例は少なく, その内容も, 形成加工困難な高分子に対して, いかにもその構造を保持しつつ薄膜化させるかに限られている. しかし, 今回示したように, 波長あるいは出力を適当に選択することにより, 構造をある程度任意に制御できる可能性があり, 新規機能性有機薄膜材料作製への応用等が考えられ, 本法のさらなる展開が期待できる.

さらに,  $\text{CF}_4$  とレーザーアブレーションされた Cu との反応から励起状態中の CuF を形成する過程を初めて研究した. イオンまたは電子のような荷電粒子が本実験の条件の下で形成されないことが確認された. CuF の化学発光の分光学的解析の結果, c, C, B, また b 状態の CuF 分子が反応によって形成され, またこれらの状態の CuF の並進温度, 回転温度および振動温度を求め, また, Cu の並進温度や Cu 基板のレーザーアブレーションサイトのバルクな温

度を求めた. その結果, c 状態が現在の反応で生成することができる最も高い電子状態であることがわかり, B および b 状態は化学反応および上部の状態からの緩和によって形成されることがわかった. レーザーアブレーションによって形成されたその Cu 原子は非常に高い並進温度をもっている. したがって, 電子励起状態の非常に高い並進温度をもつ Cu 原子は,  $\text{CF}_4$  と反応し, 励起状態の CuF 分子を形成している. b<sup>3</sup>I<sub>0</sub> 状態および c 状態の分光学的パラメータを求めた. さらに, CIS 法の解析で, 励起状態を確認した.

## 文 献

- 1) G. B. Blanchet, C. R. Fincher Jr., C. L. Jackson, S. I. Shah and K. H. Gardner: "Laser ablation and the production of polymer films," *Science*, **262** (1993) 719-721.
- 2) Y. Tsuboi, M. Goto and A. Itaya: "Pulsed laser deposition of silk protein: Effect of photosensitized-ablation on the secondary structure in thin deposited films," *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 7917-7923.
- 3) E. Ina, N. Matsumoto, E. Shikada and F. Kannari: "Laser ablation deposition of crystalline copper-phthalocyanine thin films," *Appl. Surf. Sci.*, **127-129** (1998) 574-578.
- 4) S. Nishio, T. Chiba, A. Matsuzaki and H. Sato: "Control of structures of deposited polymer films by ablation laser wavelength: Polyacrylonitrile at 308, 248 and 193 nm," *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 7198-7204.
- 5) S. Nishio, S. Kato, A. Matsuzaki, H. Sato, H. Kinoshita, S. Yata, K. Tanaka and T. Yamabe: "Preparation of polyacenic semiconductive thin films by excimer laser ablation," *Synth. Met.*, **83** (1996) 67-71.
- 6) S. Nishio, R. Mase, T. Oba, A. Matsuzaki and H. Sato: "Preparation of amorphous organic semiconductor thin films with polyperinaphthalene structure on temperature-controlled substrates by excimer laser ablation of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride," *Appl. Surf. Sci.*, **127-129** (1998) 589-594.
- 7) S. Nishio, H. Sato and T. Yamabe: "Control of structure and electric properties of amorphous organic semiconductive thin films prepared by excimer laser ablation," *Appl. Phys. A*, **69** (1999) S 711-S 714.
- 8) S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Endo, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka and T. Yamabe: "Structure and properties of deeply Li-doped polyacenic semiconductor materials beyond C<sub>6</sub>Li stage," *Synth. Met.*, **62** (1994) 153-158.
- 9) J. L. Bredas and R. H. Baughman: "Theoretical study of the electronic properties and crystal structure of poly(perinaphthalene): On the origin of high observed conductivities," *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 1316-1322.
- 10) K. Tanaka, S. Yamanaka, K. Ueda, S. Takeda and T. Yamabe: "Design of polymers with metallic properties: Substituted polyperylene and poly(p-phenylene)," *Synth. Met.*, **20** (1987) 333-345.
- 11) M. Murakami, S. Iijima and S. Yoshimura: "Morphology and structure of a one-dimensional graphite polymer, polyperi-naphthalene," *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 3856-3863.

(2002 年 4 月 1 日受理)