異なる熱処理温度で KBr 基板上に作成された
バナジルフタロシアニンナノ結晶の配向と形態*元谷 卓^{*1}・落合 鎮康^{*1}・澤 五郎^{*1}・内田 悦行^{*1}
大橋 朝夫^{*1}・小嶋 憲三^{*1}・水谷 照吉^{*1}Orientation and Morphology of Nano-crystal Fabricated
on KBr Substrate at Different Annealing TemperaturesSuguru MOTOTANI^{*1}, Shizuyasu OCHIAI^{*1}, Sawa GORO^{*1}, Yoshiyuki UCHIDA^{*1},
Asao OHASHI^{*1}, Kenzo KOJIMA^{*1} and Teruyoshi MIZUTANI^{*1}^{*1}Dept. of Electrical Eng., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota 470-0392, JAPAN

(Received November 9, 2006, Accepted February 10, 2007)

Highly ordered nano-crystals formed with vanadylphthalocyanine molecules deposited on KBr substrate by molecular beam epitaxy instrument have been found under certain preparatory conditions. Highly ordered nano-crystals have potential applications in nanotechnology such as nano-transistors and nano-optical switches. In this study, the mechanism and growing process of nano-crystals on KBr substrate were investigated by varying the thermal annealing temperature of the thin film formed by vanadylphthalocyanine (VOPc) molecules deposited on KBr substrate. In VOPc molecules deposited on KBr substrate and thermally annealed with 150°C, highly oriented and aligned nano-crystals were formed on KBr substrate. This indicates that when VOPc molecules thermally diffuse and VOPc grains merge on KBr substrate with treatment, highly oriented and aligned nano-crystals are formed on KBr substrate.

1. はじめに

無機材料にはない有機材料の持つ特徴を十分に活用した有機電子・光デバイスの開発が脚光を浴びている。さらに、大容量、小型、軽量を目指すナノ技術の進展が著しい。そのため、非線形光学・電気伝導特性を自由に制御できる有機ナノサイズ単結晶の作成とその素子化技術の確立が重要である¹⁾。

これまで、KBr(100)基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン(VOPc)分子がエピタキシャル成長することが知られ、その形態と配向、成長機構が検討されてきた。すなわち、VOPc分子が10層程度堆積する初期成長では、VOPc分子の分子平面(VO軸に垂直面)がKBr(100)面に平行でエピタキシャル成長することが知られている^{2,3)}。一方、KBr(100)基板上に堆積されたVOPc分子に熱処理を施し、VOPc分子の凝集を促進することにより、ナノ結晶が作成できることを見出した⁴⁾。

本研究では、有機ナノ電子・光デバイスの作成を目指し、良質なバナジルフタロシアニン(VOPc)ナノ結晶の作成条件とその成長機構について検討した。得られた結果から、臭化カリウム(KBr)基板上にVOPcナノ結晶(100×100 nm²程度)が得られることを見だし、その熱処理効果の詳細を明らかにし、その成長機構を考察した。有機ナノVOPc結晶がナノサイズ電界効果トランジスタ、IC、光論理素子、光スイッチング素子、光メモリ、光ICの作成に適用することが可能であることから、有機ナノテクノロジーの大きな進展が期待される。

2. 実験方法

分子線エピタキシ(MBE)装置(島津製作所製 SLC-29型)により、真空度10⁻⁷ Pa台で、VOPcをKBr(100)基板上に堆積させた。使用したVOPcは関東化学株式会社から購入した。購入したVOPcはそのままVOPc薄膜作成用とした。大気中でVOPcを0.1 g計量し、蒸着前に真空中で300°C、120 min. 予備加熱を施した。一方、KBr基板を蒸着前に大気中で10×10×0.5 mmにそれぞれ劈開後、直ちに、真空中300°C、60 min. 予備加熱を施した。基板温度150°C、VOPcの蒸発源温度を300°C、蒸着時間を15 min. とし、蒸着後、所定の温度で熱処理を施した。各試料の作成条件と膜厚をTable 1に示す。作成したVOPc薄膜の表面観察を原子間力顕微鏡(AFM)(OLYMPUS製 NV2000型)により行った。試料の形態評価を可視・紫外(Vis/UV)分光光度計(島津製作所製 UV-2450型)、試料の配向評価をXRD(島津製作所製 XD-D1)により行った。

Table 1 Preparatory conditions of VOPc thin films deposited on KBr substrate

Sample No.	1	2	3	4
Substrate	KBr (100)			
Vacuum (Pa)	10 ⁻⁷			
Evaporating Temp. (°C)	300			
Evaporating Time (min.)	15			
Preheating Temp. (°C)	300			
Annealing Time (min.)	360			
Annealing Temp. (°C)	50	100	150	200
Thickness (nm)	19	19	24	8

* 平成18年11月9日 第47回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 愛知工業大学電気学科 (〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草1247)

Fig. 1 Vis/UV spectra of Samples 1 to 4 prepared on KBr substrate

Fig. 2 XRD profiles of Samples 1 to 4 prepared on KBr substrate

3. 実験結果および検討

Fig. 1 に Sample 1～4 の吸収スペクトルを示す．KBr (100)面上に堆積された VOPc 膜の吸収スペクトルの Q バンド領域で，780 nm のピークのみがあらわれていることから Sample 1 は擬似エピタキシャル成長した膜であることを示している⁵⁾．

Sample 2～4 では780 nm 付近の吸収のピークと810 nm 付近に吸収ショルダーが見られる．このことはエピタキシャルと擬似エピタキシャルで堆積された膜であることを示唆する⁵⁾．

Fig. 2 に Sample 1～4 の XRD プロフィールを示す．各 Sample とともに回折ピークが27.0° (面間隔0.33 nm) に存在することから，VOPc 分子は KBr 基板に対し平行配向していることが示唆される．これは KBr 基板上に堆積された VOPc 分子が基板に平行配向し，エピタキシャルもしくは擬似エピタキシャル膜で堆積することを意味する．

有機分子線蒸着に基づく，基板上的島状結晶成長モデルが次のように，提案されている．蒸着源から飛来した蒸着分子が基板表面に一部吸着し，吸着分子の表面拡散に伴い次第に結晶核が形成され，結晶核の成長により，グレインが成長する．その後，グレイン間の吸収，合併により，島状結晶（ナノ結晶）が成長する．それに続き，島状結晶へのグレインの吸収，合併，飛来分子の拡散，吸着に基づき，大形結晶が成長する⁶⁾．これを基に，Fig. 3-6 の AFM 像を検討する．

Fig. 3 に Sample 1 の AFM 像を示す．Sample 1 では，蒸着時，熱処理時の基板温度が50℃と低く，十分な VOPc

Fig. 3 AFM image of Sample 1. Many clusters are observed on the surface of VOPc thin film. However, the cluster does not grow larger than the size of island crystal (nano-crystal) on KBr substrate.

Fig. 4 AFM image of Sample 2. Many island crystals are observed on KBr substrate.

分子の表面拡散が行われないため，多くのグレイン，或いは分子凝集体（クラスター）が確認される．

Fig. 4 に Sample 2 の AFM 像を示す．蒸着時，熱処理時の基板温度が100℃であるため，分子間の凝集，クラスターの合併が促進され，ナノ結晶が形成される．ファンデルワールスエネルギーが0.5～5 kcal/mol の範囲にあること，表面拡散の活性化エネルギーが脱離の活性化エネルギーの1/3であること⁷⁾を考慮すると，表面拡散エネルギーの活性化エネルギーが1.66 kcal/mol 以下になる．100℃のエネルギーが7.4 kcal/mol であることから，熱処理温度100℃で，VOPc 分子が KBr 基板上で，十分表面拡散可能であることを示唆する．これが上述のナノ結晶成長の根拠である．

また，KBr 基板表面に形成された VOPc ナノ結晶は，乱れはあるが配向性を持つことが分かる．このことから，エピタキシャル成長より擬似エピタキシャル成長が支配的なナノ結晶を形成することが分かる．これは，Vis/UV スペクトルの結果と一致する．

Fig. 5 に Sample 3 の AFM 像を示す．蒸着時，熱処理時の基板温度を150℃とすることで Sample 2 に比し，2 次元で結晶サイズが大形化し，均一な正方形の VOPc ナノ結晶が形成されることが分かる．これは，作成温度を150℃とする

Fig. 5 AFM image of Sample 3. The nano-crystal is larger than that of Sample 2

Fig. 6 AFM image of Sample 4. Nano-crystals are discretely observed on the KBr substrate.

ことで KBr 基板上の VOPc 分子，グレイン，クラスターが表面拡散，凝集，合併しながらナノ結晶が形成されることを示唆する。

Fig. 5 から，作成されたナノ結晶が Sample 2 より正方形に近いこと，Sample 2 に比し配向に優れていることが分かる。これは Sample 3 で形成されたナノ結晶が擬似エピタキシャルとエピタキシャル成長の混在結晶であり，エピタキシャル成長が支配的であることを示唆する。

Fig. 6 に Sample 4 の AFM 像を示す。蒸着時，熱処理時の基板温度を 200℃ と高温にすることによって，KBr 基板表面にナノ結晶が離散的に観察され，一軸配向を有することが分かる。これは速い拡散速度に伴うグレイン，クラスター，VOPc ナノ結晶の合併と VOPc 分子の脱離に関連することを示す。

また，KBr(100)面上で垂直方向にナノ結晶が成長することが観測される。基板温度 200℃ で作成されたナノ結晶が 150℃ に比し，離散的に存在することから，VOPc 分子と KBr 基板間の相互作用が弱まり，基板面で垂直方向にナノ結晶が成長することが考えられる。

4. ま と め

50℃ の熱処理温度で作成された薄膜は，十分な VOPc 分子の表面拡散が行われず，ナノ結晶が作成されない。また，基板表面でクラスター，グレインが観察される。

熱処理温度が 100℃ で作成された薄膜は，VOPc 分子の表面拡散により，ナノ結晶が形成される。

熱処理温度が 150℃ で作成された薄膜は，高密度で均一なナノ結晶が形成される。ナノ結晶は熱処理による緩和効果で，エピタキシャル成長が支配的な結晶に遷移する。

熱処理温度が 200℃ で作成された薄膜は，ナノ結晶が基板の垂直方向に成長する。また，離散的にナノ結晶が作成される。これは高い熱処理温度により，VOPc 分子の表面拡散速度の増大，脱離 VOPc 分子，VOPc 分子と KBr 基板間の弱い相互作用に起因することを示す。

以上のことから蒸着時基板温度と熱処理温度により，ナノ結晶が制御できることを示した。

謝 辞

本研究は，文部科学省私学助成学術フロンティア事業「21世紀を支えるための材料の開発一環境，エネルギー，情報に資する材料開発のための基礎研究」（平成14～18年度）の研究の一環として行われたものである。

〔文 献〕

- 1) T. Edura, H. Takahashi, M. Nakata, H. Onozato, J. Mizuno, K. Tsutsui, M. Haemori, K. Itaka, H. Koinuma and Y. Wada: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 4B (2006) pp. 3708-3711.
- 2) H. Hoshi and Y. Maruyama: J. Appl. Phys., 69 (1991) 3046.
- 3) T. Morioka, H. Tada and A. Koma: J. Appl. Phys., 73 (1993) 2207.
- 4) S. Mototani, S. Ochiai, S. Goro, Y. Uchida, A. Ohashi, K. Kojima and T. Mizutani: Growing Process of Vanadylphthalocyanine thin film deposited on Two Types of Substrate, J. Vac. Soc. Jpn, Vol. 49, No. 6, pp. 46-48 (2006).
- 5) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamata, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuta, S. L. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys. Vol., 33 (1994) L1555.
- 6) K. Yase: Ultra-thin Films Prepared by Organic Molecular Beam Deposition Techniques, Journal of the National Institute of Materials and Chemical Research, Vol. 2, No. 2, Chapter 2, p. 243 (1994).
- 7) 林 主税：真空技術，共立出版株式会社，(1985) 49.