銅フタロシアニン蒸着薄膜の熱的挙動

平原 洋和*, 中島 忠夫**, 白井 汪芳***

(昭和54年1月24日受理)

Thermal Behavior of Thin Copper-phthalocyanin Films

Okikazu HIRABARU

(Department of Applied Physics, Miyakonojo Technical College,
Miyakonojo-shi, Miyazaki)

Tadao NAKASHIMA

(Industrial Research Institute, Miyazaki, Miyazaki-shi, Miyazaki)

and Hirofusa SHIRAI

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda-shi, Nagano)

(Received January 24, 1979)

The structure of vacuum deposited copper phthalocyanine (Cu-Pc) films on glass substrate was examined in relation to those deposited on (100) KCl substrate, by varying substrate temperature (T_s), deposition rate, etc.

The crystal structure observed was of α -form with thread-like mosaic structure for $T_s \leq 170^\circ\text{C}$, irrespective of other deposition parameters. Occurrence of β -form took place for $T_s > 170^\circ\text{C}$. Cu-Pc film of α -form grows such that the molecular plane (001) of Cu-Pc is parallel to the substrate resulting in a columnar mosaic structure similar to that observed for KCl substrate.

Films of α -form sublimed before showing any change when heated in vacuum. On the other hand, the thread-like mosaic structure, when treated in air at temperatures higher than 190°C , grew in size, and the texture was divided into domains of the order of a few microns, within which the mosaic structure has a common director.

1. はじめに

金属フタロシアニンは生体内にあるポルフィリンとその構造が類似していることから、酸化還元触媒、電子伝達など生体内機能との比較研究の対象として注目されている。また、この分子は共役した大きな π 電子系であるために、半導体や光半導体としても興味ある材料である¹⁾。銅フタロシアニン (Cu-Pc) の結晶および分子構造はX線回折によって、すでに決定されている²⁾。Cu-Pc の結晶はその表面に分子の側面がでる場合と平面がでる場合があり、平面が出ればその薄い結晶をつくることによって分子の投影像が見られるはずである。植田らは高分解能の電子顕微鏡を用いて、KCl の(100)面を下

地結晶としその上に真空蒸着された Cu-Pc の分子構造を直接観察した。この場合 Cu-Pc 中の素原子が下地にほぼ垂直になるように配向成長している³⁾。本研究では下地が結晶面をもたない非晶質ガラス上でのCu-Pcの結晶の成長状態とこれにおよぼす熱処理効果を走査電子顕微鏡を中心に用いて観察した結果について報告する。

2. 実験方法

蒸着に用いた Cu-Pc は市販品 (半井化学薬品(株)製) を15倍量の98%硫酸に溶解し、その溶液を多量の蒸留水 (15°C) に注入析出させた。一昼夜放置した後、上澄みを捨て、濾過し、蒸留水、2%アンモニア水、蒸留水、メタノールの順でよく洗浄した。さらに約 50°C の温度で乾燥したのち、めのう乳鉢で粉碎した⁴⁾。基板に用いたスライドガラス (20×15 mm—X線用, 15×10 mm—膜

* 国立都城工業高等専門学校応用物理(宮崎県都城吉尾町)

** 宮崎県工業試験場(宮崎県宮崎市恒久)

*** 信州大学繊維学部(長野県上田市常田)

Fig. 1 Configuration of evaporation source and substrates.

厚用, 10×10 mm—SEM 用)は中性洗剤を用いてガーゼでよくこすり洗いし, 超音波洗浄器で約2分間洗浄しさらにイソプロピルアルコールの蒸気中で洗浄脱水した後, 瞬間乾燥させた。蒸発源のつぼは $10\text{ mm}\phi$ のジル

コニウムを用いた。蒸着時の配置を **Fig. 1** に示す。蒸着源からガラス基板までの距離は 7 cm であった。蒸着源の温度が $320^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で蒸着した。蒸着速度は蒸着源の温度が 400°C 以下では, 蒸着源の温度の増加に対して指数関数的に増加し, 420°C 以上では飽和した。蒸着源からの輻射熱による基板温度は, 蒸着源の温度が 350°C で 125°C , 400°C で 160°C , 450°C で 178°C とほぼ比例した。膜厚は日本光学(株)製の微分干渉顕微鏡R型を用いて, 繰返し干渉によって測定した。測定結果は $2000\text{ \AA} \sim 10000\text{ \AA}$ であった。X線回折は島津製作所製自記X線回折装置VD-1A型, また走査電子顕微鏡(以下SEM)は明石製作所製の走査電子顕微鏡MSM-4特型を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 膜の形成と構造

蒸着されたCu-Pc膜のSEMの観察写真を **Fig. 2, 3** に示す。写真は全て 60° の傾斜で観察したものである。金属などの蒸着膜の場合とは若干異なり, Cu-Pc膜では写真で見えるように粒状, または柱状になる。これはCu-Pcが強い方向性を有するゆえ核の段階ですでに方向が決定され, 結晶が成長するものと考えられる。 **Fig. 2** (a), (b)は蒸着速度の相違による観察写真である。(a)は蒸着速度が比較的遅い $30\text{ \AA}/\text{min}$ の膜の観察写真であり, (b)は蒸着速度が比較的速い $130\text{ \AA}/\text{min}$ の膜のものである。写真より蒸着速度が大きい程粒が細かいことが明らかである。

Fig. 3は蒸着速度がほぼ $200\text{ \AA}/\text{min}$ のときの真空度と基板温度の相違を示したものである。(a)は真空度が $5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ で基板温度が 172°C , (b)は $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$

(a)

(b)

bar: $0.3\mu\text{m}$

Fig. 2 SEM images of Cu-Pc films deposited at a rate of (a) $30\text{ \AA}/\text{min}$, and (b) $130\text{ \AA}/\text{min}$.

Fig. 3 Effect of the pressure and substrate temperature on the structure of Cu-Pc films: (a) 5×10^{-4} Torr and 172°C , (b) 5×10^{-5} Torr and 172°C , (c) 5×10^{-5} Torr and 183°C deposition rate being about $200 \text{ \AA}/\text{min}$.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of (a) α -form powder treated with sulfuric acid, (b) β -form powder treated with methyl acetate and (c) a Cu-Pc film deposited on a low temperature ($<167^\circ\text{C}$) substrate.

172°C , (c)は 5×10^{-5} Torr 183°C である。写真より真空度が高い程、基板温度が高い程結晶成長が良いこと、また基板温度が高いと成長した結晶が繊維状に曲ることがわかる。

Fig. 4 は出発原料の Cu-Pc と蒸着膜の構造について、X線回折により調べたものである。(a)は2.で述べた硫酸精製 Cu-Pc 結晶、(b)は(a)をさらに酢酸メチルで処理したもの、(c)は蒸着膜である。(a)は α 形、(b)は β 形である⁵⁾。一方、蒸着膜は、基板温度が 167°C 以下では出発原料が α 形、 β 形にかかわらず(c)のように α 形⁶⁾、また、Fig. 4には示さなかったが、蒸発源からの輻射熱でこれ以上に基板温度が高くなると β 形が混在するようになる。**Table 1** はこれらの回折データをまとめたものである。

α 形の膜面はFig. 4(c)の(001)面が発達していることからKCl面のへき開面を用いたエピタキシーと同じで、分子面が下地面にほぼ平行になっている⁷⁾。薄い膜では、こすっても剝離しないことから分子面とガラス面の付着力はかなり大きいと考えられる。基板温度の上昇とともに β 形の成長が著るしくなり、Fig. 3(c)で見られるように結晶が伸長するとともに繊維状に曲る。

Table 1 Diffraction data of α and β -form Cu-Pc powder

α -form			β -form		
2θ	$d(\text{\AA})$	(hkl)	2θ	$d(\text{\AA})$	(hkl)
6.92	12.8	(001)	7.09	12.5	(110)
7.27	12.2	(110)	9.33	9.5	(102)
26.25	3.5	(500)	24.35	3.7	(013)
27.01	3.4	(510)			
28.55	3.2	(520)			

3.2 熱処理による構造変化

蒸着を終えたるつぼ内壁に光沢のある濃紺の長さ 2 mm 程の結晶が見られる。これを SEM で観察すると Fig. 5 に見るように板状結晶である。

bar: 1.6 μm

Fig. 5 SEM image of Cu-Pc crystals grown on the inside wall of crucible.

これは Fig. 6(a) の X 線回折図で見ると明かなように β 形である。この板状結晶を再びるつぼ内に入れ蒸着を行っても先に述べた α 形の膜が得られた。酸ペースト法で精製した粉末を空气中で熱処理しても同じ β 形となる。(b) の X 線回折図は蒸着膜を空気雰囲気中約 190°C で熱処理した場合で (001), (110) の半値幅が小さくなっていることから α 形の成長が起ったことがわかる。また、わずかに β 形も含んでいる。170°C 以上での熱処理による β 形への結晶転移である。

空気雰囲気中では昇華温度が真空中よりも高いと考えられる。真空中 5×10^{-5} Torr 基板温度 160°C で蒸着した膜を各温度で熱処理した場合の変化を金属顕微鏡と SE

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) the Cu-Pc crystal grown on the inside wall of crucible during evaporation and (b) a film heat-treated in air at about 190°C.

M で観察したものを Fig. 7(a), (b) に示す。

室温では結晶粒がほぼ均一な密度で下地面に垂直に成長していることがわかる。金属顕微鏡下ではブルーの均一な面である。100°C で熱処理すると金属顕微鏡下でも明らかなブルーの濃淡の変化が見られる。さらに 160°C を過ぎると膜面にはっきりとまだらなブルーの色調の変化を生ずる (Fig. 7(c))。これを SEM で観察すると (d) のように結晶成長が観察される。さらに温度を 190°C に上げるとまだら模様は緻密になり、はっきりしたブロック別の色調の異なるブルーに別れる。それは (e) からわかるようにちょうど鉱物の薄片模様を見るようである。これを SEM で観察すると (f) に見られるように成長した結晶がブロック別に並んでいるのがわかる。これが金属顕微鏡下で観察される色調の異なるブロックの原因である。190°C という熱処理温度は、Fig. 6(b) で示したように、(001), (110) 面の半値幅が小さくなる温度である。

一方蒸着膜を真空中で熱処理すると 180°C までは膜面にはほとんど変化がないが、それ以上の温度になると、 β 形に転移することなく昇華してしまう。これは真空中における昇華温度が β 形への転移温度よりも低いいため薄い膜においては β 形へ転移することなく昇華してしまうためと考えられる。蒸着時には基板温度が 172°C 以上でも β 形の膜が観察されるのは、蒸発源からの Cu-Pc の飽和蒸気と基板上からの 2 次昇華が平衡を保つためと考えられる。このことは蒸着源温度が 400°C 以下では蒸着速度が指数関数的に増加するのに、420°C 以上では飽和することと一致する。

以上をまとめると格子不整や格子ひずみのある Cu-Pc は熱を加えると

乱れた α 形 $\rightarrow$ 整った α 形 $\rightarrow \beta$ 形

と変化して行き⁶⁾ 同じように欠陥の多い α 形の蒸着膜も空气中で熱処理すると α 結晶が成長して、170°C 以上では最終的に β 形へ転移すると言える。

4. む す び

Cu-Pc 蒸着膜の構造は、ガラス基板の温度だけに依存する。すなわち基板温度が 170°C 以下では α 型が成長しこれ以上では β 型が混在するような膜構造になることがわかった。この α 型の膜は結晶面をもたない非晶質のガラスでも Cu-Pc の分子面がガラス面にほぼ平行になるように成長する。このことは KCl のへき開面を用いた場合、Cu-Pc 分子の π 電子分布密度の比較的高い窒素位置が KCl の正イオン K^+ 上にくるという考え方⁷⁾ からすると、ガラス基板上においてもガラスのアルカリイオンに窒素位置がくるために分子面が平行に成長するといえ

(a) Before annealing
bar: $50\mu\text{m}$

(b) Before annealing
bar: $0.3\mu\text{m}$

(c) Heat-treated at 160°C for 24 min in air.
bar: $50\mu\text{m}$

(d) Heat-treated at 160°C for 24 min in air.
bar: $0.3\mu\text{m}$

(e) Heat-treated at 185°C for 3 min in air.
bar: $50\mu\text{m}$

(f) Heat-treated at 185°C for 3 min in air.
bar: $1\mu\text{m}$

Fig. 7 An optical micrograph and SEM image of Cu-Pc films.

る。また、そのため付着力が強いと考えられる。

蒸着膜を真空中で熱処理すると結晶がほとんど成長することなく昇華してしまうのに対し、空気雰囲気中で熱処理するとかなりの α 型の成長が見られる。このことは昇華温度、昇華速度に雰囲気または圧力が関係することを意味しており、これ等を考慮することによって結晶性のよい α 型のCu-Pc膜を成長させることが期待できる。

終りに実験に協力いただいた国立都城工業高等専門学校
の松垣、江藤、鳥丸、南園君に感謝したい。

〔文 献〕

1) 水渡英二, 金属セミナー, **1** [3] (1976) 151.

- 2) J. M. Robertson et al.: J. chem. Soc., **137** (1936) 1195.
- 3) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Saito, Y. Harada and M. Watanabe: J. appl. Phys., **43** (1972) 5181.
- 4) 番匠吉衛, 鈴木 茂, 関口辰夫, 斉藤イホ: 工化, **65** [12] (1962) 2005.
- 5) T. Kobayashi, N. Uyeda and E. Saito: J. phys. Chem., **72** (1968) 2446.
- 6) M. Ashida, N. Uyeda and E. Saito: J. Crystal Growth, **8** (1971) 45.
- 7) 水渡英二, 榎田 勇, 小林隆史: 化学と領域, **26** (1972) 66.
- 8) 植田 夏: 化学と工業, **22** [5] (1969) 110.