Au 基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン 薄膜の配向への基板予備加熱効果

金 永龍^{*1}・澤 五郎^{*1}・内田 悦行^{*2}・小嶋 憲三^{*1}
大橋 朝夫^{*1}・落合 鎮康^{*1}・水谷 昭吉^{*3}

(受理2003年7月28日, 掲載決定2003年10月4日)

Effect of Substrate Preheated of Orientation of Vanadyl-Phthalocyanine
Thin Films Deposited on Au Substrate

Yonglong JIN^{*1}, Goro SAWA^{*1}, Yoshiyuki UCHIDA^{*2}, Kenzo KOJIMA^{*1},
Asao OHASHI^{*1}, Shizuyasu OCHIAI^{*1} and Teruyoshi MIZUTANI^{*3}

^{*1}Dept. of Electrical Eng., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan

^{*2}Dept. of Information Network Eng., Aichi Inst. of Tech., Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan

^{*3}Dept. of Electrical Eng., Nagoya Univ., Furo-cho, Nagoya 464-8603, Japan

(Received July 28, 2003, Accepted October 4, 2003)

Orientation control of vanadylphthalocyanine (VOPc) thin films deposited on Au(111) substrate and Au substrate deposited on a microslide glass was studied with Vis/UV spectra, XRD profiles, XPS spectra and AFM images. Some of the VOPc molecules deposited on the Au substrate evaporated on the microslide glass epitaxially grow with the increase of substrate temperature during evaporating and it preheated before evaporating but others are inclined on the substrate. On the other hand, the VOPc thin film deposited on Au(111) substrate epitaxially grow with the increase of substrate temperature and it preheated. These are explained in terms of VOPc molecular diffusion on the substrate, the interaction between VOPc molecule and Au(111) substrate surface and the image force between the V-O dipole and Au(111) substrate surface.

1. はじめに

光エレクトロニクスの分野では, 光スイッチング, 光メモリなどへの応用が期待される非線形光学薄膜, 有機エレクトロニクスの分野では, 有機トランジスタ, 有機電界発光素子, 有機太陽電池へ適用が期待される有機色素膜が注目され, 活発に研究されている¹⁻⁷⁾. 金属表面上に作成された色素膜を用いた表面プラズモン共鳴 (SPR) では, 色素膜の膜厚, 屈折率が測定でき⁸⁻¹⁰⁾,

色素膜の形成過程が解析できることが指摘された¹¹⁾. さらに, 表面プラズモン共鳴による二次高調波の増強が報告され, 光エレクトロニクスへの応用が期待される¹²⁾. 有機半導体を用いたデバイス作成には, 金属面上に単結晶を作成することが重要である. 特に, 有機膜/金属界面での有機分子の堆積が電子状態とエネルギーバンド構造に影響する. 金属面上で有機分子 (金属フタロシアニン分子: MPc) をエビタキシー成長で堆積された MPc 膜の作成が重要である. Au(111) 面上に堆積された VOPc 単層膜を形成する VOPc 分子が O を上向きに基板に平行配向と O を下向きに基板に平行配向する可能性があることが指摘された¹³⁾. 一方, 各種金属(111)面上に吸着された O, H, OH と金属面の間の相互作用が

^{*1} 愛知工業大学電気工学科 (〒470-0392 豊田市八草町1247)

^{*2} 愛知工業大学情報通信工学科 (〒470-0392 豊田市八草町1247)

^{*3} 名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻 (〒464-8603 名古屋市中区不老町)

理論的に検討され、O, OH が金属表面とイオン結合を形成すること、H が金属表面と共有結合することが指摘された¹⁴⁾。金表面上への VOPc 分子の吸着、堆積機構はいまだ明らかでない。本研究では、Au(111)基板面へ真空中でバナジルフタロシアニン (VOPc) を堆積する前に、基板面を清浄化するため、真空中、基板予備加熱を施した。基板面の清浄度と VOPc 分子の基板面への堆積形態の関係を検討し、Au(111)面上への VOPc 分子の堆積機構を考察した。

2. 実験方法

基板として、マイクロスライドガラス上に真空蒸着法(真空中 10^{-4} Pa)で作成された Au 基板と田中貴金属から購入された Au(111)基板を用いた。作成された Au 基板は多結晶である。バナジルフタロシアニン (VOPc) 色素を関東化学株式会社から購入した。VOPc 粉末を溶融石英製坩堝に挿入した後、VOPc を精製するため、真空中 (10^{-4} Pa)、炉温度 380°C で1時間、昇華精製した。

Table 1 Preparing conditions of VOPc thin films of Samples 1~6

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Substrate	Au substrate evaporated on micro-slide glass					
Vacuum [Pa]	$2\sim 3\times 10^{-4}$					
Evaporating temp. T_e [$^{\circ}\text{C}$]	380					
Substrate temp.: T_s [$^{\circ}\text{C}$]	25	50	100	125	150	200
Evaporating time: t [min.]	120					
Thickness: d [nm]	70	78	70	70	75	75

Table 2 Preparing conditions of VOPc thin films of Samples 7~11

Sample No.	7	8	9	10	11
Substrate	Single crystal substrate of Au (111)				
Vacuum [Pa]	$2\sim 3\times 10^{-4}$ Pa				
Evaporating temp. T_e [$^{\circ}\text{C}$]	380				
Substrate temp.: T_s [$^{\circ}\text{C}$]	25	50	100	150	200
Evaporating time: t [min.]	120				
Thickness: d [nm]	80	77	78	78	75

基板ホルダーに固定された基板を所定の基板温度、時間で予備加熱した。その後、所定の基板温度、蒸発源温度、蒸着時間で基板上に VOPc を蒸着した。一方、Au(111)基板では、基板の予備加熱、基板面への VOPc 蒸着条件を Au 基板と同じにした。Table 1, Table 2 に薄膜作成条件を示す。作成された VOPc 薄膜の形態を X 線回折装置 (XRD) [島津製作所製、Cu ターゲット、反射法]、原子間力顕微鏡 (AFM) [NV-2000 型オリパス製、コンタクトモード]、可視・紫外光電分光光度計 (UV/VIS) [UV-2000 型島津製作所製、透過法]、X 線光電子分光分析 (XPS) [島津製作所製、Mg ターゲット] 結果から検討した。

3. 実験結果及び検討

Fig. 1 に試料 1~6 の XRD および回折角、格子面間隔を示す。 25°C 、 50°C 、 100°C の基板温度では、回折角 $2\theta = 7.38^{\circ}$ 、 $2\theta = 28.58^{\circ}$ で回折ピークがみられる。Au 基板上に堆積された CuPc 薄膜では、CuPc 分子が斜立配向する場合、XRD の回折ピークが $2\theta = 7^{\circ}$ 付近に現れ、CuPc 分子が平行配向するケースでは、XRD の回折ピークが $2\theta = 28^{\circ}$ 付近に現れる¹⁶⁾。Fig. 2 に示すように、VOPc 粉末の XRD 回折ピークでは、 $2\theta = 7.38^{\circ}$ 、 $2\theta = 28.58^{\circ}$ に回折ピークが現れる。したがって、VOPc 薄膜の XRD 回折で、 $2\theta = 28.58^{\circ}$ の回折ピークは VOPc 分子が Au 基板面に平行配向すること、 $2\theta = 7.38^{\circ}$ の回折ピークは VOPc 分子が斜立配向することを示す。これらは 25°C 、 50°C 、 100°C の基板温度では、基板上の VOPc 薄膜が多結晶膜であることを示唆する。基板温度 50°C 、 100°C では、 $2\theta = 7.38^{\circ}$ の回折ピークが減少し、 $2\theta = 28.58^{\circ}$ の回折ピークが大きくなる。これらは基板温度が高くなると、斜立平行成分が減少することを示す。基板温度 125

Fig. 1 XRD profiles of Samples 1~6 with diffraction angle and lattice spacing.

Fig. 2 XRD profile of VOPc powder with diffraction angle and lattice spacing.

Fig. 3 VIS/UV spectra of Samples 1~6.

℃, 150℃, 200℃では, 基板温度25℃, 50℃, 100℃でみられた $2\theta = 7.38^\circ$ のピークが消失して, $2\theta = 12.58^\circ$ に新たな回折ピークが出現し, $2\theta = 12.58^\circ$, $2\theta = 28.58^\circ$ の回折ピークが基板温度上昇とともに増大する。これらは基板温度の増大にともない, 斜立配向分子の基板への斜立配向角度が小さくなること, 基板への VOPc 分子の平行配向成分が増大していることを示す。特に200℃では $2\theta = 28.58^\circ$ の回折ピークが増大し, $2\theta = 12.58^\circ$ のピークが飽和する。これらは200℃の基板温度で平行配向成分が支配的であることを示す。低温では VOPc 膜が多結晶膜になる。これは基板上的分子拡散速度が遅いことに関係すると考えられる。高温では, 基板予備加熱により, 基板上的 VOPc 分子の分子拡散速度が速くなり, 基板上の平行な配向成分が支配的になると考えられる。

Fig. 3 は試料1~6の UV/VIS スペクトルを示す。試料1~6の吸収ピークを見ると, ピークが試料1の835 nm から試料6の810 nm にピークシフトすることが分かる。Qバンド帯の810 nm で吸収ピークが現れる場合, 基板上的 VOPc 分子が平行配向され, エピタキ

シー成長することが報告された⁴⁾。これは基板温度が高くなると, Au 基板上的 VOPc 分子の平行配向成分が支配的になることを示す。基板温度25℃, 50℃, 100℃, 125℃では, Qバンド帯の吸収ピークが高温基板で作成された薄膜より長波長側へシフトする。これは, 基板上的 VOPc 分子の斜立配向成分が支配的になることを示す。ここで, Au 基板上への VOPc 分子の吸着, 配向機構を少し定量的に議論する。

Au 基板への VOPc 分子の吸着エネルギーを映像電荷に原因すると考えると, 映像エネルギーは次式で与えられる¹⁵⁾。

$$E_c = -\frac{\mu^2}{32\pi\epsilon_0 z^3} (1 + \cos^2\theta) \quad (1)$$

ここで, E_c は双極子と映像電荷間の相互作用に原因する Au 上への双極子の吸着エネルギー, μ は双極子の双極子モーメント, θ は双極子モーメントと Au 表面の法線がなす角, z は双極子の中心と Au 表面間の距離を表す。V-O の双極子を考えると, $V^{+2}-O^{-2}$ になる。V と O 間の距離が1.64 Åであることから, μ が次のように計算される。

$$\mu = 2 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 1.64 \times 10^{-10} = 52 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

VOPc 分子が基板に垂直であるとする, $\theta = \pi/2$, $z = 7 \times 10^{-10} \text{ m}$ になる。これらの値を(1)式に代入すると, E_c は1.3 kcal/mol になる。VOPc 分子が基板に平行であるとする, $\theta = 0^\circ$, $z = 4.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ になる。上述の μ の値とこれらの値をもちいると, E_c は4.8 kcal/mol になる。水素結合のエネルギーが4~10 kcal/mol, ファン・デル・ワールス結合が0.5~5 kcal/mol である。これらのことを考慮すると, Au 基板上の VOPc 分子は水素結合程度のエネルギーで吸着されていることが理解される。

室温 Au 基板上では, VOPc 分子の斜立配向が支配的になる。吸着原子の表面拡散と脱離の活性化エネルギーの比は0.1~0.3程度であること, 基板温度25℃, 200℃を

Fig. 4 XRD profiles of Samples 7~11 with diffraction angle and lattice spacing.

エネルギー換算すると、0.59, 0.94 kcal/mol になることを考慮すると、基板温度25°Cでは、基板上的 VOPc 分子が表面拡散しにくいことを示唆する。これは室温 Au 基板上で VOPc 分子の斜立配向成分が支配的になることを支持する。他方、200°Cの基板温度では、基板に平行配向する VOPc 分子の成分が支配的になる。これは、上述の考察から、基板上的 VOPc 分子が熱拡散できること、基板予備加熱で、Au 表面上の吸着炭素酸化物、吸着水が脱離することを意味する。

Fig. 4 は試料 7~11 の XRD プロフィールおよび回折角と回折強度を示す。基板温度25°Cでは、 $2\theta = 7.38^\circ$, $2\theta = 28.66^\circ$ にピークがみられる。これらは基板の VOPc 分子が斜立と平行配向成分を含む多結晶膜を形成していることを示す。基板温度50°C, 100°Cでは、 $2\theta = 7.38^\circ$ のピークは消失し、 $2\theta = 28.66^\circ$ のピークが大きくなり、 $2\theta = 12.49^\circ$ に回折ピークが出現する。これは斜立分子の基板上的斜立角度が低くなったこと、すなわちチルト角が大きくなったこと、基板への平行配向成分の回折ピークが大きくなったことから、基板温度25°Cより平行配向成分が増大したことを示す。この結果と試料 1, 2, 3 の XRD 結果から、試料 7, 8, 9 では、基板上的斜立成分が基板温度の上昇にともない早く消失することが分かる。これはガラス面上に蒸着された Au 基板と VOPc 分子の相互作用が Au(111) 単結晶基板のそれより弱いことを示唆する。基板温度150°Cでは、 $2\theta = 7.38^\circ$, $2\theta = 12.49^\circ$ でのピークが消失し、 $2\theta = 27.05^\circ$, $2\theta = 28.66^\circ$ にピークが存在することが分かる。特に基板温度200°Cでは、ピークが $2\theta = 27.05^\circ$ のみに存在することが分かる。VOPc 粉末の XRD 回折ピークでは、 $2\theta = 27.05^\circ$ で回折ピークが見られない。これは200°Cの基板温度で堆積された VOPc 薄膜では、VOPc 粉末の XRD 測定で見られた結晶形態が存在しないことを示す。KBr 基板上にエ

ピタキシー成長された VOPc 薄膜の XRD では、回折ピークが $2\theta = 27.05^\circ$ 、面間隔が3.3 Åになる¹⁸⁾。これは200°Cの基板温度で Au(111) 面上に堆積された VOPc 薄膜がエピタキシー膜であることを示す。さらに、VOPc 分子が基板に平行配向していることを示す。高温基板温度では、基板上的 VOPc 分子の熱拡散、基板予備加熱で Au(111) 上の吸着分子の脱離が起こり、斜立配向から平行配向へ転移することを示唆する。さらに、単結晶金基板と VOPc 分子間の相互作用がガラス面上に蒸着された Au 基板より強いことに密接に関係する。これは基板予備加熱温度200°C程度でクリーンにされた Au(111) 基板表面の表面ポテンシャルが基板上への VOPc 分子の平行配向に強く関与していることを示唆する。

ここで、Au 基板面上の吸着分子の脱離について検討する。蒸着金基板作成後、真空を破らずに蒸着金基板上に堆積された銅フタロシアニン (CuPc) 分子が基板上に平行配向する。他方、蒸着金基板が大気中にさらされた後に基板上に堆積された CuPc 分子は基板面に斜立配向する。これらのことから、大気中にさらされた金基板と CuPc との相互作用が大気中にさらされない金基板と CuPc の相互作用より弱いことが示唆された¹⁶⁾。これは金表面に吸着された水、炭素酸化物が配向に強く影響することを示す。

Fig. 5 は XPS で観測された Au(111) 面の C1s, O1s, N1s, Au4f 成分の表面アルゴンエッチング時間依存性を示す。アルゴンエッチング前では、C1s 成分 (47.5%) が Au4f 成分 (34.2%) より大きくなる。さらに、O1s 成分 (17.6%) が存在する。また、C1s の結合エネルギーが287.4 eV, O1s の結合エネルギーが535.3 eV であることは、Au(111) 面上に炭素酸化物、吸着水が存在することを示す。金ナノ粒子が酸化基板上に分散された系で、炭素酸化物の吸着が観測された¹⁷⁾。Au(111) 面のナノオーダーの凹凸が金表面に酸化物の吸着をもたらす要因である可能性が考えられる。金表面アルゴンエッチングにより C1s (38.9%), O1s (11.4%) 成分が減少し、Au4f 成分 (49%) が増大する。これは吸着水、炭素酸化物がアルゴンエッチングにより金表面から除去されることを意味する。

Fig. 6 は Au(111) 面の AFM 像を示す。金表面上にナノオーダーの凹凸の存在が確認される。これは上述の議論を支持する。Au(111) 面上の炭素酸化物、吸着水が Au(111) 基板上に堆積された VOPc の配向への影響を以下に検討する。低温基板温度上に作成された VOPc 薄膜の XRD プロフィールでは、多結晶膜を形成することを示した。膜作成中の基板温度で、VOPc 膜作成前に、基板予備加熱を行っていることから、低温基板では、

Fig. 5 Area% vs. etching time on Au(111) substrate.

Fig. 7 VIS/UV spectra of Samples 7~11

Fig. 6 AFM image of Au(111) substrate

Fig. 8 AFM image of Sample 8.

Au(111)面上の吸着炭素酸化物、吸着水が予備加熱中に脱離せず、基板面に残留する。これは VOPc 分子への金基板面の映像力を弱める。それゆえ、低温基板 (100℃以下) では、基板面上に堆積された VOPc 分子の斜立配向成分が支配的になる。一方、高温基板 (150℃) では、Au(111)面上の吸着炭素酸化物、吸着水が予備加熱中に脱離し、クリーンな Au(111)面が露出するため、Au(111)基板面に堆積された VOPc 分子の基板面の並行配向成分が支配的になる。

Fig. 7 は試料 7, 8, 9, 10, 11 の UV/VIS スペクトルを示す。各試料の吸収スペクトルの吸収ピークを見ると、試料 7 のピークが 830 nm から試料 11 では 810 nm ヘシフトする。これは XRD プロフィールと UV/VIS スペクトルの比較から、Au(111)基板上で斜立配向が支配的である場合、Q バンド帯の吸収ピークが平行配向の支配的な膜より長波長側ヘシフトし、平行配向では、斜立配向より短波長側ヘシフトすることを示す。

Fig. 8, 9 は試料 8, 10 の AFM 像を示す。Fig. 8 から、試料表面に針状結晶の成長が分かる。これは金基板に堆積された VOPc 分子が斜立していることを示す。

Fig. 9 AFM image of Sample 10.

す。試料 10 (表面粗度 13 nm) の薄膜表面が試料 8 (表面粗度 28 nm) の薄膜表面より平滑である。これは高温基板温度では、金基板に堆積された VOPc 分子の平行配向成分が支配的であることを示す。

4. ま と め

蒸着金基板上では、基板温度により、基板面に堆積された VOPc 分子の斜立配向の支配的状态から平行配向

の支配的状态へ転移することを示した.

Au(111)単結晶基板と VOPc 分子の相互作用は蒸着金基板と VOPc 分子の相互作用より大きいことを示した. Au(111)単結晶基板上に堆積された VOPc 薄膜が基板温度上昇にともない, ひずみ薄膜からエピタキシー薄膜へ転移することを示した.

Au 基板温度の変化により, Au 基板上での VOPc 分子の配向制御が可能であることを示した.

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—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) 鎌田俊英, 吉田 学, 小笹健仁, 松澤 誠, 河合武司: 表面科学, **24** (2003) 69.
- 2) Y. Wang, J. Si, J. Zhao, B. Zou, P. Ye, L. Qin, Y. Shen, Z. Cai and J. Zhou: Thin Solid Film, **298** (1997) 215.
- 3) S. Fang, H. Tada and S. Mashiko: Appl. Phys. Lett., **69** (1996-8) 767.
- 4) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1555.
- 5) 中野寛之, 酒井雄二, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 水谷照吉: 電学誌 C, **122-C** 卷 (2002) 2 号.
- 6) H. Nakano, M. Kurihara, A. Maeda, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, S. Ochiai and T. Mizutani: Proc. SPIE, **4417**, (2001) 312.
- 7) 中野寛之, 古橋秀夫, 吉川俊夫, 前田昭徳, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 水谷照吉: 電学誌 C, **121-C** 卷 (2001) 4 号.
- 8) D. K. Kambhampati and W. Knoll: Colloid & Interface Science, **4** (1999) 273.
- 9) 梶川浩太郎: 精密工学会誌, **66** (2000) 689.
- 10) 梶川浩太郎: 表面科学, **21** (2000) 630.
- 11) K. Tsuboi, K. Seki, Y. Ouchi, K. Fujita and K. Kajikawa: Jpn. J. Appl. Phys., **42**, (2003) 607.
- 12) H. Yoshida, R. Naraoka, K. Kajikawa, J. Hwang and S. Y. Park: Autumn JSAP annual meeting (Japanese), **24a-ZH-4** (2001).
- 13) D. E. Barlow and K. W. Hipps: J. Phys Chem., **B 104** (2000) 5993.
- 14) M. T. M. Koper and R. A. van Santen: J. Electroanal. Chem., **472** (1999) 126.
- 15) (編)林 主税: 真空技術, (共立出版, 東京都, 1985), p. 29.
- 16) 時任静士, 坂田二郎, 多賀康訓: 豊田中央研究所 R & D レビュー, **31**, (no. 1 March 1996) 63.
- 17) 産総研特許: 第1995971号 (出願1995. 12).
- 18) 前田昭徳, 古橋秀夫, 吉川俊夫, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 家田正之, 水谷照吉: Trans. IEE of Japan, **118-A**, (1998) 464.