Au(111)単結晶基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン 薄膜の配向のアニール処理時間依存性

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2004年5月31日, 掲載決定2004年8月7日)

Orientation of Vanadyl-Phthalocyanine Thin Film Treated
with Annealing and Fabricated on Au(111) 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 May 31, 2004, Accepted August 7, 2004)

Highly oriented Vanadyl-Phthalocyanine (VOPc) thin film fabricated on Au(111) substrate has recently been attracting much attention in the fields of nanoelectronics and optoelectronics. Orientation control of VOPc thin film prepared on Au(111) substrate was performed by annealing treatment. The deposition process of VOPc thin film fabricated on Au(111) substrate involves three different phases. The initial deposition layer is epitaxially grown on Au(111), the next layer is the quasiepitaxial layer (pseudomorphic layer) and the final layer is the monoclinic layer (bulk layer). The quasiepitaxial layer treated with annealing transforms from the quasiepitaxial layer to the epitaxial layer. However, the morphology of the monoclinic layer is not changed by the annealing treatment.

1. はじめに

有機材料, 特に, 光, ナノエレクトロニクスの分野で高機能が期待される色素材料で作成されるデバイスには, 金属基板上に優れた配向で色素薄膜を作成することが重要である. ナノエレクトロニクスの分野では, Au(111)面上にフタロシアニン類の単層膜が作成され, 走査型トンネリング顕微鏡 (STM) で分子像が観察された. コバルト (CoPc), 鉄フタロシアニン (FePc) 分子では, 分子の中心が明るく, バナジル (VOPc), 銅

(CuPc), ニッケルフタロシアニン (NiPc) 分子では, 前者に比し分子中心が暗くなることが示された¹⁻³⁾. さらに, VOPc 分子が分子ダイオード特性を有することが示された. また, ヨウ素, 硫黄原子を含む分子の STM 像では, ヨウ素, 硫黄原子の存在領域で明るく, 水酸基をもつ分子では, 水酸基の付着領域で暗くなることが示された⁴⁾. 光エレクトロニクスの分野では, Au(111)面上に自己組織化単分子膜 (SAM) が作成され, その光機能特性が評価された⁵⁾. また, 銀ナノ粒子上に堆積された色素膜では, 2光子吸収, 2格子励起蛍光の強い増大が観測されることが報告された⁶⁾. 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⁷⁾. 有機半導体を用いたデバイス作成には, 金属面上に高配向性の金属フタ

^{*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 名古屋千種区不老町)

Table 1 Thicknesses and preparation conditions of VOPc thin films of Samples 1~4

Sample No.	1	2	3	4
Substrate	Au (111)			
Vacuum [Pa]	$2 \sim 3 \times 10^{-4}$			
Evaporating temp.: T_e [°C]	380			
Substrate temp.: T_s [°C]	150			
Evaporating time: t [min.]	120			
Annealing temp.: T_a [°C]	150			
Annealing time: t_a [min.]	0	60	180	300
Thickness: d [nm]	98	93	88	83

ロシアニン (MPc) 膜の作成が重要である。我々はこれまで、Au(111)単結晶基板上へのVOPc分子の堆積メカニズム、配向の制御について研究してきた⁸⁾。本研究では、Au(111)単結晶基板上に真空中でVOPcを堆積し、作成されたVOPc薄膜の形態のアニール処理時間依存性を評価し、VOPc分子の基板面への堆積機構を検討した。

2. 実験方法

基板として、田中貴金属から購入されたAu(111)単結晶基板を用いた。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粉末を熔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。基板ホルダーに固定された基板を200°Cで、60分間予備加熱した。その後、基板温度150°C、蒸発源温度380°C、蒸着時間120分で基板上にVOPcを蒸着し、所定の時間、150°Cの温度でアニール処理をした。Table 1に薄膜作成条件を示す。作成されたVOPc薄膜の形態と配向を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型オリンパス製、コンタクトモード]、可視・紫外光電分光光度計 (Vis/UV) [UV-2000型島津製作所製、透過法]、反射高速電子線回折装置 (RHEED) [日本真空技術製] で検討した。

3. 実験結果及び検討

Fig. 1にVis/UVスペクトルを示す。Griffithsらによ

Fig. 1 Vis/UV spectra of Samples 1~4.

れば、VOPcスタッキング構造としてVis/UV吸収スペクトルの吸収ピークが680 nm, 740 nmに存在する相Iがある⁹⁾。また、Fangらは、VOPc結晶がエピタキシー成長する場合、Vis/UV吸収スペクトルの吸収ピークが810 nmに存在し、擬似エピタキシー成長でVis/UV吸収スペクトルの吸収ピークが780 nmに存在することを報告した¹⁰⁾。エピタキシー成長の場合、VOPc分子の中心が基板のAu原子の真上にくる (Fig. 2a)。2層目からのVOPc分子はこの中心点の法線に沿って成長する。また擬似エピタキシーの場合、VOPc分子の中心が基板のAu原子の真上 (法線) から白丸の点にずれる (Fig. 2b)。エピタキシー成長の場合、VOPc分子の中心点をトラップサイトと考える。熱拡散が起こると、法線からずれて成長 (擬似エピタキシー成長) していたVOPc分子が法線上に移動し、エピタキシー成長に相転移する。Fig. 1で、アニール処理時間に伴い、680 nm, 740 nmの吸収ピークが小さくなり、810 nmでの吸収ショルダが増大することが分かる。ここで、さらに詳細な検討のため、スペクトルのピーク分離を行った。Fig. 3に試料1のVis/UVスペクトルのピーク分離結果を示す。図から、試料1のアニール未処理の薄膜では、相I成分、擬似エピタキシー成分、エピタキシー成分が混在し、相I成分を除いて、擬似エピタキシー成分が支配的であることが分かる。Fig. 4に試料4のVis/UVスペクトルのピーク分離結果を示す。図から、試料4のアニール処理300分の薄膜でも、相I成分、擬似エピタキシー成分、エピタキシー成分が混在するが、エピタキシー成分が支配的であることが分かる。これは、アニール処理によりVOPc分子が熱拡散し、薄膜がエピタキシー成分の支配的な膜に転移することを示す。UV/Visスペクトルのピーク分離の結果から、Au(111)面上に堆積されたVOPc薄膜は、初期堆積がエピタキシー、第一層が擬似エピタキシー (Pseudomorphic layer)、第三層が単斜晶

Fig. 2 Molecular arrangement of epitaxy and pseudomorphic layer of VOPc on Au(111).

Fig. 3 Peak separation of Vis/UV spectrum of Sample 1.

Fig. 4 Peak separation of Vis/UV spectrum of Sample 4.

(Monoclinic crystal: phase I) を形成し、三層構造が形成されることが理解される。KBr(100)面上に堆積された VOPc 薄膜は、初期堆積がエピタキシー、第二層が擬似エピタキシー (Pseudomorphic layer)、第三層が単斜晶 (Monoclinic crystal: phase I) を形成し、三層構造が形成されることが指摘された¹¹⁾。この結果は上述の検討と一致する。さらに、アニール温度の増大に伴いエピタキシー成分が増大することが分かる。Au(111)面上に堆積されたスズフタロシアニン (SnPc) モノレイヤー、サブモノレイヤーの走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像が SnPc 分子の表面移動を凍結するため、35 K で撮られた。さらに、銅フタロシアニン (CuPc) の STM 像が

62 K で観測された¹²⁾。ニッケルフタロシアニン (NiPc)、鉄フタロシアニン (FePc) の STM 像が室温で観測、評価された²⁾。これらは、SnPc、CuPc に比し、NiPc、FePc の表面拡散の活性化エネルギーが高いことを示唆する。バナジルフタロシアニン (VOPc) の STM 像では、観測温度が室温である¹³⁾。これは VOPc 分子が Au(111) 面上で NiPc、FePc と類似の物理吸着であることを示唆する。一方、最大のファンデアワールズエネルギーが 5 kcal/mol であること、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 以下であること¹⁴⁾を考慮すると、表面拡散の活性化エネルギーが 1.7 kcal/mol 以下になることが推察される。さらに、田辺等により、アニール時間と矩形結晶の長軸の関係から、基板上的堆積分子の表面拡散速度が見積もられた¹⁵⁾。そこで、アニール温度 200°C で KBr(100) 面に堆積された VOPc 分子のアニール処理時間依存性を測定し、表面拡散速度を見積もった。その値は 8 nm/分になる。これは、150°C の熱処理により、Au(111) 面上を VOPc 分子が表面拡散できることを示唆する。すなわち、150°C のアニール温度で、Au(111) 基板面上の VOPc 分子が熱拡散に基づく拡散移動を起こし、Au(111) 基板面上のトラップサイトに捕捉されることを示唆する。ファン・デル・ワールズ力が 0.5~5 kcal/mol であること、基板温度 150°C で、Au(111) 基板上的 VOPc 分子が熱拡散移動可能であることから、Au(111) 基板上的 VOPc 分子の移動が基板温度に強く依存することが示唆される。さらに、Au(111) 面上の VOPc 分子が平方格子を形成することが報告された²⁾。これらは金原子と VOPc 分子間に相互作用が存在することを示唆し、上述の Au(111) 基板面上のトラップサイトの存在を示唆する。

Fig. 5 に XRD プロフィールのアニール処理時間依存性及び、回折角、格子面間隔を示す。Au(111) 面上に堆積された VOPc 薄膜では、エピタキシー成長を示す回折ピークが回折角 $2\theta = 27.0^\circ$ (面間隔 0.33 nm) に現れ

Fig. 5 XRD profiles of Samples 1~4 with diffraction angle and lattice spacing.

る⁸⁾。図からアニール処理時間の増大に伴い回折角 $2\theta = 27.0^\circ$ での回折ピークが増大することが分かる。これはアニール処理を施すと薄膜中のエピタキシー成分が増えることを示す。さらに、KBr(001)面上にエピタキシー堆積された格子面間隔が0.33 nmであることから、Au(111)面上のAu原子とVOPc分子間の相互作用がKBr(001)面上のBr原子とVOPc分子間の相互作用に類似することを示唆する⁴⁾。回折角 $2\theta = 28.7^\circ$ での回折ピークがアニール温度の増大により変化しない。これは相I成分が変化しないことを示唆する。すなわち、相Iでは隣接VOPc分子が 180° 反転して存在することに密接に関係する。さらに、単斜晶(Phase I)の格子面間隔が0.41 nmであること、回折角 $2\theta = 28.7^\circ$ の格子面間隔が0.31 nmであることから、Au(111)面上に堆積された単斜晶からなる堆積層がファン・デル・ワールス力以外のエネルギーを持つことを示唆する。すなわち、Au(111)基板面がVOPc分子と相互作用を有することを意味する。これは単斜晶からなる堆積層のパッキングに関与している可能性を示唆する。回折角 $2\theta = 28.0^\circ$ の回折ピークでは、格子面間隔が0.32 nmであること、アニール温度の増大と共に、回折ピークが減少することから、Au(111)面上に堆積された擬似エピタキシー層の存在が示唆される。エピタキシーから僅かに外れた堆積が存在する場合、その堆積の見かけのパッキング密度が増大する⁴⁾。これは、薄膜内部に歪を生ずることに起因することを示唆する。これらの結果はVis/UVスペクトル結果によく一致する。吸収スペクトルでは、VOPc薄膜の吸収ピーク強度がアニール処理により、約3倍増大する。これは、アニール時間の増大に伴うエピタキシー層の成長がアニール前に比し光学遷移の強度を強めていることを示唆する。X線回折プロファイルでは、アニール処理前後で、X線回折ピーク強度変化が約1.2倍であ

Fig. 6 AFM image of Sample 1.

Fig. 7 AFM image of Sample 4.

った。これは、吸収スペクトルとX線回折が異なる現象のため、吸収ピーク強度、X線回折ピーク強度変化が一致しないことを示唆する。一方、アニール未処理の吸収スペクトルでは、VOPc薄膜の擬似エピタキシー成分がエピタキシー成分に比し支配的であるがX線回折では、擬似エピタキシー成分のピーク強度はエピタキシー成分の強度より小さい。これは、擬似エピタキシー層がエピタキシー層に比し歪膜であることを示唆する。

Fig. 6, Fig. 7に試料1と試料4のAFM像を示す。アニール処理前の試料1のAFM像では、表面近傍に相Iの相形態が存在し、膜表面に針状結晶の成長が観察される。アニール処理後の試料4では、アニール処理により、微結晶が合併し、大きな結晶に成長していることが分かる¹⁶⁾。これは擬似エピタキシー層(歪層)がエピタキシーへ転移したことに密接に関係する。

Fig. 8にAu(111)面に堆積されたVOPc薄膜(アニール処理前)のRHEED像を示す。RHEED像の解析から、1.4 nmの格子面間隔の単純平方格子がAu(111)面上に存在することが分かる。これは、VOPc初期層がAu(111)面上で、エピタキシー成長することを示唆する。

Fig. 8 RHEED pattern of VOPc thin film prepared without annealing treatment.

4. ま と め

アニール処理前の薄膜では、擬似エピタキシー成分が支配的である。アニール処理後では、エピタキシー成分が支配的になる。これらは、アニール処理により、擬似エピタキシーからエピタキシー膜に転移させることができることを示す。

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) X. Lu, K. W. Hipps, X. D. Wang and U. Mazur: J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 7196.
- 2) X. Lu, and K. W. Hipps: J. Phys. Chem, B **101** (1997) 5391.
- 3) K. W. Hipps, D. E. Barlow and U. Mazur: J. Phys. Chem., B **104** (2000) 2444.
- 4) 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.
- 5) Dojin news, No. 091, 1999.
- 6) W. Wenseleers, F. Stellacci, T. Meyer-Friedrichsen, T. Manget, C. A. Bauer, S. J. K. Pound, S. R. Marder and J. W. Perry: J. Phys. Chem., B **106** (2002) 6853.
- 7) H. Yoshida, R. Naraoka, K. Kajikawa, J. Hwang and S. Y. Park: Autumn JSAP annual meeting (Japanese), **24a-ZH-4** (2001).
- 8) 金 永龍, 澤 五郎, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 水谷照吉: J. Vac. Soc. Jpn. (真空), **46** (2003) 789.
- 9) C. H. Griffiths, M. S. Walker and P. Goldstein: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **33** (1976) 149.
- 10) S. Fang, H. Tada and S. Mashiko: Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 767.
- 11) 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.
- 12) K. Walzer and M. Hietschold: Surface Science, **471** (2001) 1.
- 13) D. E. Barlow and K. W. Hipps: J. Phys. Chem., B **104** (2000) 5993.
- 14) (編) 林 主税: 真空技術, (共立出版, 東京都, 1985) 49.
- 15) 田辺義一, 海藤 彰, 八瀬清志, 上野勝彦, 奥本肇, 南 信次, 野副尚一, 近藤 寛, 湯村守雄, 柳下 宏: 物質工学工業技術研究所報告, **2** (1994) 235.
- 16) 前田昭徳, 奥村典弘, 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 (愛工大), 水谷照吉 (名大工): 電子情報通信学会論文誌, **J82-C-I** (1999) 195.