チタニルフタロシアニン蒸着膜の結晶性と 光電導性に及ぼす基板温度の影響

紺谷智則*, 浦尾亮一*, 村野井徹夫*, 菊間 勳*, 竹内 学*

Effects of Substrate Temperature on Crystallinity and Photoconductivity of Vacuum Deposited Titanylphthalocyanine Thin Films

Tomonori KONTANI*, Ryoichi URAO*, Tetsuo MURANOI*,
Isao KIKUMA* and Manabu TAKEUCHI*

Titanylphthalocyanine (TiOPc) thin films with various crystallinity were prepared by vacuum deposition, changing substrate temperature (T_{sub}) from -160 to 200°C , and their photoconductivity was examined. Two types of cells with sandwich and surface type electrodes were fabricated for photoconductivity measurements. Surface morphology of the TiOPc films was examined by STM observation. All the TiOPc films deposited at a T_{sub} of above 20°C were polycrystalline (β -form), and the film crystallinity increased with an increase in the T_{sub} . But, TiOPc films deposited at low T_{sub} 's were quasi-amorphous or amorphous. Photoconductive sensitivity of the TiOPc thin films increased with a decrease in the T_{sub} . STM observation indicated that the surface of films deposited at low T_{sub} 's was smooth, while irregular at high T_{sub} 's. A molecular configuration model for the TiOPc films was proposed to explain experimental results on the crystallinity and photoconductivity of the TiOPc films.

Key Words : Titanylphthalocyanine, Photoconductivity, Vacuum Deposition, Crystal Structure

1. 緒 言

近年、フタロシアニンに関する研究が多くの分野で積極的に行われている。フタロシアニンは代表的な青色の色材であるが、p型の電気伝導を示す有機半導体でもある。フタロシアニンに関する研究は電気・電子的性質の解明を目的とする基礎的なもの¹⁾から、光電変換機能の検討²⁾、光記録メディア³⁾、ガスセンサー⁴⁾、などへの応用など幅広く行われている。多くの種類のあるフタロシアニンのなかでもチタニルフタロシアニン（以下、TiOPc）は、近赤外線領域（760-830nm）において非常に高い光電導感度を有することが知られている⁵⁾。そのため、TiOPcは近赤外線領域で発振する半導体レーザーを光源とするレーザービームプリンタやデジタル複写機の感光体の電荷生成層に用いられている⁶⁾。

TiOPcはいくつかの結晶形を持っていることが知られており⁷⁾、結晶形とキャリア移動度⁸⁾、光電導感度⁹⁾、などとの関係が研究されている。しかし、TiOPc薄膜の結晶構造や分子配置がキャリアの挙動にどのように影響を与えるかは、まだ十分には明らかにされていない。本研究では基板温度を約 $-160\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させて結晶性の異なるTiOPc蒸着膜を作製し、その結晶性と表面のモフォロジー、および光電導特性との関係を調

べた。

2. 実験方法

2.1 TiOPc 蒸着膜の作製

TiOPc 薄膜の作製は通常の抵抗加熱式の真空蒸着法により行った。蒸着源には高純度の α 型TiOPc粉末（東洋インキ(株)製）を用いた。基板には、透明導電（ITO）ガラスとCorning 7059ガラスの2種類を採用し、ともに超音波洗浄を十分施してから使用した。基板温度（ T_{sub} ）を $-160\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させ、得られる薄膜の結晶性を変化させた。具体的には、基板温度が $-160\sim 20^{\circ}\text{C}$ の場合には、液体窒素を真空容器内の基板ホルダーへ注入することにより、基板温度を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の精度で一定に保った。また、基板温度が $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の場合には、基板ホルダーに取り付けてあるヒーターを利用して、基板温度を $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の精度で一定に保った。薄膜作製時の条件は、蒸着時の容器内の真空度を $2.7\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下に保ち、蒸着源の温度は 393°C 一定とした。蒸着速度は、液体窒素を用いて基板を冷却した場合は約 $8\text{nm}/\text{min}$ 、ヒーターを使用した場合は（蒸着源-基板間距離が短くなるため）約 $20\text{nm}/\text{min}$ であった。これらの条件の下で膜厚 $2\sim 3\mu\text{m}$ のTiOPc薄膜を作製した。

試料薄膜の膜厚は水晶発振式モニターおよび探針式表面粗さ計（Sloan社, Dektak 3030）により測定した。得られた薄膜の結晶性はX線回折装置（理学電機(株), MG-210, $\text{CuK}\alpha$, 加速電圧： 30kV , 電流： 15mA ）

* 茨城大学 工学部 (〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaraki Univ. (12-1, Nakanarusawa 4-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 316)

を用いて評価した。また、試料薄膜の光透過スペクトルを分光光度計(株式会社日立製作所, 100-20型)を用いて測定した。

2.2 TiOPc 薄膜表面の STM 観察

光電導は、試料薄膜のモフォロジーの影響を受ける現象であるため、TiOPc 薄膜の表面を STM (倉敷紡績: Kurasurf-101A) により観察した。STM 観察は表面の凹凸を観察する程度の解像度で行い、基板温度を変化させて作製した TiOPc 薄膜の表面形状を比較した。画像の取り込みサイズは $2500\text{nm} \times 2500\text{nm}$ 、探針の深さは 100nm とした。

2.3 光電導の測定

本研究では、TiOPc 薄膜の結晶性と光電導性の関係を検討した。TiOPc 蒸着膜は電気伝導の異方性を示すため¹⁰⁾、光電導も異方性を有すると考えられる。そこで、TiOPc 薄膜の基板に垂直の方向(膜厚方向)と平行な方向(面方向)の光電導をしらべるため、それぞれ、サンドイッチ電極セルと表面電極セルの2種類の試料を作製した。それぞれのセルの構造を図1に示す。サンドイッチ電極セルは ITO ガラス基板上に蒸着した TiOPc 薄膜に対向電極として Au ($3\text{mm} \times 8\text{mm}$) を半透明(光透過率: 約10%)に真空蒸着して作製した。一方、表面電極セルは Corning 7059 ガラス基板上に蒸着した TiOPc

薄膜に表面電極として一對の Au ($3\text{mm} \times 8\text{mm}$, ギャップ: 0.5mm) を真空蒸着して作製した。Au 電極の真空蒸着は、真空度を $4.0 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 以下に保ち、蒸着速度約 3nm/s で行った。Au 電極の膜厚は約 60nm とした。Au 電極とリード線の接続には Ag ペーストを使用した。

サンドイッチ電極セルおよび表面電極セルにおける試料薄膜の光電導を測定するために、光源には 150W の白色光を用いた。試料セルをロータリーポンプで十分に排気したクライオスタット中(約 1.33Pa) にマウントし、サンドイッチ電極セルでは直流 2V 、表面電極セルでは直流 20V の電圧を印加して流れる電流をエレクトロメータ(アドバンテスト: TR 8652)で測定した。両セルとも暗状態で電極間に電圧を印加後、2分後にシャッターを開いて白色光を照射、5分間白色光を照射した後シャッターを閉じて、その後の電流の減衰をモニターした。光電導の測定は 20°C で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 TiOPc 薄膜の結晶性および光透過スペクトル

基板温度を変化させて作製した TiOPc 薄膜の X 線回折パターンを図2に示す。基板温度が 20°C のときは、 $2\theta = 26.1^\circ$ ($3.4\text{\AA}$ の面間隔に相当) 付近にかすかなピークが見られ、結晶性は高くはないが基板に対してある程度配向した β 型¹¹⁾ の多結晶膜が得られることが判明した。基板温度が 20°C より高くなるにつれ $2\theta = 26.1^\circ$ のピークが強くなることより、基板温度が高いほど結晶性が高く、基板に対して強く配向した β 型の多結晶膜が得られることがわかった。一方、基板温度が 20°C より低い場合は、 $2\theta = 26.1^\circ$ のピークが見られず、結晶性が低く、非晶質、または、非晶質に近い構造の薄膜が得られた。X 線回折パターンの $2\theta = 26.1^\circ$ のピークの半値幅から Scherrer の式¹²⁾を用いて計算した結晶子径の値を表1に示す。この結果は、多結晶 TiOPc 薄膜の結晶粒の大きさが、基板温度が高くなるにつれて大きくなることを

(a)

(b)

Fig. 1 Electrodes structures for photoconductivity measurements.

(a) sandwich type cell, (b) surface type cell

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of TiOPc thin films vacuum deposited at the substrate temperature of from -120 to 195°C .

Table 1 Substrate temperature dependence of crystallite size of TiOPc thin films.

Substrate temperature (°C)	20	85	145	165	195
Crystallite size (nm)	24	24	34	32	39

Fig. 3 Transmission spectra of TiOPc thin films vacuum deposited at the substrate temperature of from -120 to 195 °C.

示す。

つぎに、基板温度を変化させて蒸着した TiOPc 薄膜の光透過スペクトルを図 3 に示す。基板温度が低いときに得られる薄膜（膜厚：約 2 μm）は鮮やかな青色を呈するが、基板温度が高いときには膜は濃い青色を呈した。透過スペクトルにおいても、基板温度が低い場合の薄膜は 490nm をピークとして広い波長範囲で高い透過率を有するが、基板温度が高くなるにつれ 490nm を中心とする透過帯の透過率が低下し、195℃では全波長域において透過率がほとんどゼロになることが確認された。

3. 2 STMによる TiOPc 薄膜の表面観察

TiOPc 薄膜表面を STM で観察した結果を図 4 に示す。低い基板温度で作製した TiOPc 薄膜表面は滑らかであることがわかる（図 4 (a)）。前述のように、X 線回折の結果は低基板温度の薄膜の結晶構造は非晶質であることを示している。非晶質、すなわち TiOPc 分子がランダムに配置されている状態は、微視的には不規則であっても、巨視的には一様であり、薄膜の表面形状も滑らかであると考えられる。

基板温度が高くなるにつれて、TiOPc 薄膜の表面の凹凸が激しくなる傾向が認められた（図 4 (b)）。基板温度が高い場合は、比較的結晶性の高い結晶粒からなる多結晶 TiOPc 薄膜が得られると考えられる。基板温度が高い場合、X 線回折結果より TiOPc 薄膜内における TiOPc 分子の配向が示唆されたことより、TiOPc の分子は結晶粒内である程度配向していると推定される。

基板温度が高くなるにつれて TiOPc 薄膜の透過率が低下する理由として、薄膜表面の凹凸による光の乱反射、および結晶粒界における光の反射、散乱が考えられる。

Fig. 4 STM images of the TiOPc thin film surface. (a) Tsub = -160 °C, (b) Tsub = 145 °C.

X 線回折の半値幅より求めた表 1 の結晶粒の大きさと可視光領域の光の波長を比べると、結晶粒の大きさが入射光の波長の 1/10 程度であるため、光は TiOPc 薄膜の結晶粒界でレイリー散乱を受ける可能性が考えられる。しかし、この結晶粒が小さい TiOPc 薄膜（低 Tsub）ほど全体として光の透過率が高いことより、X 線から求まる結晶粒界は明確でなく、光の散乱には大きくは寄与しないと考えられる。一方、STM 像の結果に関しては、STM 像観察の解像度が高くないために、X 線回折の半値幅から推定される結晶粒（24~39nm）の 1 つ 1 つは観察できていない。しかし、高 Tsub で作製した薄膜では（図 4 (b)）、大きい微結晶の塊のようなもの（約 500 nm）が観測されている。この大きさは可視光領域の光の波長と同程度であるため、この微結晶の塊の境界ではミー散乱が生じると考えられる。Tsub が高いほどこの微結晶の境界が明確になり、ミー散乱が強まるため、全体として光の透過率が低下する。逆に、低 Tsub で作製した薄膜では（図 4 (a)）、このような明確な微結晶の境界は観察されておらず、全体として光の透過率が高いことが説明される。なお、銅フタロシアニン超薄膜の STM 観察で、分子の配置が変化した部分が島状に観測され凸状になっていることが報告がされている¹³⁾。

3. 3 TiOPc 薄膜の光電導

白色光を照射、および遮断したときのサンドイッチ電

Fig. 5 Rise and decay characteristics of photocurrent of a TiOPc thin film in sandwich and surface type cells.

Fig. 6 Photoconductive sensitivity of TiOPc thin films in sandwich and surface type cells as a function of substrate temperature.

極セルおよび表面電極セルにおける典型的な光電流の立ち上がり、減衰特性を図5に示す。光を照射する前の暗状態の電流を I_d 、光を照射してからの電流を I_p として、図5の縦軸は I_p/I_d とした。なお、光照射はサンドイッチ電極では半透明のAu電極を通して、表面電極ではAu電極間に行った。本論文では、光照射開始7分後の I_p/I_d の値をTiOPc薄膜の光電導感度（光感度）と定義する。図5に一例を示したが、本研究で作製したTiOPc薄膜はすべてサンドイッチ電極セルより表面電極セルの方が光感度が高いという結果が得られた。このおもな原因は、サンドイッチ電極では半透明のAu電極を通しての光照射であるため、TiOPc薄膜に入射する光強度が表面電極セルの場合の約1/10になることである。

本研究で作製したTiOPc薄膜の両電極セルにおける光感度の基板温度依存性を図6に示す。すべての基板温度において、サンドイッチ電極セルより表面電極セルの方が光感度が高く、基板温度が高くなるにつれて、光感度が両電極セルとも低下する傾向が確認できた。TiOPc薄膜の結晶性と光電導との関係はつぎの3.4で

Fig. 7 A model for molecular configurations of TiOPc thin films.
(a) T_{sub} =low, (b) T_{sub} =high.

議論する。

3. 4 TiOPc 薄膜の分子配置モデル

ここで、本研究で作製したTiOPc薄膜に関して、X線回折、STMによる表面観察の結果に基づき、光透過スペクトルおよび光電導の結果を説明する分子配置モデルを提案する。

TiOPcの主たる結晶形は単斜晶系（β型）と三斜晶系（α型）であることがHillerらによって報告されている⁷⁾。TiOPc分子は、大部分の構成原子が平面上に位置し、TiとO原子がその平面から少し飛び出たshuttle-cock形の構造をしている。X線回折の結果、本研究で作製したTiOPc薄膜は基板温度が低い場合非晶質構造をとり、基板温度が高いとTiOPc分子が基板に対してある程度配向して、β型の多結晶になることが示唆されている。これらの結果を考慮すると、基板温度が低い場合と、高い場合のTiOPc薄膜における分子配置は図7のようになっていると推定される。

基板温度が高いときは、TiOPcの分子は膜厚方向の分子間距離が面方向の分子間距離よりも短い状態で、分子面が基板に対して一定角度になるようある程度配向しながら基板に堆積する。これは真空蒸着時に蒸着源から昇華したTiOPc分子が基板に堆積する際に、基板温度が高ければTiOPc分子はその熱エネルギーにより回転または、移動して安定状態に落ち着き、配向した分子配置となることによる。これにSTM観察の結果である、基板温度が高いときのTiOPc薄膜は結晶粒の大き

い多結晶であることを加味すると、図7 (b) が得られる。一方、基板温度が低いときは、蒸着源から昇華したTiOPc分子が基板に堆積する際に、熱的に安定な状態になる前に基板により急速に熱エネルギーを奪われてしまい、ランダムな状態のまま基板に堆積してしまう。このときは、STM観察でも表面は滑らかであったことより、図7 (a) のような分子配置が実現していると考えられる。

この分子配置のモデルを用いれば、光の透過スペクトルの結果(図3) はつぎのように解釈される。低基板温度で作製した薄膜は、非晶質で結晶境界がないため、TiOPc固有の吸収帯以外は透明である。一方、基板温度が高い場合の薄膜は結晶境界が明確で、それによる光の反射、散乱のため、薄膜の透過率は全波長域において低下する、すなわち、不透明になる。

近年、TiOPcにおけるキャリア生成には混入している水分子が関与するという仮説が提案されている¹⁰⁾。この仮説が正しければ、非晶質構造のTiOPcでは分子間の間隙が多く、水分子の混入が多結晶薄膜より容易であり、その結果、光電導感度が高くなること(図6)が説明できる。事実、本研究における光電導の測定はすべて真空中で行ったが、高湿度の雰囲気中で測定を試みたところ、暗電流、光電流とも増加することを確認した。また、フタロシアニン薄膜におけるエレクトロクロミズム現象の観測において、非晶質薄膜であるほど他分子の侵入が容易であることが確認されている¹⁵⁾。

4. 結 論

基板温度を約-160~200°Cの範囲で変化させて、真空蒸着により結晶性の異なるTiOPc薄膜を作製し、その結晶性、表面形状、および光電導を調べた。その結果、低基板温度で作製した薄膜は非晶質であるが、高基板温度の膜はβ型の多結晶であることがわかった。非晶質薄膜の方が、光電導感度が高くなることを確認した。得られた結果を説明するTiOPc薄膜における分子配置モデルを提案した。

謝 辞

本研究において、試料の御提供ならびに御助言を頂いた、東洋インキ製造(株)江橋重行、宮崎修次、水野信一郎の各氏、および榎田年男博士に感謝の意を表わす。

(Received February 21, 1995; Accepted May 30, 1995)

文 献

- 1) Y. Aoyagi, K. Masuda and S. Namba; *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, 164 (1971)
- 2) J. P. Dodelet, H. P. Pommier and M. Ringuet; *J. Appl. Phys.*, **53**(6), 4270 (1982)
- 3) S. Kobayashi, K. Iwasaki, H. Sasaki, S. Ohhara, M. Nishizawa and M. Katayose; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1b), L114 (1991)
- 4) Y. Sadaoka, T. A. Jones and W. Göpel; *Sensors and Actuators*, **1B**, 148 (1990)
- 5) Y. Fujimaki, H. Tadokoro, Y. Oda, H. Yoshioka, T. Homma, H. Moriguchi, K. Watanabe, A. Kinoshita, N. Hirose, A. Itami and S. Ikeuchi; *Proc. 5th Int'l Congress Advances Non-Impact Printing Technol.*, p.37 (1989)
- 6) 大阿久憲一, 中野 弘, 河原達郎, 横田三郎, 竹之内修, 相沢政男; 電子写真学会誌, **25**, 258 (1986)
- 7) W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel and M. Hanack; *Z. Kristallogr.*, **159**, 173 (1982)
- 8) T. Kitamura and Y. Miyazawa; *Proc. 9th Int'l Congress on Advances in Non-Impact Printing Technol.*, p.619 (Yokohama, Japan, 1993)
- 9) T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki and T. Iwayanagi; *J. Phys. Chem.*, **97**, 8026 (1993)
- 10) 紺谷智則, 舩井正義, 和田達明, 竹内 学; *Japan Hard-copy '94 論文集*, p.189 (1994)
- 11) T. Enokida, R. Hirohashi, T. Nakamura; *J. Imaging Sci.*, **34**, 234 (1990)
- 12) 久保輝一郎; *メカノケミストリー概論* (第2版), p.16 (東京化学同人, 1978)
- 13) W. Mizutani, Y. Sakakibara, M. Ono, S. Tanishima, K. Ohno and N. Toshima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1460 (1989)
- 14) Y. Fujimaki; *Proc. 7th Int'l Congress Advances in Non-Impact Printing Technol.*, **vol. 1**, p.269 (1991)
- 15) Y. Kohn, M. Masui, K. Ono, T. Wada and M. Takeuchi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L252 (1992)