

有機デバイスのための有機薄膜の構造と形状の制御に関する基礎研究

福井大学 総合実験研究支援センター
入江 聡

1. 序論

有機薄膜作製技術は有機デバイスの開発において重要な技術である。低分子量の有機分子は数種の結晶多形を持つことが少なくない。しかしその構造を制御することは簡単でない。真空蒸着法により薄膜を作成する場合であれば、蒸着時の基板温度、蒸着速度などを変化させることで結晶構造が変化することがあるが基板を変えてもその上に形成される薄膜の結晶構造が変化する場合もある。これは基板ごとに周期構造の周期や基板と分子の相互作用の強さが変わるからで結晶構造が変わらなくても配向が変化することがある。そこで有機薄膜を基板として用いると有機分子の表面ポテンシャルの複雑さからよく使われる無機基板では生じない特徴あるナノ構造体が作製可能であると考えられる。有機多層膜の研究は数多くあるが、本研究の特徴は1層を構造を制御するためのスペースとし、そのスペースに他の分子と分子間力以外の相互作用が比較的なくて、かつ3回対称の分子を用いている点である。3回対称性分子が六方晶やそれに近い結晶構造を形成すると隣接する等価なサイトが正三角形に近く4回対称性分子とは違った多くの安定構造が作製できると考えられる。これまでの研究で2,4,6-tris(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,5-cyclohexanetrione(TDTCHTO)分子の薄膜ではグラファイト基板上でコメンシュレートに成長し、厚くなると別の構造に大きく構造変化することがわかっている[1]。しかし、6つの水素をメチル基に置換すると最密充填構造をとりインコメンシュレートに成長する[2]。これは分子・基板相互作用と分子間相互作用の微妙なバランスの下で成立しておりあまり一般的ではないと考えられる。

2. 研究結果

2-1 実験内容

本研究では中心に6員環をもち、その1,3,5位に3つのフェニル基をもつ3回対称性分

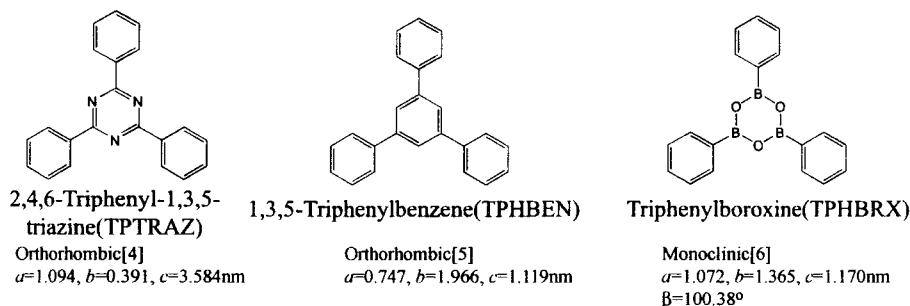


図1 中心に六員環をもつトリフェニル化合物とバルク結晶の晶系と格子定数

子薄膜の結晶構造及びそのモルフォロジーについて研究を行った[3]。中心の6員環にはトリアジン環、ベンゼン環、ポロキシン環の3種を用いた。分子構造及びバルク結晶の格子定数は図1の通りである。

薄膜は真空蒸着法により作製した。膜厚は作製後原子間力顕微鏡で測定し10nmから200nm程度までの薄膜になるように蒸着時間を調整した。薄膜の結晶構造は透過型電子顕微鏡(TEM) JEOL JEM2000FXを用いて制限視野電子回折(SAED)法で調べた。また、薄膜結晶のモルフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)SEIKO SPI3700により観察した。また、バルク結晶の結晶成長と比較するためにアセトン溶液から成長させた結晶を偏光顕微鏡(POM)を用いて観察した。またトリフェニルポロキシン薄膜は室温の下では非常に不安定で蒸発が他の2種と比べ速かったので他の2分子同様の測定・観察に加えて蒸発する様子もAFMで観察した。

2-2 トリフェニルトリアジン(TPTRAZ)

図2はTPTRAZ薄膜のAFM像である。全体として非常に細長い結晶となったが膜厚もほとんど変わらないので針状の結晶というより1辺が極端に長い板状の結晶であった。また全体的に少しカーブしたモルフォロジーをもつ傾向も見られた。

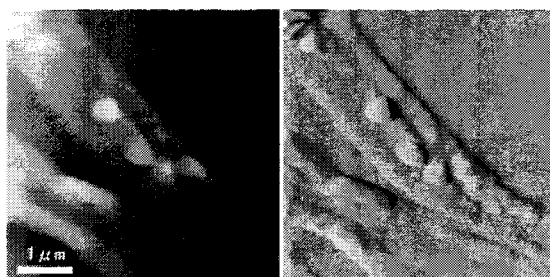


図2 Triphenyltriazine薄膜結晶モルフォロジー
(左はHeight像、右はDeflection像)

図3はTPTRAZ薄膜のSAEDパターンである。図の上下に非常に長い基本単位格子をもったネットパターンが見られる。図中垂直方向と水平方向の1次の回折点は消滅側により、強度が弱くなっている。この基本単位格子に対応する面間隔は0.39nmと3.6nmに対応し2つの回折点の中心に対するなす角度は90°であった。Lidermanらの研究により明らかにされたバルク結晶の単位格子[4]と比較し検討した。その結果、バルク結晶の(010)と(001)の面間隔が0.391nm、3.58nmでありほぼ一致し、(010)と(001)のなす角度が90°であり、制限視野回折パターンから得られた結果と一致していた。したがって薄膜結晶の結晶構造はバルク結晶と同じでありb軸とc軸が基板に対して平行でa軸が基板に垂直になるように成長していると考えられる。図4はTPTRAZアセトン溶液のガラス板への滴下により生成したバルク結晶のPOM像である。バルク結晶のモルフォロジーは薄

膜結晶同様細長い形状でありまた全体でレターデーションは一様であるので厚さや結晶の配向はレターデーションから判断する限り一定であると判断できる。これらのPOM像から得られたことはバルク結晶も薄膜結晶もあまり違いがないことを示しておりAFMやTEMから得られた両者の結晶構造が一致していることを支持している。

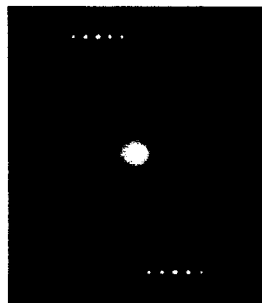


図3 Triphenyltriazine薄膜結晶の制限視野電子回折パターン

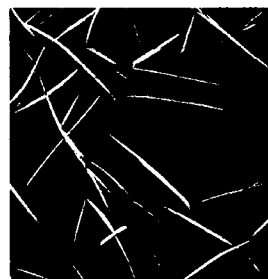


図4 Triphenyltriazine薄膜結晶のPOM像

薄膜結晶の結晶構造がバルク結晶と同じであること、基板に接触している面が bc 面(100)であることから図5のように基板に対して結晶成長していることがわかる。制限視野電子回折においては電子回折パターンとTEM像を方向を考慮して比較することで結晶の形状と結晶軸の関係を導き出すことができる。TPTRAZの場合には図4の b 軸方向に結晶が細長く成長していることがわかった。

したがって、TPTRAZ分子は分子面をあわせるようにつながりカラム構造をつかって成長しやすく成長速度も格段に速い。そのカラム同士がくっつき2次元的な成長を行っている。その2次元成長膜上に成長するのはもっとも成長速度が遅い。

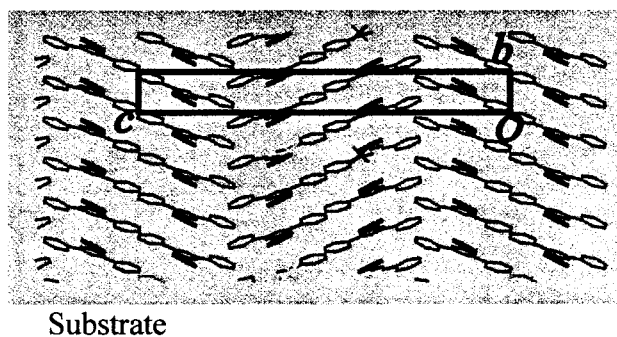
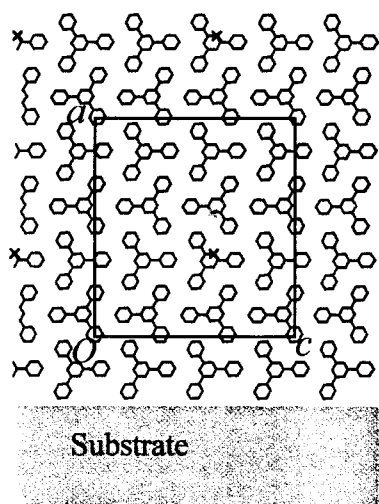


図4 Triphenyltriazine薄膜の結晶構造と分子配向

2-3 トリフェニルベンゼン(TPHBEN)

図6はTPHBEN薄膜のAFM像である。結晶の形状はほとんどの角度が直角からなる多角形であり、場所によっては長方形の結晶も見られた。膜厚はどの結晶も一定で板状結晶であり、結晶粒間でもほぼ同じ膜厚の結晶が多く見られた。図7はTPHBENの薄膜結晶のSAEDパターンである。図の水平方向と垂直方向に2辺をもつ基本単位格子からなるネットパターンが見られる。この基本単位格子はそれぞれ水平方向が2.03nm、垂直方向が1.12nmの面間隔に対応し面間角は 90° であった。TPTRAZ同様にバルク結晶の単位格子[5]と比較するとバルク結晶の(010)、(001)の面間隔はそれぞれ1.98nm、1.12nmで2面のなす角度は 90° であり、回折パターンの基本単位格子はこの2面に対応することがわかる。図8はTPHBENアセトン溶液を滴下し作製した結晶のPOM像である。針状結晶ができる場合が多いが、濃度などの条件の違いにより図のような長方形型の結晶が多くできる場合もあった。この結晶の形状はAFMやTEMで観察できた結晶によく似ておりこのこともバルク結晶と薄膜結晶の構造の一致を示している。

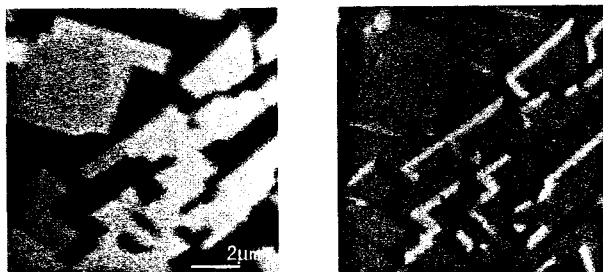


図6 トリフェニルベンゼン薄膜のAFM像
(左はHeight像、右はDeflection像)

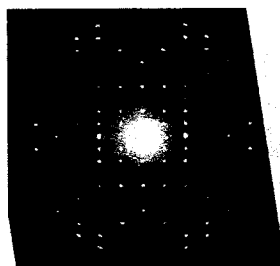


図7 トリフェニルベンゼン
薄膜のSAEDパターン

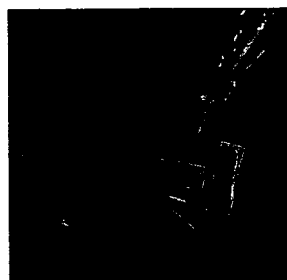


図8 トリフェニルベンゼン
薄膜のPOM像

バルク結晶の結晶構造を基に描いた薄膜の結晶構造は図9の通りである。

TPTRAZとは異なり分子面は基板面に対して平行であり層状構造をなしながら成長していることが分かる。また結晶形状が細長くないことは分子層内の結晶成長速度にはあまり方向依存性がないことを示している。

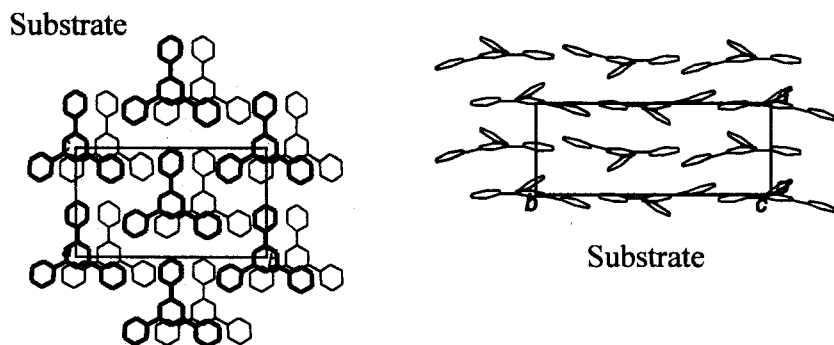


図4 Triphenylbenzen薄膜の結晶構造と分子配向

2-4 トリフェニルボロキシシン

トリフェニルボロキシシン薄膜は以前の研究においてバルク結晶[6]とは異なる六方晶系の単位格子を持つ薄膜特有の結晶構造を示すことを明らかにした[7]。この構造は膜厚がある程度厚くなっても維持されるが、分子同士の結びつきが弱く室温、大気圧においても他のTDTCHTO、TPTRAZ、TPHBENと比べて非常に速く蒸発する。そこで膜厚の違いによる蒸発速度の違いを調べた。大気中では大気中の水を取り込みフェニルボロン酸分解する分が加わるが大気の組成を制御することは難しいのでアルゴン雰囲気中の蒸発速度を調べた。蒸発するにつれて結晶の体積も側面積も小さくなるのだが蒸発速度は大きさには依らないことを以前に報告したが膜厚が変わってもこの傾向があった。従って時間当たりの体積減少量は結晶の大きさに依らずほぼ一定であった。体積減少量は膜厚約50nmより小さくなると蒸発速度が顕著に大きくなることを示していた。詳細はさらなる検討が必要であるが基板に近い分子層では歪みが大きく分子間の結びつきが弱いこととその上に成長できるより安定な構造がないことに原因があると考えられる。

3. まとめ

本研究で用いたTPTRAZとTPHBENは分子面を考えることはできるものの平面的とはいえない程度に中心の6員環とフェニル基の間にはねじれがある。このねじれはTPTRAZではカラム構造へとつながりヘリングボーン構造が形成された。このことはねじれが分子層構造の形成の障害となる一方、分子と基板との相互作用を弱め、TPHBRXのような薄膜独自の構造を形成することを妨げたと考えられる。結果として、分子面が基板面に垂直に立つ傾向へと導いた。一方、TPHBENはTPTRAZと異なり層状構造を安定構造として持つため基板と分子面の相互作用はねじれにより弱かったにもかかわらず層状成長をしたと考えられる。

これまでに調べられた4種類の3回対称性分子の薄膜結晶の成長様式は全て異なっていると考えられるが次のように分類できる。

(1)基板の対称性に従った薄膜特有の結晶構造

(a) 膜厚が厚くなると途中で構造緩和をし、より安定な別の構造を形成する。

TDTCHTO

(b) 膜厚が厚くなっても特有の構造を維持し続ける。

TPHBRX

(2)バルク結晶構造と同じ結晶構造を形成して成長する。

(c) 分子面が基板に平行。

TPHBEN

(d) 分子面が基板に垂直。

TPTRAZ

以前に調べた(a),(b)と比較して本研究で調べた有機基板としての特徴を見てみると(d)では表面において単位格子が一方に長くなって結晶構造を制御できるほど特徴あるポテンシャル面を形成できていないと思われる。一方、(c)は非平面であれば(a)、(b)にはない特徴あるポテンシャル面を形成する反面基板との相互作用が相対的に弱くなり配向の制御が難しくなる。今後、非平面分子でありながら3回対称性をもち基板との相互作用の強い分子の探索と形成された吸着サイトの分子吸着能の定量的評価が細かな構造制御をおこなうための鍵となる。

謝辞

本研究は高柳記念電子科学技術振興財団の多大なご支援をいただいております。財団及び財団の皆様から心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Irie, S. Isoda, K. Kuwamoto, M. J. Miles, T. Kobayashi, Y. Yamashita, *J. Cryst. Growth*, **198/199** (1999) 939-944.
- [2] E. Fujiwara, S. Isoda, T. Ogawa, T. Kobayashi and Y. Yamashita, *Surface Science*, **487** (2001) 118-126.
- [3] S. Irie, S. Ukeda, T. Sasaki, K. Sakurai, *The 14th International conference on crystal growth and the 12th international conference on vapor growth and epitaxy.*, p.325 (2004).
- [4] S. V. Linderman et al., *Zh. Skeukt. Khim.* **25** (1984) 180-181.
- [5] Lin, Y. C., Williams, D. E. *Acta Cryst.*, **B31**, (1956) 318-320.
- [6] C. P. Brock, R. P. Minton, K. Niedenzu, *Acta Cryst.* **C43** (1987) 1775-1779.
- [7] S. Irie, A. sakamoto, S. Ukeda, Y. Tokunaga, K. Isa, T. Sasaki, K. Sakurai., *J. Cryst. Growth*, **237-239** (2002) 2065-2070