金属薄膜上における銅フタロシアニン薄膜の配向 成長 時任静士,坂田二郎,多賀康訓 Film Growth of Copper Phthalocyanine on Metal Film Surfaces Shizuo Tokito, Jiro Sakata, Yasunori Taga

要 旨

高真空(10⁻⁷ Torr)下で,下地の金属(Au,Ag,Cu,Cr)薄膜とその上への銅フタロシアニン(CuPc) 薄膜の真空蒸着を連続して行い,得られたCuPc薄膜の分子配向を赤外反射吸収法とX線回折法によって 調べた。Au,AgとCu上に成膜したCuPc超薄膜(数十分子層に相当)では,金属薄膜表面に対しCuPcの 分子面がほぼ平行で,CuPcバルクの結晶系とは異なった配向をとることが分かった。その上にさらに膜 を成長させると(厚さ1000Åまで),成長した膜での分子面は金属薄膜表面に対し少し傾いた配向とな る。この配向はb軸が表面にほぼ垂直な α型結晶構造に相当する。一方,Cr上に蒸着したCuPc薄膜での 分子面はCr表面に対しかなり垂直に立った配向をとる。この配向はb軸が表面に平行な α型結晶構造に相 当する。AuやCu薄膜を大気に曝した後,CuPcを成長させると,その分子配向が大きく変化した。本報 告では,分子配向について金属表面の汚染や分子と金属表面の相互作用からの考察も加える。

Abstract

The molecular orientation in copper phthalocyanine(CuPc) films deposited on metal films of Au, Ag, Cu and Cr has been studied by reflection-absorption infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The molecular planes of CuPc in the ultra-thin films (corresponding to several tens of monolayers) deposited on Au, Ag and Cu films were found to be nearly parallel to the metal film surfaces. Further deposited films (up to 1000Å) on such ultra-thin films have a molecular orientation with the molecular planes inclained away from the metal film surfaces. This corresponds to a crystal of the α -phase with a standing b axis configuration. However, the molecular planes of the CuPc deposited on Cr films are rather perpendicular to the Cr film surface. This CuPc film is in the α -phase with a parallel b axis configuration. The exposure of the Au and Cu films to air influences the molecular orientation of the CuPc deposited on the metal films. Taking into account contamination of the metal film surfaces and the interaction between the surfaces and the CuPc molecules, the molecular orientation is discussed.

キーワード 銅フタロシアニン,薄膜,分子面,配向,金属薄膜表面,結晶性,高感度赤外反射吸収法,X線回折法

1.はじめに

フタロシアニンと呼ばれる有機分子は多数の誘導体 があり,顔料としての用途だけでなくガスセンサ,太 陽電池,非線形光学素子,電子写真感光体,有機電界 発光素子などへの応用が期待されている。中でも,銅 フタロシアニン(CuPc)は代表的な材料で,電子デバ イスへの応用を意識した薄膜の研究が古くから行われ ている。薄膜を形成する分子の配列,配向は下地基板 の種類に依存することが,ガラス,雲母,グラファイ ト,アルカリハライド結晶,半導体などでの研究から 明らかにされている^{1~5}、CuPcに限らず,有機材料を 電子デバイスとして応用しようとする場合,電気信号 や電力(電流)の入出力を電極である金属を通して行 う必要がある。金属電極と有機薄膜との間での電流注 入効率は,電極界面での有機分子の配向や結晶性に依 存することは想像にたやすい。そうした意味からも, 金属上でのCuPcの配向状態を研究することは大変重 要である。しかし,金属上での分子配向を調べた例は 非常に少ない^{6,7)}。例としては,SomorjaiらのCu(111) とCu(100)上での単分子層および多分子層の研究があ る⁶⁾。彼らはLEED観察の結果から,分子が金属表面 に寝た状態で配列し,その配向がバルク結晶(α型や β型)とは異なったものであることを報告している。 初期の単分子層と金属表面の間の強い結合が分子配向 に重要な働きをしていると指摘している。金属表面に 配列する個々の分子の向きは金属表面と分子との相互 作用によって決定されている可能性が強い。

我々は,有機物質と無機物質の表面,界面の研究の 一環として,金属薄膜上のCuPc薄膜成長における分 子配向について系統的な実験を行った⁸)。金属薄膜と しては,簡便な真空蒸着法で容易に作製できるものに 着目し,単結晶やエピタキシャル膜といった特殊な表 面ではなく一般的な多結晶(微結晶)の金属薄膜表面 に,CuPc分子を飛来させたらその分子はどの様に配 列しながら薄膜を形成するのだろうか。代表的な4種 類の金属(不活性なAuとAg,活性なCuとCr)を取り 上げ,その薄膜上に膜厚が30Åから1000ÅまでのCuPc 薄膜を成長させ,分子配向と結晶性を赤外分光法とX 線回折法から調べた^{9,10})。本報告では,実験結果を 紹介し,その結果から推測される分子配向のモデルを 提案する。また,下地金属と初期層との相互作用につ いても定性的ではあるが考察を加える。 CuPc薄膜成長を連続(in situ)で行った。金属薄膜は, なるベく平坦な金属表面を得るために,真空蒸着法の 一種であるクラスターイオンビーム(ICB)蒸着法 (イオン化:300V/300mA,加速電圧:2kV)を利用し, 自然酸化膜の付いたSi基板上に1000Åの厚さで作製し た。X線回折から,これらの金属薄膜はいずれも結晶 性(多結晶)であること,また,STM(走査型トンネ ル顕微鏡)観察からは,表面凹凸が50Å以下のなだら かなものに抑えられていることが確認できた。この金 属薄膜表面へのCuPc蒸着は約30Å/minの成膜速度で行 った。蒸着時の真空度は1×10⁷Torrを確保した。なお, 膜厚は補正した水晶振動子式膜厚計(Inficon XTC)で 正確にモニターした。



Fig. 1 Molecular structure of copper phthalocyanine.



 1 銅フタロシアニンの成膜 本研究での薄膜作製に用いたCuPc (Fig. 1)は市販(東京化成(株))のものを Train Sublimation 法¹¹⁾で精製したもので ある。精製したCuPcは金属光沢のある針 状結晶で,元素分析(C,H,N)結果は 理論値と良く一致した。下地の金属薄膜 にはAu,Ag,Cu,Crの4種類の金属を用 いた。清浄な金属薄膜表面にCuPc薄膜を 成長させるため,Fig.2に示す2元真空蒸 着装置内で金属薄膜形成とその上への





また,金属薄膜を大気に曝した場合,その表面での 分子配向がどう影響されるかを調べる目的で,作製し た金属薄膜を50時間ほど大気に暴露し,その後に CuPcを成膜(*ex situ*)した試料も作製した。

2.2 分子配向と結晶性の評価方法

薄膜を形成する分子配向と結晶性の評価には赤外分 光法とX線回折法を用いた。薄膜の下地が金属である ことから,赤外反射吸収法(RAS)が高感度で利用で きることに着目した12)(Fig. 3)。この方法では基板 に対し高角度(約80°)でP偏向の赤外光を入射させ, その反射光強度から赤外吸収(RAIR)スペクトルを得 る。基板表面に垂直方向の強い電場が形成されるため、 この方向に遷移モーメントを持つ成分のみを選択的に 検出できる。有機分子の配向を調べる方法として広く 利用されている12,13)。 分子配向評価に用いた遷移モ ーメントはベンゼン環のC-H変角振動で,1125cm⁻¹に 面内変角振動,725cm⁻¹に面外変角振動の吸収モード がある。両者の吸収強度の比率によって,薄膜を形成 する分子の平均的な配向が評価できる。CuPc分子が ランダムに配向している場合の赤外吸収スペクトルと して, CuPc微結晶粉末をKBrに添加したペレットの透 過赤外吸収スペクトルを測定した。



Fig. 3 Geometry of the sample for RAS measurements. $\theta = 80^{\circ}$.

ハ薄膜(約100

X線回折(θ-2θ)では,比較的厚い薄膜(約1000Å) の定性的な結晶性を評価した。理学電機のRAD-2Bで, CuKα線を用いて,3から30°の範囲で測定した。比較 のために,CuPc微結晶粉末のX線回折パターンも測定 した。

3.実験結果

3.1 *in situ* 条件での配向成長

分子がランダムに配向したKBrペレットの吸収スペクトルでは,多数の赤外吸収モードが観測された (Fig. 4 (a))¹⁴。このランダム配向の場合,面外モー



Fig. 4 (a) IR absorption spectrum of purified CuPc in a KBr pellet and RAIR spectra of the CuPc thin films (110Å thick) deposited on (b) Au film, (c) Ag film, (d) Cu film and (e) Cr film.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 31 No. 1 (1996.3)

ド(725cm⁻¹)に対する面内モード(1125cm⁻¹)の強度 比は約1.3で,強度に大差はない。ところが, in situ条 件で金属膜上に成長させたCuPc薄膜では,全く異な る赤外吸収(RAIR)のスペクトルが得られた。Fig. 4 の(b)-(e)にAu, Ag, Cu, Cr上の膜厚110Åの薄膜での 結果示す。Au, Ag, Cu上のCuPc薄膜の赤外吸収スペ クトルでは,面外モードが非常に強いのに対し,面内 モードは無視できるほど小さい。この結果はCuPc分 子面が金属表面にほぼ平行であることを示唆してい る。一方,これらの結果とは対称的に,Cr上のCuPc 薄膜では,面内モードの方がより強く観察された。膜 厚の異なる試料での結果も含めて,面外モードに対す る面内モードの強度比をまとめたのがFig. 5である。 Au, Ag, Cu上の超薄膜(約30Å)での強度比は約50 と著しく大きい。しかし,膜厚が厚くなるとその強度 比は徐々に低下する傾向を示した。一方, Cr上の薄膜 では,面内モードの方が強く,強度比は約0.2であっ た。この強度比は膜厚が110Åから1000Åの間ではほぼ 一定の傾向を示した。この1.3より小さい強度比は CuPc分子面がCr表面に対しほぼ垂直であることを意 味する。





Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) α-CuPc powder and the CuPc films (1000Å) on (b) Au film, (c) Ag film, (d) Cu film and (e) Cr film.



Fig. 5 RAIR intensity ratios of an out-of-plane band at 725cm⁻¹ to an in-plane band at 1125cm⁻¹ as a function of film thickness in CuPc films deposited on four different metal films.

る。一方, Cr上のCuPc薄膜では,回折間隔が13.2Åに 対応する強い回折ピークのみ観察され,この回折は容 易にα型結晶の(200)面からの回折に帰属できる¹⁷。 分子は基板面に対しほぼ立った形で結晶化しているこ とを示唆している。この(200)回折は,ガラス基板 のようなアモルファス基板上に成長させた場合に見ら れる典型的なピークである。

3.2 ex situ 条件での配向成長

AuとCu上に, ex situ条件で成長させたCuPc薄膜の 赤外吸収スペクトルとX線回折パターンをFig.7,8に 示す。大気に曝した金属薄膜上での分子配向は曝さな い場合(in situ)と大きく異なった。

赤外吸収スペクトルでは,顕著な面内モード (1125cm⁻¹)の吸収が観察された。特に,Cu上では, 面外より面内モードの方が強く観察された。X線回折 の結果は,Cu上では結晶域のほとんどが(200)配向 であり,Au上では一部の結晶域が(200)配向となっ ているとを示している。以上,金属表面が大気に曝さ れると,分子が金属表面に立った配向で薄膜成長する ことが分かった。特に,活性なCu表面の方がその傾 向が強い。一方,Cr上の場合は,赤外吸収とX線回折 ともにin situとex situの結果に差は認められず,大気 暴露の影響が明確には現れなかった。

4.考察

RAS法とX線回折法の結果は,4種類の結晶性金属 薄膜表面に成長させたCuPc薄膜が高配向して成長す ることを示した。しかし,その配向方向は金属の種類 に依存している。実験結果を基に,in situ蒸着の場合 の分子配向モデルをFig.9に示す。

Fig. 5,6の結果から,Au,Ag,Cu上では,初期の 数十~100Å(数十単分子層に相当)程度までは,分子 面を金属表面に完全に平行にした配向で薄膜の成長が 起こる。さらに膜を成長させると,分子面は若干傾き, 金属薄膜面に垂直方向にb軸をもつα型結晶構造で成 長することが推測される。よって,薄膜全体(平均) としては,CuPcの分子面は基板にほぼ平行な配向と なる。初期層の分子が完全に平行であるのは清浄な金 属面とCuPc分子との間で強い相互作用が働いている ためと考えられる。類似の結果がCu単結晶上に成長 させたCuPcエピタキシャル超薄膜のLEEDやSTMの観 察から報告されている⁶。一方,Cr上では,初期から



Fig. 7 RAIR spectra of the CuPc films deposited on (a) Cu film and (b) Au film.



Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the CuPc films deposited on (a) Cu film and (b) Au film.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 31 No. 1 (1996.3)

CuPc分子は金属表面にほぼ垂直,b軸は基板に平行な α型結晶で成長することが推測できる。このCr上の分 子配向はAu,Ag,Cuの場合と全く対称的である。な お,この実験で作製できるCuPc薄膜は多結晶体(微結 晶の集合体)でああるため,Fig.9のモデルはあくま でも膜全体の平均化した分子配向を表現するものであ る。

なぜ,金属によって配向が異なるのか。Fig. 7,8に 示したex situ蒸着の結果から分かるように,分子配向 は金属表面の状態の影響を受ける。金属表面を大気に 曝すということは表面が酸化物層や吸着水で覆われる ことを意味する。不活性なAuの場合は酸化されない ためその影響は少ないが, Cuの場合は表面酸化の影 響が著しい。表面酸化などの汚染はCuPcと金属表面 との相互作用を弱めることが予想される。Cr表面上の 場合, in situとex situの両方で, 分子が立って配向す る。一般のガラス基板や熱酸化Si基盤上でCuPc分子 が立つこと,大気に曝したCu表面上でも分子が立つ ことから推測すると,1×10⁻⁷Torrの高真空のin situ条件 下でも,Cr表面が酸化されていることが考えられる。 実際,Crの酸化物生成エネルギーは他の金属より大き く,表面は非常に酸化され易い1%)。但し,清浄なCr 表面であれば, Fig. 9(a)の分子配向となるかどうかは, 超高真空下でのin situ実験で確認する必要がある。

以上の結果より,金属薄膜表面上でのCuPc初期層 の分子配向は金属表面とCuPc分子との相互作用によって決定される。その後の配向成長は分子間のファン デアワールス相互作用によって進み,成長途中からは 安定なα型結晶(バルク)構造で成長すると考える。

5.まとめ

今回,高純度化したCuPcを4種類の金属薄膜上に真 空蒸着し,その成長過程を分子配向や結晶性の観点か ら調べた。RAS法とX線回折法を併用することで,配 向成長に関した幾つかの重要な知見を得ることができ た。その中で,有機分子と基板との相互作用が薄膜の 配向成長を支配するとの結論を得た。銅フタロシアニ ン薄膜を電子デバイスに応用する場合に清浄な電極表 面を用いることで,分子面が電極と接した接合が形成 でき電極から薄膜への電子注入が容易になると推測さ れる。今後はこれらの知見を生かしたデバイスへの展 開が期待される。

参考文献

- 1) Ashida, M. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 39-12(1966), 2625
- 2) Ashida, M. : Bull. Chem. Soc. Jpn., 39-12(1966), 2632
- Komiyama, M., Sakakibara, Y. and Hirai, H. : Thin Solid Films, 151(1987), L109
- Hara, M., Sasabe, H., Yamada, A. and Garito, A. F. : Jpn. J. Appl. Phys. Part.II, 28-2(1989), L310
- Nebesny, K. W., Collins, G. E., Lee, P. A., Chau, L.-K., Danziger, J., Osburn, E. and Armstrong, N. R. : Chem. Mater., 3(1991), 829
- Buchholz, J. and Somorji, G. A.: J. Chem. Phys., 66-2 (1977), 573
- 7) Lippel, P. H., Wilson, R. J., Miller, M. D., Woll, Ch. and



Fig. 9 Models for the film growth of CuPc on (a) Au, Ag, Cu films and (b) Cr film.

Chiang, S. : Phys. Rev. Lett., 62-2(1989), 171

- 時任静士,坂田二郎,多賀康訓:第54回応用物理学会講 演予稿集,No.3(1993),29p-ZY-2,1132
- 時任静士,坂田二郎,多賀康訓: Mol. Electron.
 Bioelectronics (応用物理学会有機バイオエレクトロニ クス分科会会誌), 4-4(1993), 266
- Tokito, S., Sakata, J. and Taga, Y. : Thin Solid Films, 256-2(1995), 2182
- Wagner, H. J., R. O. Loutfy and C-K. Hsiao : J. Mat. Sci., 17-10(1982), 2781
- 12) 末高洽: 分光研究, 26-544(1977), 251
- Walczak, M. M., et al. : J. Am. Chem. Soc., 113-7(1991), 2370
- Tokito, S., Sakata, J. and Taga, Y.: J. Appl. Phys., 77 (1995), 1985
- Stymne, B., Sauvaage, F. X. and G. Wettermark : Spectrochimimaca. Acta, 35A(1979), 1195
- Debe, M. K. and Kam, K. K. : Thin Solid Films, 186(1990), 289
- 17) Debe, M. K., Poirier, R. J. and Kam, K. K. : Thin Solid Films, 197(1991), 335
- Stull, D. F. and Propheet, H.: "JANAF Thermochemical Tables 2nd ed.", NSRDS-NBS 37, (1971)



坂田二郎 Jiro Sakata 生年:1954年。 所属:薄膜・表面研究室。 分野:薄膜物性の研究。 学会等:応用物理学会,日本化学会,高 分子学会会員。 工学博士。



多賀康訓 Yasunori Taga

- 生年:1944年。
- 所属:デバイス部。
- 分野:機能薄膜の開発,表面・界面現象 の解析。
- 学会等:応用物理学会,American Vacuum Soc.,Materials Research Soc.会員。 工学博士。

著者紹介



 時任静士 Shizuo Tokito
 生年:1958年。
 所属:薄膜・表面研究室。
 分野:有機薄膜及び有機無機複合薄膜の 光・電子機能に関する研究。

学会等:応用物理学会,American Vacuum Soc.会員。 工学博士。