

# KBr 基板上に堆積したチタニルフタロシアニン蒸着膜の 結晶構造と表面形態

## Crystal Structure and Surface Morphology of Titanyl-phthalocyanine Evaporated Film Deposited on KBr Substrate

中野寛之<sup>†</sup>, 南川亜有美<sup>††</sup>, 内田悦行<sup>†</sup>, 小嶋憲三<sup>†</sup>, 大橋朝夫<sup>†</sup>, 落合鎮康<sup>†</sup>

Hiroyuki NAKANO, Ayumi Minagawa, Yoshiyuki UCHIDA,

Kenzo KOJIMA, Asao OHASHI and Shizuyasu OCHIAI

**Abstract** Orientational thin films of metal phthalocyanine are expected to the application of optical computer element, such as optical switching and memory. Our research group has reported nonlinear optical characteristics and morphologies of vanyl-phthalocyanine (VOPc) films. In this paper, titanyl-phthalocyanine (TiOPc) that the molecular structure was similar to VOPc was noticed. We investigated crystal structure and surface morphology of TiOPc thin films prepared on KBr substrate by Vis/UV spectra measured with Vis/UV spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), second-order harmonics(SH) and third-order harmonics (TH) detected by using Maker fringe method and Atomic Force Microscope (AFM) images. From those results, it is indicated that TiOPc thin film on KBr substrate grows epitaxy. Moreover, it is shown that the surface of TiOPc film is formed by island crystals.

### 1. まえがき

高度情報化社会が急速に進む中、コンピュータデバイスに対する高速化、大容量化、小型化の要求はとどまることを知らない。これまで無機の非線形光学材料を中心に各種デバイスの研究開発が行われてきたが、有機材料に幾多の有望性(無機材料に比し大きな非線形光学感受率、高速の応答、分子設計の多様性など)が見出されたことから、有機非線形光学材料に関する研究も活発に行われるようになった。しかし有機材料は、多結晶化しやすく配向制御が難しいことや熱による分解・破壊が起こりやすいなどといった問題も多く、現在でも実用化の例は多くない。

有機非線形光学材料の一つであるフタロシアニン系化合物は合成が比較的容易であり、耐熱性、耐光性、耐候性、耐薬品性などの使用面で優れた特性<sup>1)</sup>を持っており、 $\pi$ 共役系分子であることから、フタロシアニン系化合物によって作成された配向性薄膜は、非線形光学素子や有機トランジスタ、化学センサー、太陽エネルギー変換素子などへの応用が期待できる。

これまで当研究グループでは、数あるフタロシアニン系化合物のなかから、とりわけバナジルフタロシアニン(VOPc)に注目し報告<sup>2)~4)</sup>を行ってきた。VOPc分子は、中心金属のバナジウム(V)と軸配位子の酸素(O)がフタロシアニン配位子の面から突き出たピ

ラミッド5配位構造と呼ばれる構造を有している。このような非対称な分子構造を持つものは、対称性を持つ分子構造(平面分子構造)のものよりも一般的に大きな非線形光学感受率を示す<sup>5)</sup>。

フタロシアニン系化合物の結晶構造や物性は配位している中心金属の種類によって様々に変化するが、中心金属イオンの配位数が同じ場合、その分子構造や形成する結晶構造がほぼ同じとなる、いわゆる同型現象を示すことが多い。そこで、VOPcと同じ中心金属イオンの配位数をもち、なおかつ軸配位子の種類が同じであるチタニルフタロシアニン(TiOPc)に着目した。本論文では、可視・紫外光(Vis/UV)吸収スペクトル、X線回折パターン、第2次高調波(SH)および第3次高調波(TH)強度測定、原子間力顕微鏡(AFM)像を用いて、臭化カリウム(KBr)基板上に作成したTiOPc薄膜の結晶構造と表面形態について評価・検討を行った。

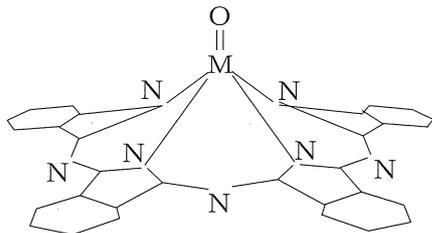
### 2. 試料および実験方法

本研究では、蒸着材料として、チタニルフタロシアニン(TiOPc) [Aldrich Chem. Co. 製]を用いた。VOPc分子およびTiOPc分子の分子構造を図1に示す。VOPc分子とTiOPc分子は同型の分子構造であり、ともに中心金属イオンと酸素原子が片方へ突き出たピラミッド5配位構造を有している。分子の高さは、VOPcが $2.2\text{Å}^0$ でTiOPcが $2.3\text{Å}^0$ である。

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

<sup>††</sup> 愛知工業大学大学院 工学研究科  
電気電子工学専攻 (豊田市)

本実験では、分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて KBr 基板の上に TiOPc 薄膜を成膜した。基板材料には、KBr(100)面単結晶[フルウチ化学株式会社製]を用いた。基板の大きさは  $10 \times 10 \text{mm}^2$  である。KBr 基板は使用直前に大気中で劈開し、基板表面のクリーニングのため真空中  $350^\circ\text{C}$  で 1 時間の予備加熱を行った。また、蒸着材料の TiOPc 粉末に対しても不純物をとばし精製するために真空中  $300^\circ\text{C}$  で 2 時間の予備加熱を行った。予備加熱後、表 1 の条件下で試料 1~5 を作成した。膜厚は試料 1: 約 50nm、試料 2: 約 90nm、試料 3: 約 120nm、試料 4: 約 140nm、試料 5: 約 160nm であった。



中心金属 M: V もしくは Ti

図 1 VOPc と TiOPc の分子構造

作成した試料の可視・紫外光 (Vis/UV) 吸収スペクトルを可視・紫外光分光光度計(島津製作所(株)製 UV-1200)、格子面間隔を X 線回折装置(島津製作所(株)製 XD-D1)を用いて測定した。TiOPc 薄膜表面の観察には、原子間力顕微鏡: AFM (OMICRON 製)を用いた。また、第 2 次高調波(SH)および第 3 次高調波(TH)強度の測定には、回転式メーカーフリンジ法<sup>7),8)</sup>を用いた。レーザー源として、Nd:YAG レーザ(出力: 455mJ、波長: 1064nm、パルス幅: 5ns、繰り返し周波数: 10Hz)、SH・TH の検出には光電子増倍管(LeCroy 社製 9300 series)を用いた。試料と入射光との関係を図 2 に示す。試料の損傷を防ぐため、レーザーを基板側から入射した。X 軸は試料の回転軸、Z 軸は入射光の方向である。Y 軸と Z 軸が直交する時を入射角度 0deg.とし、試料台を  $-50 \sim 50 \text{deg.}$  の間を 1deg.間隔で回転させ SH・TH 強度を測定した。

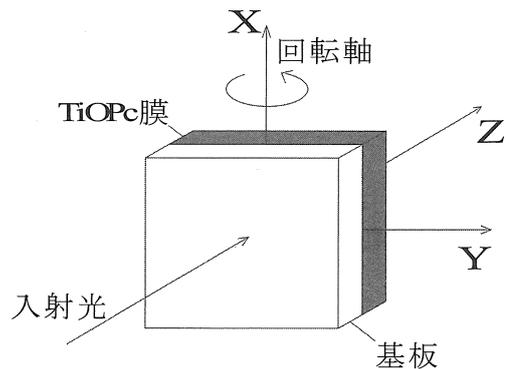


図 2 レーザ光照射された試料配置

### 3. 実験結果及び検討

図 3 に KBr 基板の上に作成した TiOPc 薄膜の Vis/UV スペクトルを示す。図 4(a)に示すように、KBr 基板では VOPc、TiOPc 薄膜ともに 1 辺が 1.40nm の正方格子 (3×3 タイプ) でエピタキシー成長する<sup>6)</sup>。図 4(a)のように KBr 基板上で VOPc 分子がエピタキシー成長した場合、Vis/UV スペクトルにおいては波長: 810nm 付近にその構造に起因した吸収ピークが出現する<sup>9)</sup>。しかし、図 4(b)に示すような、膜中にミスフィットと呼ばれる  $\pm 0.02 \text{nm}$  程度の格子のずれが発生すると、膜の構造が完全なエピタキシー構造よりもエネルギー準位的に高い状態となるため、810nm に出現していたピークが短波長側へシフト(ブルーシフト)する<sup>9)</sup>。これらのことを踏まえて図 3 をみると、試料 1, 2 では  $780 \sim 810 \text{nm}$  にかけて吸収ピークが確認される。このことは、TiOPc が KBr 基板上でエピタキシー成長していることを示唆する。また、試料 3~5 では、吸収ピークが 810nm よりも短波長側となっている。これは膜厚の増加によって、膜中のミスフィットが増加したことを示している。

図 5 に KBr 基板単独および KBr 基板上に作成した TiOPc 薄膜の X 線回折パターンを示す。KBr 基板および試料 1~5 すべてにおいて回折角  $2\theta = 27.0^\circ$  に回折ピークがみられる。このことから、TiOPc 分子が KBr 基板と同じ面間隔をもつ

表 1 試料 1~5 の蒸着条件

試料番号	1	2	3	4	5
蒸着時基板温度: $T_s$ [ $^\circ\text{C}$ ]	200				
蒸発源温度: $T_e$ [ $^\circ\text{C}$ ]	300				
蒸着時真空度	$10^{-7} \text{Pa}$ 台				
蒸着時間: t [min.]	120	180	240	300	360

て配向していることがわかる。回折ピークから面間隔を見積ったところ 3.3Å となった。ミスフィットの増加によって面間隔にも差異が生じる可能性があるが、本実験での X 線回折パターンからは確認されなかった。

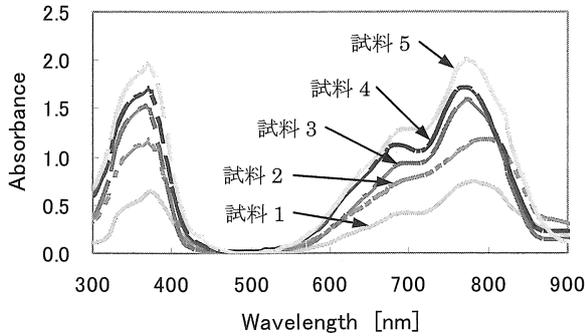


図3 試料 1~5 の Vis/UV スペクトル

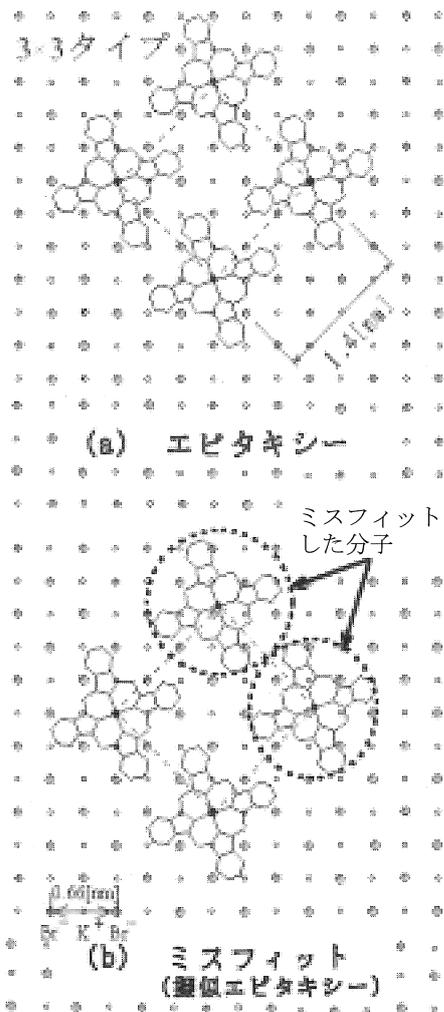


図4 KBr 基板上における VOPc, TiOPc の配列

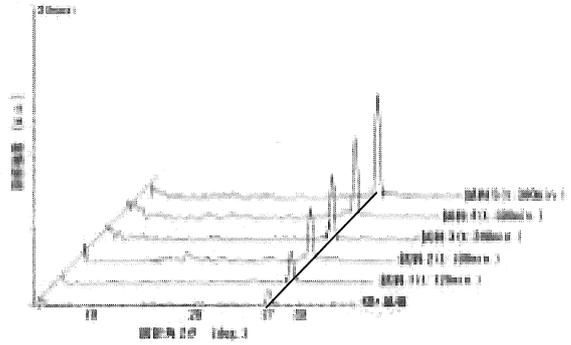


図5 試料 1~5 と KBr 基板単独の X 線回折パターン

図 6 に試料 1~5 の SH 強度の測定結果を示す。多少のバラツキがあるものの試料 1~5 すべてにおいて凹型の角度依存性があらわれている。SH が発生していることと SH 強度が入射角度に対し変化していることを考慮すると、試料 1~5 は TiOPc 分子が基板に対し平行配向し、なおかつ膜の配向が非対称性をもつ構造となっていることが考えられる。つまり、TiOPc 薄膜がエピタキシー構造であることを示唆している。なぜ、SH 強度の測定結果より上記の考察が導かれるのかというと、それは SH の発生メカニズムに根拠を求めることができる。SH の発生には様々なメカニズムが関与するが、VOPc や TiOPc のような非対称性をもった分子の場合、レーザーの強電界によって結晶内部の電子雲が偏歪されることによる分極が SH 発生 の 主 要 因 となる。したがって、図 7(a) のモデルのように、非対称な構造を形成しているエピタキシー成長膜は、レーザーによって電子分極されるため SH が発生する。また、レーザーの入射角度によって膜の分極率が変化するので、SH 強度は入射角度に依存する。それに対し図 7(b) に示した相 II のモデルのように分子配向が対称的な構造とするものは、レーザーによって電子雲が偏歪されても反転した分子同士によって正負がキャンセルされるため分極が起らない。そのため SH が発生しない。したがって、VOPc や TiOPc のような非対称性をもった分子によって形成された膜より SH が発生した場合、その膜はエピタキシー成長膜のような非対称な構造をもった膜であると推察できる。

試料 1~5 における TH 強度の測定結果を示す。試料 1~5 すべてにおいて凸型の角度依存性があらわれている。試料 4 と同基板、同条件、同程度の膜厚をもつ VOPc 薄膜の TH 強度を測定したところ、最大は約 0.04[a.u.]であった。フリッジや測定誤差による値のバラツキはあるが、試料 4 の TH 強度の最大を約 0.02[a.u.]とみると、その差は 2 倍程度ある。TiOPc の結晶構造が I 型や II 型の場合の第 3 次非線形光学感受率  $\chi^{(3)}$  についてはいくつか報告されているが、概ね VOPc の I 型や II 型のものよりも 1/2~1/3 程度小さい

値で報告<sup>5)</sup>されている。本実験によって、エピタキシー構造においても TiOPc は VOPc よりも感受率が小さいことがわかった。

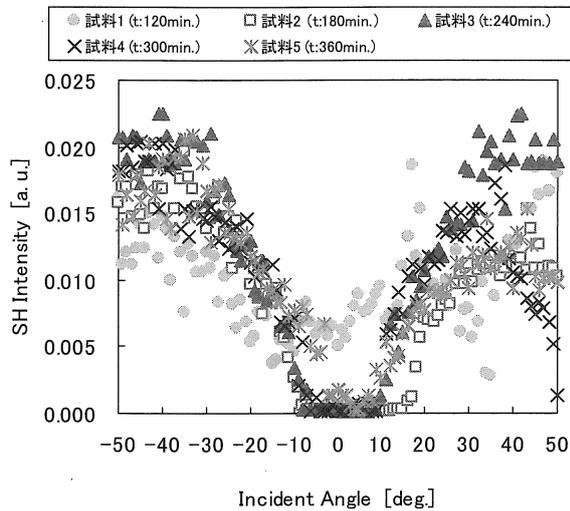


図 6 試料 1~5 の SH 強度測定結果

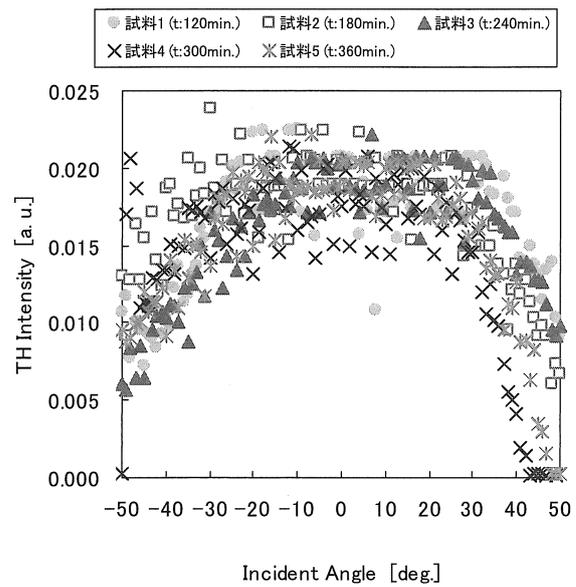
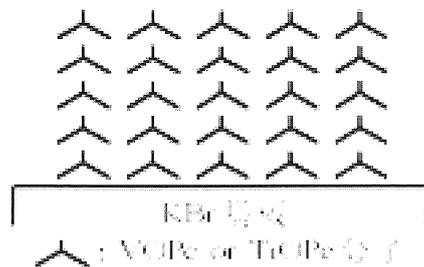
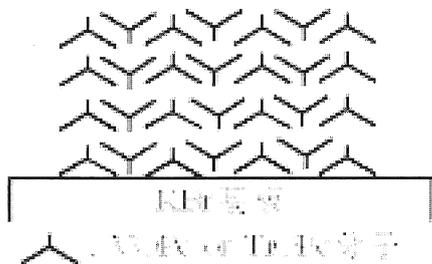


図 8 試料 1~5 の TH 強度測定結果



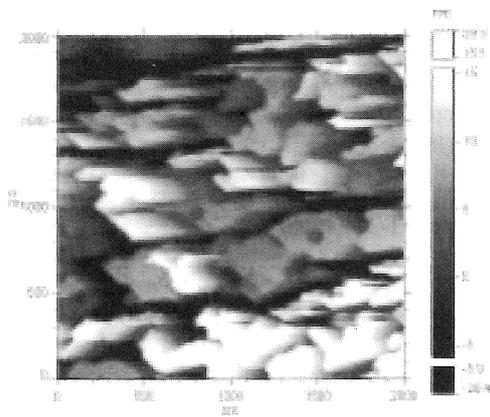
(a) エピタキシー (非対称構造)



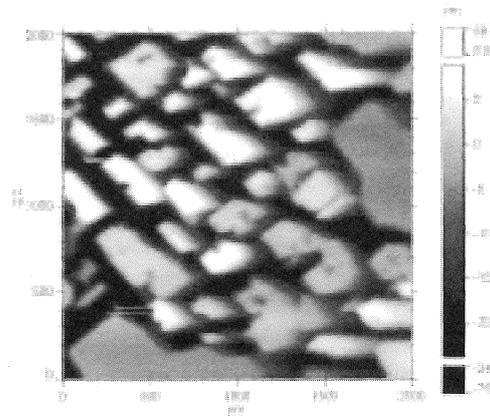
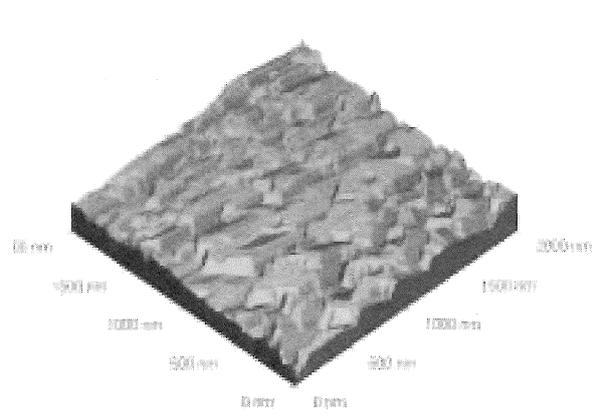
(b) 相 II (対称構造: 隣り合った分子が上下反転)

図 7 VOPc, TiOPc の結晶構造モデル

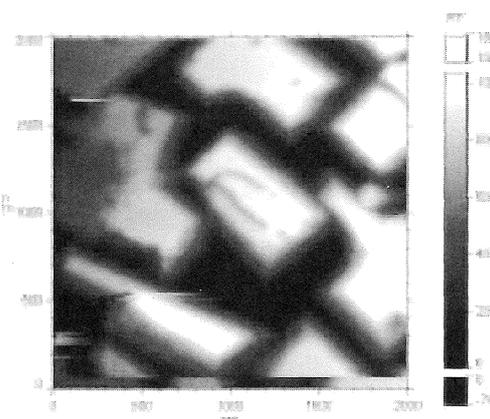
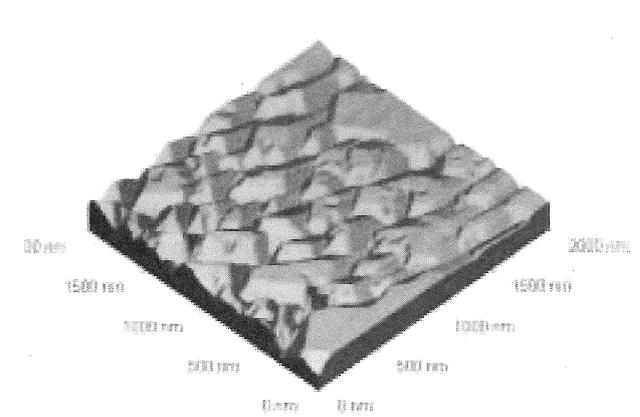
図 9 に試料 1, 3, 5 の AFM 像を示す。試料 1 の表面が島状結晶(Island Crystal)で形成されていることがわかる。次に試料 3 の AFM 像をみると、試料 1 よりも島状結晶の面積も高さも大きくなっていることがわかる。試料 5 では、更に島状結晶が大きく成長していることがわかる。これらのことから、蒸着時間を延ばすこと、つまり、膜厚が厚くなるにつれ、表面を形成している島状結晶が大きくなることがわかった。このような島状結晶ができる要因は、基板表面と TiOPc 分子との相互間力の影響、基板表面の状態、成膜中に発生するミスフィット、KBr 基板上での TiOPc 分子の配置などが考えられる。もう少し具体的に説明すると、基板表面近傍では、基板からの吸着エネルギー ( $0.229\text{J/m}^2$ )<sup>10)</sup>の影響が強いため TiOPc 分子は 2 次元的 (層状) に成長しやすいが、膜厚が厚くなると基板の吸着エネルギーよりも TiOPc 分子同士の凝集力が大きくなるので 3 次元的 (島状) に膜が成長しやすくなる。また、基板表面に残った不純物や段差などが核となり、そこから 3 次元的に成長していく。さらにミスフィットの発生も膜が 2 次元的に成長するのを妨げる要因の一つだと考えている。また、VOPc 膜の場合、図 4 のように  $3 \times 3$  タイプの 1 軸方向に VOPc 分子が配置する KBr 基板上では島状結晶を形成し、分子配置が 2 軸となる NaCl 基板上では針状結晶が形成される<sup>11)</sup>ことから、基板上における分子配置も島状結晶の形成に影響を及ぼしていると考えられる。TiOPc 分子は図 4 のように KBr 基板上では  $3 \times 3$  タイプの分子配置をとるので針状ではなく島状結晶が形成されることが予測され、本実験での結果と一致する。



(a) 試料 1 (2000×2000nm)



(b) 試料 3 (2000×2000nm)



(c) 試料 5 (2000×2000nm)

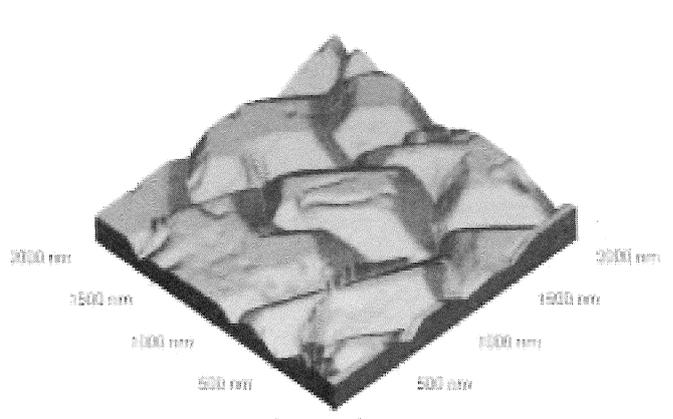


図 9 試料 1, 3, 5 の AFM 像

## 4. むすび

Vis/UV スペクトル、X 線回折パターン、SH・TH 強度測定の結果より、KBr 基板上では膜中にミスフィットが存在するものの TiOPc 分子がエピタキシー成長していることを示唆した。また、AFM 像より TiOPc 薄膜の表面が島状結晶で形成されていることを示した。

## 謝辞

本研究の一部は財団法人日東学術振興財団(The Nitto Foundation)の助成を受けており、関係各位に謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 田中正夫, 他: フタロシアニン—基礎物性と機能材料への応用—, 有機エレクトロニクス研究会 (編), ぶんしん出版 (1991)
- 2) Y. Jin et al. "Orientation Control of Vanadylphthalocyanine Molecules Deposited on Pt(111) and Au(111) Surfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, No. 9A, pp.6259-6263 (2004)
- 3) Y. Jin et al. "Morphology, Desorption Energy and Mean Residence Time of Vanadyl-Phthalocyanine Molecules Deposited on Two Kinds of Substrates by Molecular Beam Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, Part 1, No. 11, pp.7062-7066, (2003)
- 4) 伊藤泰行, 他: KCl 基板上に作製されたバナジルフタロシアニン薄膜の熱処理による成長機構と分子配向及び非線形光学特性の評価, 真空, **45**, no.3, pp.251-254, (2002)
- 5) 廣橋亮, 他: 機能性色素としてのフタロシアニン, 株式会社アイピーシー (2004)
- 6) 白井汪芳 他: フタロシアニン—化学と機能—, 株式会社アイピーシー (1997)
- 7) 有馬靖二, 他: 光・薄膜技術マニュアル, オプトロニクス社 (1988)
- 8) 小林孝嘉, 他: 新・有機非線形光学材料 II, シーエムシー (1991)
- 9) H. Hoshi et al, "Thickness Dependence of the Epitaxial Structure of Vanadyl Phtalocyanine Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Part 2, No. 11A, pp. L1555-L1558 (1994)
- 10) Y. tanabe et al.: 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 2, pp. 249-256 (1994)
- 11) 中野寛之, 他: 異なる基板上に作成したバナジルフタロシアニン単結晶の Anneal 処理効果, 愛知工業大学研究報告, **39-B**, pp. 7-12 (2004)

(受理 平成 17 年 3 月 17 日)