

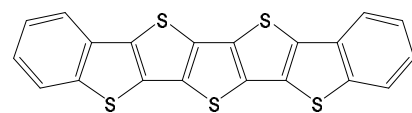
ビスベンゾペンタチエノアセン薄膜の膜厚による構造変化

(京大化研¹、名大院理²、分子研³、名大物質国際研⁴)○吉田弘幸¹、渡津裕次¹、佐藤直樹¹、
河邊英司²、山根宏之³、金井 要⁴、関 一彦²、岡本敏宏²、山口茂弘²

【序】

近年、有機半導体を用いた薄膜トランジスタ(OFET)が盛んに研究されている。この OFET 材料には高い電荷移動度が求められ、そのために薄膜中の分子集合についての高い構造秩序や、隣りあう分子間の軌道相互作用が大きいことが必要とされる。我々は、このような観点から、ビスベンゾペンタチエノアセン(B5TB)に注目した。この分子は、単結晶中で分子面が平行にスタックしたカラム構造をとり、このカラム軸方向に $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ という比較的大きな移動度を示すことが報告されている[1]。

有機固体の移動度などの電気特性は、結晶構造に大きく依存し、異方性が大きい。一方、薄膜構造は、製膜方法や条件によって異なることがあり、単結晶と同じ構造になるとは限らない。ゆえに、薄膜の構造や薄膜中の分子配向を調べることは、重要な課題である。本研究では、OFET など有機半導体デバイス中で電極として多用される金表面(Au(111)面)上に B5TB を真空蒸着し、得られた薄膜の構造と分子配向を、低速電子線回折(LEED)、赤外分光反射吸収(IRRAS)などによって調べた。



B5TB

【実験】

B5TB は著者の一部が開発した方法[2]で合成した。Au(111)面は、水素終末端 Si(111) 面上と約 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱したマイカ上に Au を真空蒸着して調製し、前者は LEED 測定に、後者は IRRAS 測定にそれぞれ用いた。B5TB 薄膜は、これらの基板上に蒸着速度 $0.1\text{-}1 \text{ nm s}^{-1}$ で真空蒸着した。

LEED は MCP を取り付け装置を用いて、薄膜調製後真空を破らずに、数 nA の照射電流で測定した。IRRAS は、入射角、測定角を 80° に設定し、大気中で測定した。基板と分子の相互作用に関する知見を得るために行った X 線光電子分光(XPS)測定では、特性 X 線 MgK α ($h\nu=1254 \text{ eV}$) を線源とした。

【結果と考察】

1. LEED

Au(111)とその上に作製した平均膜厚 1.0 nm の B5TB 薄膜の LEED パターンを図 1(a) に示す。照射電子線エネルギー $E_k=118.8 \text{ eV}$ では、Au(111)面の六方格子(格子定数 $a_s=0.2884 \text{ nm}$)による回折のみが観測された。 E_k を 12 eV まで下げると、B5TB 薄膜による回折点が観測された。この回折は、B5TB が

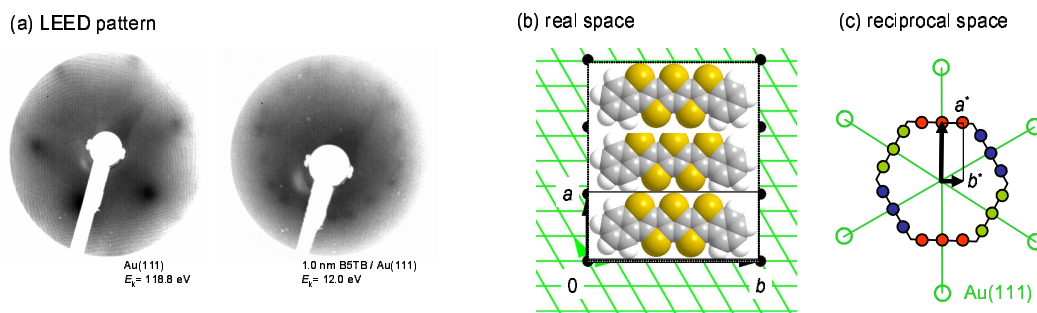


図 1. B5TB 薄膜の (a) LEED パターンと (b) 実空間と (c) 逆格子空間での構造。

Au(111)上にエピタキシャル成長していて、 $(\pm 1, 0)$ 、 $(\pm 1, \pm 1)$ の6個の回折が三つの独立なドメインから観測されたものと解釈できる(図1(c))。これより格子定数を、 $a = 0.67(5)$ nm、 $b = 1.7(8)$ nm、 $\gamma = 90^\circ$ と決めた。

この格子をAu(111)面と比較すると、図1(b)のように、B5TB分子は分子面が基板にほぼ平行で、 a 軸が $(4/\sqrt{3})a_s$ 、 b 軸が $6a_s$ に一致することから、commensurate整合している可能性がある。なお、単結晶の001投影と比較すると、ミスフィットは-14.5%となった。

2. IRRAS

分子配向の膜厚依存性を調べるため、IRRAS測定を行った。金属基板上的IRRASでは、基板に垂直な方向に大きな電場が形成されるため、この方向に遷移モーメントをもつ振動が強く観測される。1.0 nmから25 nmまでの厚さの膜に対する測定結果を図2に示す。比較のため、分子がランダムに配向した場合のスペクトルと考えることができるKBrペレットのスペクトル[3]も示した。膜厚1.0 nmでは739、719 cm^{-1} の二つのピークが強く観測され、1389 cm^{-1} にやや弱いピークが見られる。膜厚を増やしていくと、他の振動が強く観測されるようになった。

B3LYP/6-31G(d)により振動計算を行ったところ、739、719 cm^{-1} のピークは分子面外振動(b_1)、1389、1335 cm^{-1} の構造は分子短軸方向の振動(a_1)、他の振動は分子長軸方向の振動(b_2)に帰属できることが分かった。これによれば、膜厚が1.0、3.2 nmではB5TBの分子面は基板表面にほぼ平行であり、膜厚を増すと分子長軸が基板に垂直な分子配向をもつ層が成長すると考えられる。

3. XPS

薄膜のこのような成長様式に、Au(111)とB5TB分子の硫黄原子との相互作用が寄与している可能性を考え、XPSにより、S2p準位の化学シフトを調べた。その結果、S2p_{3/2}の結合エネルギーは163.7 eVであり、とくに強いAu-S相互作用ははたらいっていないことが分かった[4]。

【まとめ】

Au(111)上にB5TB薄膜を真空蒸着法により作製し、薄膜構造と分子配向を調べた。平均膜厚1.0 nm程度では、B5TBは分子面を基板平面に平行にして、エピタキシャル成長していることが分かった。この構造は、単結晶の(001)投影に近いと考えられる。膜厚を増すと、この層の上に分子長軸が基板に対して垂直な分子配向をもつ層が成長する。この結果は、X線回折で100 nmの薄膜から(020)、(040)の回折が観測されたこと[5]とも合致する。現在、AFMによる薄膜形状の観測を進めている。

参考文献

- [1] K. Yamada, T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 702102 (2007).
- [2] T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, *Org. Lett.*, **7**, 5301 (2005).
- [3] R. M. Osuna, R. P. Ortiz, T. Okamoto, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 7488 (2007).
- [4] D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir*. **12**, 5083 (1996).
- [5] H. Yoshida, Y. Watazu, N. Sato, T. Okamoto, S. Yamaguchi, *Appl. Phys. A* (submitted).

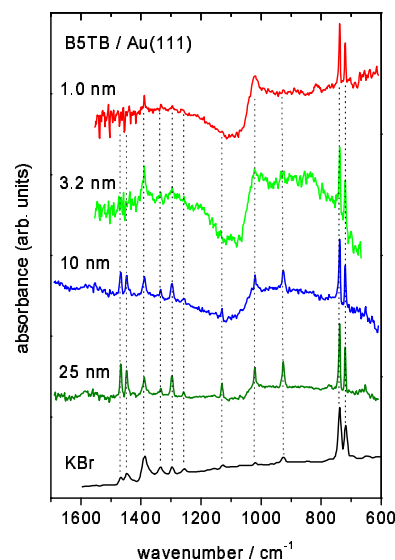


図2. 赤外反射吸収スペクトルの膜厚変化。