

4P087

2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン薄膜の結晶成長

(福井大・産学官連携¹, 福井大院・工², 京大・化研³)

○入江 聡¹, 駒野 裕大², 佐々木 隆², 櫻井 謙資², 吉田 要³, 磯田 正二³

1) 序論

1,3,5-triphenyl-2,4,6-triazine (TPTRAZ) は 3 つの Phenyl 基が少しねじれたほぼ平面構造をもつ。アルカリハライド単結晶 (001) 表面上で TPTRAZ 薄膜を作製し基板表面に垂直に電子を入射させ電子回折パターンを観察すると図 1 のような電子回折パターン [1] が得られる。これは図 2 のように分子面を基板表面に対して垂直に成長することを示している。また基板表面に対して平行にカラムを形成するが、ほぼ分子面を平行に並んだ隣接する 2 カラムごとにヘリングボーン構造を形成する。この構造は TPTRAZ のバルク結晶の結晶構造 [2] と同じ構造である。Phenyl 基 3 つが同様の配置を持ち中心に 6 員環をもつ類似構造を有する 1,3,5-triphenylbenzene では、その薄膜は分子面を基板表面に対して平行に成長する。本研究では、2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine (TPyTRAZ) を、これらの薄膜と同様に薄膜結晶を成長させ、その結晶構造を透過型電子顕微鏡法 (TEM) と制限視野電子回折法 (SAED)、原子間力顕微鏡法 (AFM) により調べることで、結晶構造の形成要因をさぐる事が目的である。

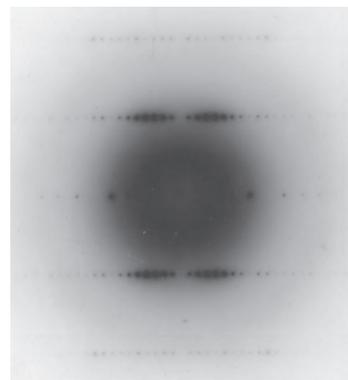


図 1 TPTRAZ 薄膜の SAED パターン (電子は基板に垂直に入射)

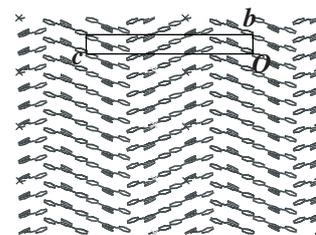


図 2 TPTRAZ 薄膜の結晶構造 (基板面垂直方向から)

2) 実験

2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine を真空蒸着法により KCl 単結晶 (001) 上に蒸着し、薄膜を成長させた。最初に大気中でへき開した KCl を蒸着装置内に入れ約 1×10^{-4} Pa の真空度で基板温度を 350-400°C まで上げ、1 時間加熱脱ガス処理を行った。その後、基板を約 70°C まで下げてから、石英るつぼに入れた試料を電熱線加熱し蒸着した。膜厚はるつぼを加熱する電熱線に印加する電圧とシャッターを使って蒸着時間を制御することにより調整した。

作製した薄膜は AFM により比較的成長初期薄膜の結晶形状を調べた。

また、作製した薄膜に支持膜として炭素を蒸着したのち、水面剥離法により Microgrid 上に膜を展開した。乾燥後 TEM で実像観察し、SAED により単結晶の電子回折パターンを得た。結晶形状と電子回折パターンより面間隔や結晶配向などを調べ結晶成長過程を考察した。

3) 結果と考察

図 2 は基板表面に垂直に入射させた場合の TPyTRAZ 薄膜の典型的な電子回折パターンである。回折点 1 の面間隔は 1.0nm, 回折点 2 の面間隔は 0.4nm である。図 1 の TPTRAZ の b^*c^* 面の回折パターンや TPHBEN 薄膜の回折パターンと比較すると TPTRAZ と類似の回折パターンで

TPHBEN とは大きく異なった回折パターンとなっていることがわかった。そこで TPTRAZ 回折パターンと Fig.1 の TPyTRAZ 薄膜の回折パターンを詳細に比較検討した。

図 3 の回折点 1,2 を TPTRAZ の対応する面指数に形式的に従って、1 を 002、2 を 010 とする。すなわち電子は基板に垂直に入射しているが a 軸に平行に入射していることとする。1と2に対応する面はほぼ垂直に交わっている。

図 4 は比較的成長初期の AFM 像である。KCl のステップが円弧状に観察されるが、その上に板状に成長しているのが TPyTRAZ の薄膜である。板状の薄膜の端の領域では細く直線的に成長した部分がある。これは異なる場所ではほぼ垂直に伸びていることがわかった。これは基板が 4 回対称性を有するのでその対称性に従って成長している、すなわちエピタキシャル成長していることを示唆している。薄膜表面は非常に平坦であり 2 次元な層状成長していると考えられ、基板表面に対して平行に 2 次元結晶格子が形成されていると考えられる。したがって、TPyTRAZ 薄膜の結晶構造は TPTRAZ と同様にほぼ斜方晶構造をしていると考えられる。

TPTRAZ とパターンが類似であるが、001 の間隔は TPTRAZ に比べほぼ半分である。類似の構造を持つと考えられると TPTRAZ は 2 カラム 1 セット 4 カラム周期のヘリングボーン構造であったが 2 カラム周期のヘリングボーン構造であることが考えられる。010 の最も強度の強い点は 012 であることから TPyTRAZ は KCl 基板に対し、図 5 のようなパッキングで分子面がカラム軸に対して傾いていることが明らかとなった。

[1] S. Irie, S. Ukeda, T. Sasaki, K. Sakurai, *ICCG14*, 325, 2004.

[2] S. V. Lindeman et al., *Zh. Steukt. Khim.* 25, 180-181, 1984.

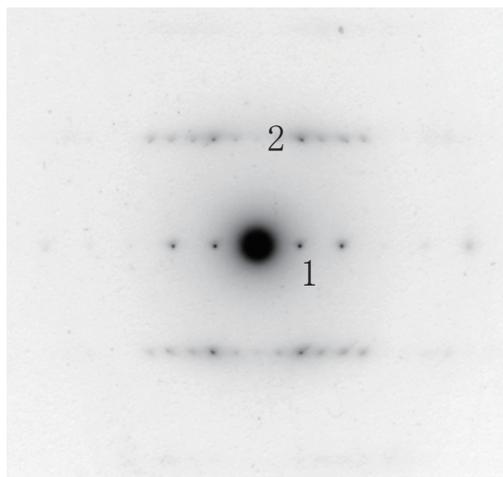


図 3 2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine 薄膜の電子回折パターン (電子は基板表面に垂直に入射)

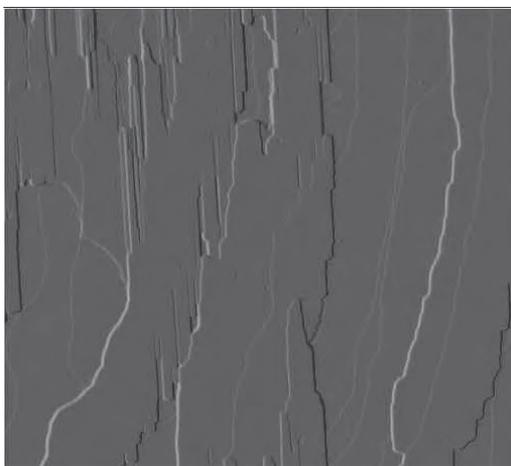


図 4 2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine 薄膜の AFM 像 (Amplitude 像)

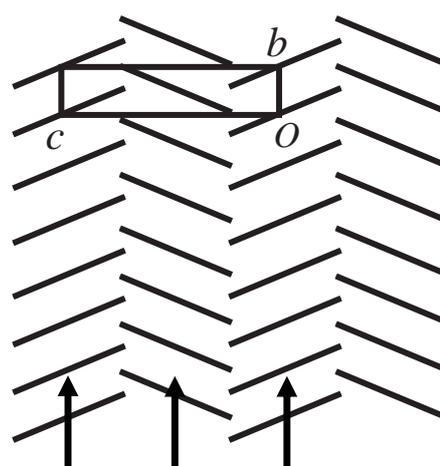


図 5 2,4,6-tri-2-pyridyl-1,3,5-triazine 薄膜の分子パッキングの模式図 (基板表面に垂直方向から俯瞰)