

【序】有機発光ダイオードや有機電界効果トランジスターの半導体材料として期待されている銅フタロシアニン (CuPc) (図1) の真空蒸着膜の配向は, 下地の物質により大きく変化し, CuPc 薄膜の物性と関連している. そのため, CuPc が有機電子デバイスの電極(インジウム・スズ酸化物 [ITO], Al, Au など)との界面においてどのような配向をしているか明らかにすることは重要である. 本研究では, 赤外反射吸収分光法を用いて ITO, Au, Al 上に蒸着した CuPc の配向を解析し, 基板の違いによる配向の変化を調べた. また, Au 上をオクタデシルトリクロロシラン (OTS) やチオール類などで処理すると有機電界効果トランジスターの移動度が大きくなることが報告されており, これらの試薬で表面処理した Au 上にも CuPc を蒸着してその配向を調べた.

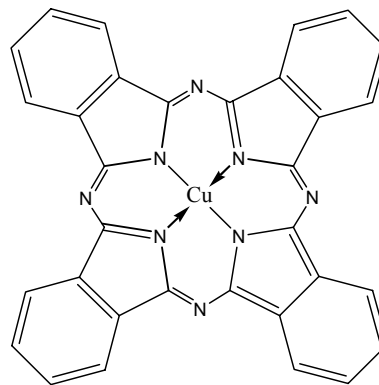


図1 銅フタロシアニン

【実験】シート抵抗 $30\ \Omega$ である ITO 基板, Si (100) に熱処理により SiO_2 を 500nm つけた基板に Au および Al を約 100nm 蒸着した基板, さらに同様の Si/ SiO_2 上に Au を約 100nm 蒸着した基板上を OTS または 4-メトキシベンゼンチオール [MBT] で表面処理した基板にそれぞれ CuPc (東京化成より購入, α 型、昇華精製は行わず) を約 5 nm 蒸着して P 偏光で入射角 80 度で赤外反射吸収スペクトルを大気中下で測定した. また, 配向角を算出するために CuPc の KBr 錠剤 (無配向) の赤外吸収スペクトルも測定した.

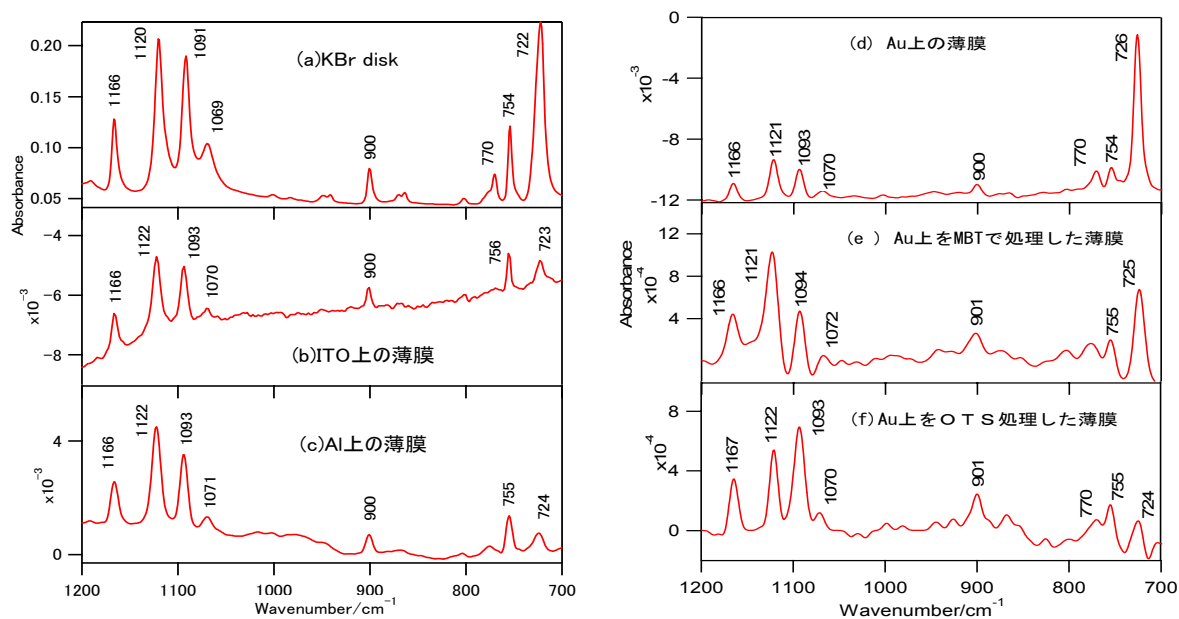


図2 CuPc の赤外吸収スペクトル

【結果・考察】CuPc 分子は D_{4h} 点群に属し、赤外活性な面外振動 (A_{2u}) の遷移モーメントベクトルは分子面に垂直であり、赤外活性な面内振動 (E_u) は縮重振動であり、その遷移モーメントは分子面内であるが、向きは決定できない。観測された赤外スペクトルを図 2 に示した。725 cm^{-1} 付近のバンドは CH 面外変角振動に、1120 cm^{-1} 付近のバンドは、CH 面内変角振動に帰属されている。反射吸収測定では、入射光と反射光の干渉によりできる定在波と CuPc が相互作用して、吸収が起こる。入射光が P 偏光では、定在波の電場ベクトルは基板法線方向に向いている。従って、大雑把に言うと面外振動のピークが相対的に小さいほど、分子面は基板に垂直に立っているといえる。

Debe らのモデル[1, 2]に従って実測スペクトルから、配向角を求めた。この方法では、遷移モーメントベクトルの向きがわかっている二つのピークの強度比を無配向状態の強度比と比べ、配向角を求める。図 3 のように基板法線と分子軸のなす角を θ とおく。全ての分子が配向していると仮定すると、

$$\frac{A_{ip}}{A_{op}} = \frac{1}{2} \left(\frac{A_{ip}}{A_{op}} \right)_{KBr} \tan^2 \theta \quad (1)$$

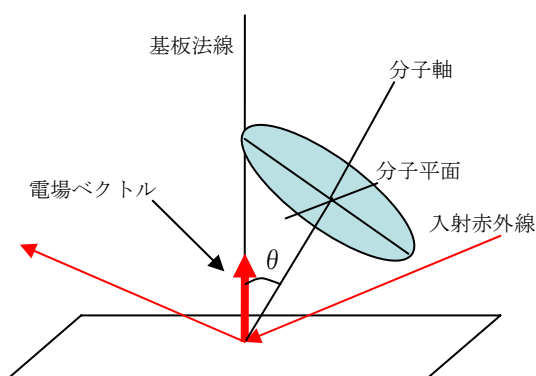


図 3 配向モデル

表 1 それぞれの基板での CuPc の配向角

と表すことができる。ここで A_{ip} と A_{op} はそれぞれ面内振動、面外振動の吸収強度であり、KBr 錠剤では試料は無配向状態にある。式 (1) を用いて θ を算出し、表 1 に示した。また、文献 3 の赤外反射吸収測定の結果を用いて θ を計算し、表 1 に示した。ITO, Al, Cr 上では CuPc 分子平面は基板に対して垂直に近く、Au, Cu, Ag 上では平行に近く配向しているといえる。Al と Cr については空气中にさらすことで表面が酸化されてしまうため酸化物と同様の結果を示したと考えられる [3]。また、Au 上を OTS, MBT で表面処理した場合は、何もしないときには CuPc 分子平面が基板に対し平行に近かったものが、垂直に近く配向することがわかった。これより CuPc の配向は金属上では分子平面が基板に対して平行に近く、酸化物上では垂直に近く配向することがわかった。

基板の形態	θ /deg 本研究	θ /deg 文献値 [3]
ITO	68	—
Al	74	—
Au	37	13
OTS 処理 Au	72	—
MBT 処理 Au	56	—
Cu	—	19
Ag	—	13
Cr	—	74

1. M. K. Debe, J. Appl. Phys, **55**, 3354 (1984).
2. M. K. Debe and K. K. Kam, Thin Solid Films, **186**, 289 (1990).
3. S. Tokito, J. Sakata, and Y. Taga, Thin Solid Films, **256**, 182 (1995).