

## GeS(001)面上におけるフタロシアニン関連分子の分子配列性及び配向性

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 名大高等研究院<sup>3</sup>)

河邊英司<sup>1</sup>・金井要<sup>1</sup>・鈴木陽介<sup>1</sup>・藤森雅人<sup>1</sup>・阿波賀邦夫<sup>1</sup>・大内幸雄<sup>1</sup>・関一彦<sup>1,2,3</sup>

【序】化学的に不活性な基板表面に、結晶化しやすい有機分子を蒸着するとエピタキシャル成長しやすいという性質があり、これにより基板によく配列・配向した有機薄膜を作製することができると考えられる。ところが、このような有機蒸着薄膜におけるエピタキシーについてはまだよく理解されていないことが多い。そこで、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)と、その周りの水素原子が全てフッ素化したヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン( $F_{16}$ ZnPc)、またそれらによく似た分子構造を持ち、且つ末端基の違う銅テトラキスチアゾールポルフィラジン(CuTTDPz)<sup>1</sup>(分子構造図は図1を参照)を、層状半導体物質であり真空中で容易に清浄表面を作ることのできるGeS(001)面上に単分子層程度蒸着し、その膜成長の様子を低速電子線回折(LEED)および角度分解紫外光電子分光(ARUPS)を用いて調べた。LEEDより基板表面上での二次元格子構造の情報(配列性)を得ることができ、ARUPSより有機分子が基板上で寝ているのかまたは立っているのかといった配向性に関する情報を得ることができる。上記3つの有機分子は結晶性がよく、GeS(001)上にエピタキシャル成長すると考えられる。本研究は、有機蒸着薄膜におけるエピタキシーの理解と、分子サイズや分子間での相互作用を変えることで同一基板上においてエピタキシーがどのように変化するのか、といったことを調べることを目的とした。

【実験】実験は本研究室及び、分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR, BL8B2)で行った。本研究室ではLEED測定及び、ZnPc,  $F_{16}$ ZnPc膜のARUPS測定を行い、UVSORではCuTTDPzのARUPS測定を行った。装置は試料作製槽と測定槽に分かれており、それぞれ超高真空中に保たれている。2つの真空槽はゲートバルブで仕切られており、真空を破ることなく測定試料を真空槽間を移動させることができる。Base pressureは本研究室の装置において、試料作製槽で $2.2 \times 10^{-6}$ Pa以下、測定槽で $4 \times 10^{-8}$ Paである。また、UVSORの装置において、試料作製槽で $3.2 \times 10^{-7}$ Pa、測定槽で $1.6 \times 10^{-8}$ Paである。

ZnPc及び $F_{16}$ ZnPcはAldrichより購入し、本研究室で1回昇華精製を行った。CuTTDPzは名古屋大学理学研究科分子機能化学研究室の阿波賀邦夫教授よりいただいた物を用いた。GeS(001)は真空中でへき開し、清浄表面を出した。有機物の蒸着速度は約0.1nm/minで、蒸着量は0.4nm(単分子層程度)とした。膜厚は水晶振動子でモニターした。

LEED装置はMCPを備えており、有機分子に低損傷で測定を行うことができる。また、ARUPS測定においては、He  $\alpha$ 共鳴線( $h\nu = 21.2\text{eV}$ , p偏光)及びシンクロトロン放射光( $h\nu = 20\text{eV}$ , p偏光)を用いた。光の入射角 $\alpha = 45^\circ$ または $70^\circ$ で、放出された光電子の取り込み角( $q$ )を変えてUPSを測定した(図2(a)参照)。測定は全て室温で行った。

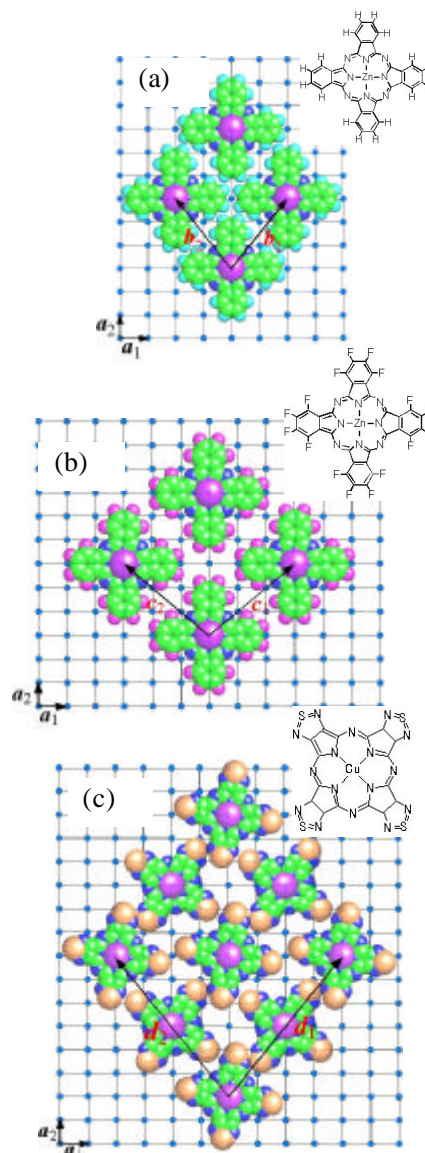


図1 GeS(001)面上での単位格子構造予想図。(a)ZnPc, (b) $F_{16}$ ZnPc, (c)CuTTDPz。

【結果及び考察】図1は、LEED パターンの解析より得られた ZnPc , F<sub>16</sub>ZnPc , CuTTDPz 分子の GeS(001)面上における単分子層での分子配列構造の予想図である。ここで(a<sub>1</sub>,a<sub>2</sub>)は基板である GeS(001)面の単位格子ベクトルで、(b<sub>1</sub>,b<sub>2</sub>) , (c<sub>1</sub>,c<sub>2</sub>) , (d<sub>1</sub>,d<sub>2</sub>)はそれぞれ ZnPc , F<sub>16</sub>ZnPc , CuTTDPz 薄膜の単位格子ベクトルである。これより分かったことは、(1)これらの有機分子は GeS(001)面上にエピタキシャル成長し、(2)その単位格子構造は GeS(001)面の格子点に対し整合性のある(コメンシュレートな)構造をとっている。さらに、(3)F<sub>16</sub>ZnPc 薄膜の単位格子は ZnPc 薄膜の単位格子よりも大きいことが分かった。これは F<sub>16</sub>ZnPc 分子末端のフッ素原子のファンデルワールス半径が ZnPc 分子末端の水素原子のファンデルワールス半径よりも大きいために、分子サイズは F<sub>16</sub>ZnPc の方が大きく、その結果、より大きな単位格子構造をとったと考えられる。また、(4)CuTTDPz 薄膜では、その単位格子構造は ZnPc 薄膜に比例するような構造をとっており、また格子定数は ZnPc 薄膜の格子定数のちょうど2倍となることが分かった。CuTTDPz 薄膜がこのように非常に大きな単位格子構造をとった原因としては、隣接分子間における硫黄原子と窒素原子の相互作用が考えられる。このような相互作用は CuTTDPz 単結晶において見られることが報告されており<sup>1</sup>、隣接する硫黄原子と窒素原子が近づき、その距離がファンデルワールス半径の和よりも短くなることが分かっている。このような効果が本研究における GeS(001)面上でのエピタキシャル膜でも起こっていると考えられ、その結果非常に大きな単位格子構造をとったと考えられる。

図2(a)は F<sub>16</sub>ZnPc 薄膜の ARUPS 測定結果である。横軸は電子の束縛エネルギーで、GeS(001)の ARUPS スペクトルにおける q = 0°での価電子帯の立ち上がり部分を基準としている。縦軸は光電子強度を表している。光電子強度が光電子の放出角 q によって変化していることから、F<sub>16</sub>ZnPc 分子は GeS(001)面上に配向していると考えられる。このような ARUPS スペクトルにおける光電子強度の放出角依存性は ZnPc 薄膜及び CuTTDPz 薄膜においても観測された。これを解析するのに Independent Atomic Center(IAC)計算を用いて、ARUPS スペクトルのシミュレーションを行った。その計算結果と実測の強度変化を比較したものが図2(b)で、これを見ると配向角 β = 0°または5°での計算結果が最もよい一致を示していることから、F<sub>16</sub>ZnPc 分子は GeS(001)面上に対し分子面がほぼフラットに配向していることが分かった。同様に ZnPc , CuTTDPz 薄膜についても実測の ARUPS スペクトルと IAC 計算結果を比較したところ、ZnPc は基板表面に対し分子面が約 15°傾いており、CuTTDPz ではフラットになっていることが分かった。LEED 結果より、ZnPc 薄膜は非常に密な格子構造をとっていることから末端水素原子の重なりを避けるため、分子面が基板に対し傾いているのだと考えられる。しかし F<sub>16</sub>ZnPc では格子が広く、分子が基板上にフラットに配向することができるのだと考えられる。CuTTDPz では文献[1]で報告されているような、隣接分子間での窒素原子と硫黄原子の相互作用があるために、分子の傾きはその力の方向に固定され、本研究では基板上にフラットに配向しているという結果になったのだと考えられる。以上のように、分子サイズや分子間での相互作用が変わることで、その単位格子構造は大きく変化することが分かった。

[1] Y. Suzuki et al. Chem. Eur. J. 2004, 10, 5158

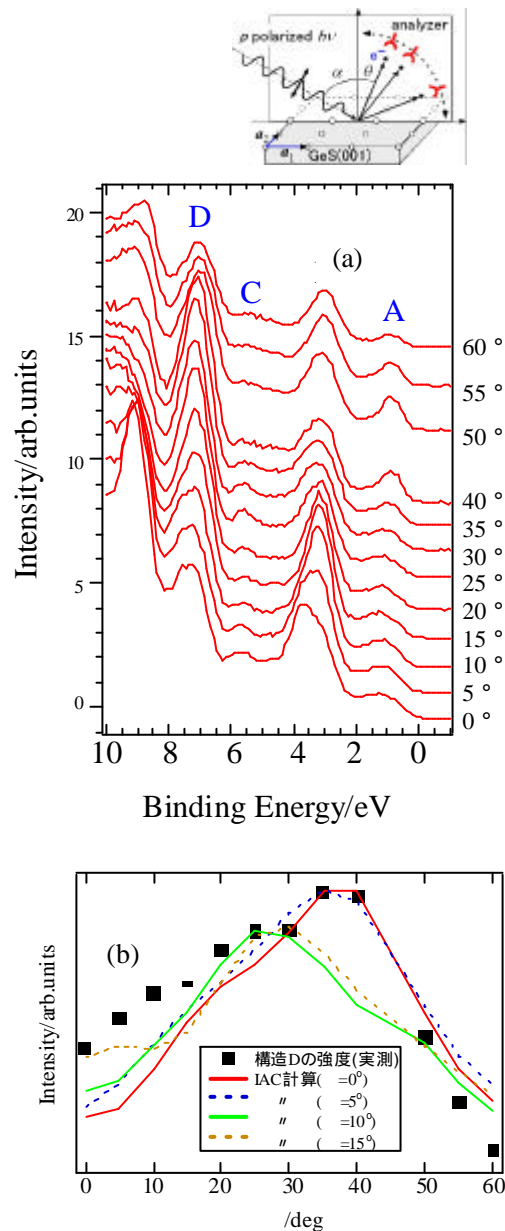


図2 (a)F<sub>16</sub>ZnPc 0.4nm/GeS(001)の ARUPS スペクトル。  
(b)IAC 計算結果との比較。