

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

Effect of Anneal Treatment of Vanadyl-phthalocyanine Single Crystals Prepared on Different Substrate

中野寛之[†], 前田昭徳[†], 内田悦行^{††}, 小嶋憲三[†], 大橋朝夫[†], 落合鎮康[†]
Hiroyuki NAKANO, Akinori MAEDA, Yoshiyuki UCHIDA,
Kenzo KOJIMA, Asao OHASHI and Shizuyasu OCHIAI

Abstract Epitaxially-grown thin films are an important material in the development of optical devices, such as optical switching and memory. Vanadyl-phthalocyanine (VOPc) is a material that can be epitaxially-grown, and it is thought that if a VOPc single crystal can be made successfully, it will have many applications to optical devices. Our research group reports that the VOPc single crystal could be made on a KBr substrate by an annealing treatment. However, a VOPc single crystal of a practical size has not been successfully made. Therefore, an annealing treatment was applied at the preparation stage of the VOPc crystal growth to make it the VOPc single crystal of the bigger size than the VOPc single crystal prepared for up to now. The morphology and form of the VOPc single crystal was measured and observed by Vis/UV spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). In the case when the VOPc single crystal was prepared by the alternating technique of evaporating and annealing, the VOPc single crystal was larger than that fabricated by evaporating alone. On the other hand, the growing mechanism of a VOPc single crystal on a substrate is still unclear. Therefore, we prepared VOPc single crystals on different substrates. The VOPc single crystal was fabricated on a KBr substrate and formed a square single crystal, while the VOPc single crystal prepared on a NaCl substrate formed a needle crystal. VOPc single crystals cannot be successfully grown on a quartz glass substrate. This study investigates the relationship between the grown crystal type, and the substrate from which it grew.

1. まえがき

非線形光学材料とは、レーザーの強電界下で2次以上の非線形光学応答性を示す材料である。現象的には周波数変換、発振、スイッチングなど、数多くの光学効果をもたらすことから、光エレクトロニクス素子の基幹材料として期待されている。非線形光学材料の中でも、とりわけ「色素」と呼ばれる一群の有機化合物が注目されている。色素は長い共役π電子系から構成されており、また多くの場合、分子内電荷移動構造をとるので興味ある電子的、光学的挙動が期待できる。特にバナジルフタロシアニン (VOPc) などの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、耐光劣化性、耐候性、耐薬品性などの使用特性の面で優れている¹⁾ことから、大変興味深い材料である。

VOPcを光エレクトロニクス素子へ応用するためには、エピタキシー成長膜のような光学的に優れた分子配列を有する膜を作成することが重要である一方、VOPcを単結晶化させるこ

とができればその応用範囲が格段に広がる。しかし、VOPcは昇華性を持つことや有機溶剤に対して難溶性であることから、融液や溶液からの結晶成長が困難である。

これまで、当研究グループからKBr基板上のVOPc蒸着膜にAnneal処理を施すとVOPc微結晶が単結晶化することを報告²⁾したが、実用的な大きさの単結晶を得るまでには至っていない。そこで本稿では、蒸着条件やAnneal処理条件を工夫することでより大きなVOPc単結晶の作成を目指した。

また、VOPcが結晶化する機構について未だ未解明な部分もあり、結晶の大形化の研究とともに検討していく必要がある。その中のひとつに、KBr基板上に形成されるVOPc結晶の形状が立方体となることが挙げられる。立方体に単結晶化することは応用面で非常に有用であるが、一般的に有機物を結晶化させると多結晶や針状結晶になりやすいことを考慮すると、なぜこのような形状が形成されるのか興味深い。VOPc膜の場合、膜の内部構造が基板の種類に大きく左右されることから、形成される結晶の形状も基板の種類に依存することが十分に考えられる。そこで本稿では、種々の基板上にVOPc結晶の作成を行い、その形状の比較検討をVOPc分子と基板間の相互作用の観点から行った。

[†] 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

^{††} 愛知工業大学 工学部 情報通信工学科 (豊田市)

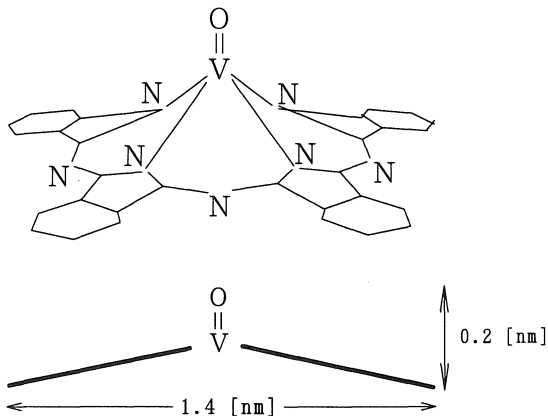


図1 バナジルフタロシアニン(VOPc)の分子構造

表1 試料1~3の試料作成条件

試料番号	1	2	3
蒸着時基板温度: T_s		200°C	
蒸発源温度: T_e		300°C	
蒸着時真空度		10 ⁻⁷ Pa 台	
蒸着時間(1回目): t_1	240min.	240min.	120min.
Anneal 処理時間(1回目): t_{a1}	0	300min.	120min.
蒸着時間(2回目): t_2	0	0	120min.
Anneal 処理時間(2回目): t_{a2}	0	0	180min.
Anneal 処理温度: T_a	-	200°C	

2. 使用材料および測定装置

VOPc の分子式は $(C_8H_4N_2)_4VO$ で表される。分子構造は図1のようなピラミッド5配位構造を有し、分子の長径は1.4nm、高さは0.2nmである。本実験では、関東化学株式会社製 VOPc を用いた。試料となる VOPc 膜は、分子線エピタキシー (MBE) 法により製膜した。蒸着前、VOPc を真空中で 300°C、120 分加熱することで不純物をとばし精製した。

VOPc 膜の可視・紫外吸収 (Vis/UV) スペクトルを可視・紫外光電分光光度計 (島津製作所 (株) 製 UV-1200) を用いて測定した。VOPc 単結晶の観察には、走査型電子顕微鏡: SEM (JEOL 製 JSM-5200) を用いた。

3. Anneal 処理による大形 VOPc 単結晶の作成

3.1 実験方法

KBr 基板上に作成した VOPc 膜に Anneal 処理を施すと膜上に VOPc の単結晶が得られる。Anneal 処理の時間に伴って VOPc 単結晶は成長するが、当研究室のこれまでの実験結果^{2),3)}から、Anneal 処理時間を延ばすだけでは一定の

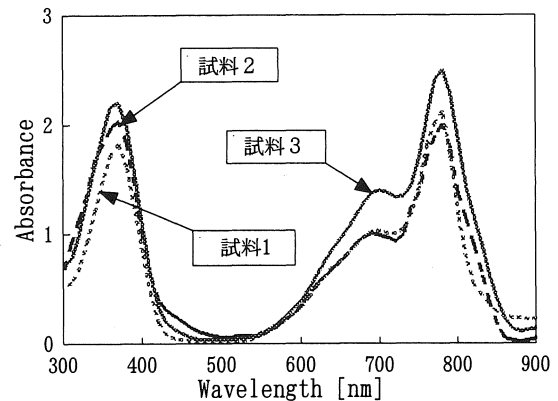


図2 試料1~3のVis/UVスペクトル

大きさまでしか結晶が成長しないことがわかっている。そこで、より大きな VOPc 結晶を作成するため、本稿では蒸着と Anneal 処理をくり返し行う手法を提案する。

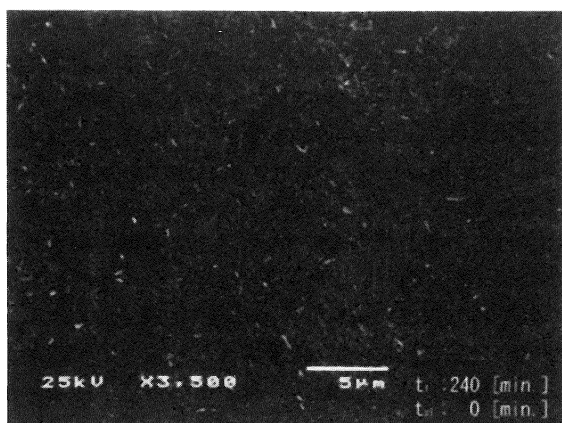
試料作成条件を表1に示す。KBr 基板は使用直前に大気中で劈開したものを用意し、更に真空中で 150°C、60 分の予備加熱を行った。蒸着には分子線エピタキシー (MBE) 装置を用い、KBr 基板上に VOPc を蒸着しただけのものを試料1、VOPc を蒸着後、同チャンバー内 (真空中) において引き続き試料に対して Anneal 処理を行ったものを試料2、本稿で提案する蒸着と Anneal 処理を繰り返し行ったものを試料3とした。

3.2 実験結果および検討

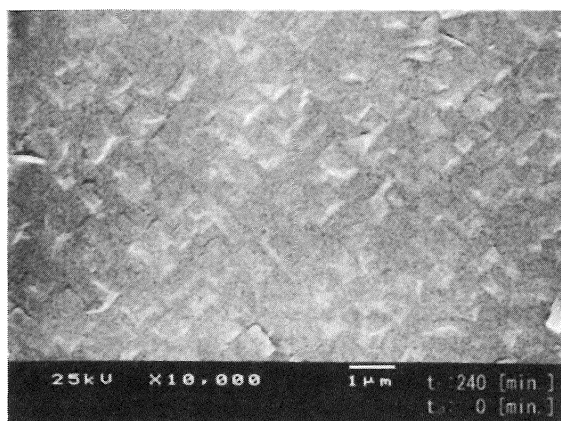
図2に試料1~3のVis/UVスペクトルを示す。それぞれQバンド領域の780nmに吸収ピークをもつ。780nmの吸収ピークはVOPc膜の内部構造が擬似エピタキシーであること⁴⁾を示唆する。VOPc単結晶の内部構造については、図2からVOPcの相構造に関連する吸収^{4),5)}の中で780nm以外の吸収ピークが確認されないことからエピタキシーに近い構造を有していると推察している。しかし、膜を構成している分子の数と比べ結晶を構成している分子の数の比率が小さい。それにより、結晶による吸収成分が膜の吸収成分に埋もれてしまっている可能性があることから、本稿ではこれ以上の言及をさける。また、VOPcの膜厚に依存するとされるBバンド領域 (300~400nm) の吸収ピークから平均膜厚を概算した⁴⁾ところ、試料1: 約140nm、試料2: 約155nm、試料3: 約170nmであった。

図3に試料1のSEM像を示す。Anneal処理をしていないVOPc膜は島状結晶 (Island Crystal) によって構成されていることがわかる。(ここでは便宜上、1x1 μ m²以下のVOPc結晶を島状結晶もしくは微結晶と呼び、それに対して1x1 μ m²以上で四角形の結晶を単結晶と呼ぶこととし、大きさによってVOPc結晶の表現を区別する。)

図4に試料2のSEM像を示す。Anneal処理によって試料の所々にVOPc単結晶が形成されたことがわかる。試料2の中

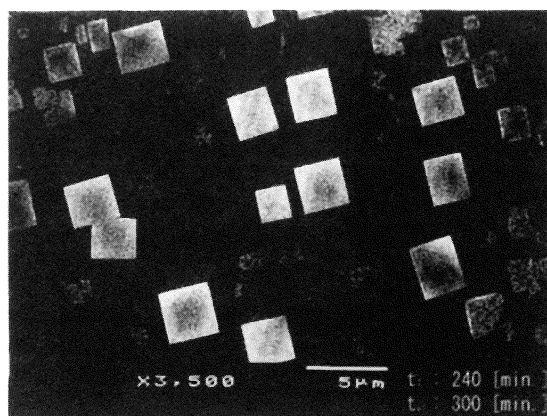


(a)

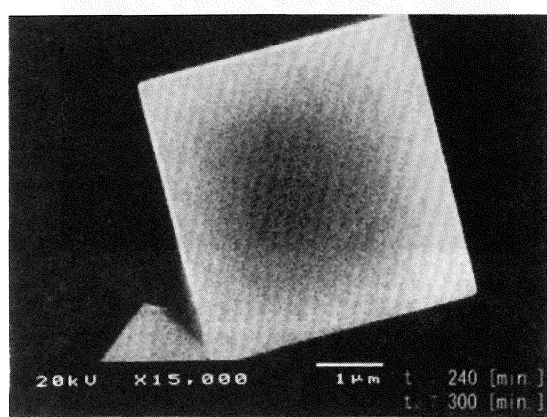


(b)

図3 試料1のSEM像



(a)



(b)

図4 試料2のSEM像

で最も大きく成長した単結晶の大きさは $5.7 \times 5.7 \times 0.155 \mu\text{m}^3$ であった(図4 (b))。

ここで、Anneal処理によって単結晶が形成されるプロセスを検討する。蒸着による結晶成長は、まず、蒸発源から飛来した分子が基板上で表面拡散をする。その拡散分子は単独でいる間は不安定であり、ある滞留時間の後再蒸発する。しかし、表面拡散中に他の分子と衝突し、結合すると、蒸着分子と基板との結合エネルギーが増し、再蒸発しにくくなる。それにより分子が凝集して結晶核 (critical nucleus) を形成する。そこへ更に、蒸着源から飛来した分子が次々に核へ集合し、集合体 (凝集体) が結合していくことで3次元的に結晶が成長していく⁶⁾と考えられている。本実験のKBr基板上におけるVOPc単結晶成長の場合も概ねこのようなプロセスによって形成されると考えられる。しかし、今回の場合、上述のプロセスだけでは説明できない点が生じている。それは、蒸着終了後のAnneal処理によってVOPcの結晶が成長している点、すなわち核や微結晶の形成後、そこに飛来してくる分子が無い状態にも関わらず結晶が成長している点である。この点については、VOPc分子の平均滞留時間 (VOPc分子がKBr基板上に飛来

後、基板上で留まっていられる時間) に関係があると考えている。以前、KBr基板上におけるVOPc分子の平均滞留時間を見積もった⁷⁾ところ、34hrs (基板温度 200°C 時) という長い時間であった。このことは、蒸発源からのVOPc分子の供給が無くなった後でも、それまでに基板上に飛来したVOPc分子が長時間基板表面に滞留し続けて、表面拡散することを示唆する。このことから、今回のように蒸着後引き続き 200°C でAnneal処理を行った場合には、表面拡散している分子がAnneal処理中に核や微結晶に衝突し、それによって結晶成長が促進したのではないかと考えられる。(図5参照。)

結晶成長プロセスは更に複雑なプロセスによって成り立っているもので、これほど単純ではないことに注意が必要であるが、概ねこのような結晶成長プロセスであるとすると、Anneal処理時間を延ばせば延ばすほど単結晶が大きく成長するように思われる。しかし、前述したように実際はそのようにはならず、ある一定の大きさまでしか結晶は成長しない。本稿では、表面拡散分子が単結晶に取り込まれることによって減少することがこの原因ではないかと考えた。そこで、減少した表面拡散分子を単結晶へ強制的

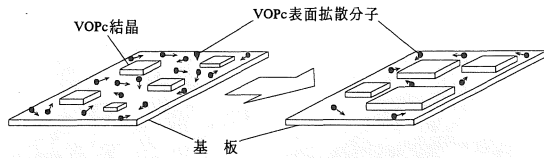
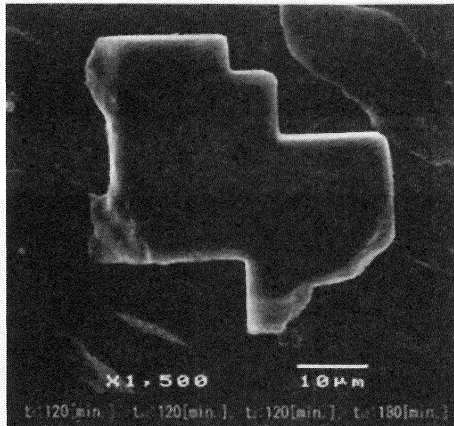
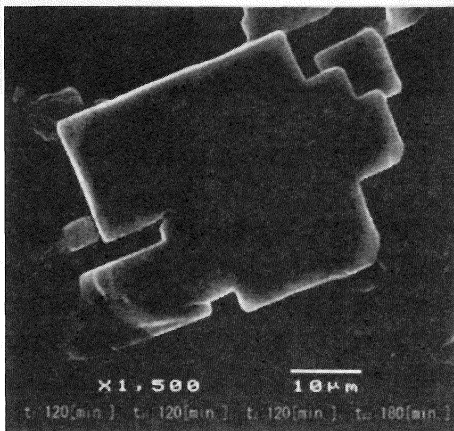


図5 表面拡散分子による結晶成長モデル



(a)



(b)

図6 試料3のSEM像

に供給するために蒸着とAnneal処理をくり返し行ったものが試料3である。試料3は、まず1回目の蒸着とAnneal処理 ($t_1: 120\text{min.}$, $t_{a1}: 120\text{min.}$) によって単結晶を成長させた後、VOPc分子気体を単結晶へ供給するために2回目の蒸着 ($t_2: 120\text{min.}$) を行った。さらに、2回目の蒸着時だけでは単結晶に取り込まれなかったVOPc分子や凝集体を結晶に取り込むため、もう一度Anneal処理 ($t_{a2}: 180\text{min.}$) を行った。試料3のSEM像を図6に示す。これをみると、単結晶同士が合併して、更に大きな結晶へと成長したことがわかる。合計の蒸着時間とAnneal処理時間が同じである試料2と比較すると、結晶の大きさが飛躍的に大きくなってい

ることがわかる。また、同じ時間で結晶サイズが大きくなっているということから、結晶の成長スピードも飛躍的に早くなっているといえる。更に、当研究室がこれまでに報告した中で最も大きな単結晶²⁾ (サイズは $13 \times 8 \times 0.15 \mu\text{m}^3$ で蒸着後に1回だけAnneal処理を行う手法によって作成された)と比較しても、その大きさの違いは明確であった。以上のことから、VOPcの蒸着とAnneal処理を繰り返すことによって、より大きなVOPc結晶をより早く得られることがわかった。これにより、今後、更に条件を改善していくことでより大きな結晶の作成が期待できる。ただし、現段階では結晶表面にVOPcの凝集体らしきものが観察されることや結晶のエッジがシャープでないところなどが問題点として挙げられる。また、この手法においては核の発生場所や確率が非常に重要となってくることから、今後はその点に注意しつつ実験を行い、改善していく必要があるといえる。

4. 異なる基板上に形成された VOPc 結晶の形態

4・1 実験方法

基板材料として、KBr結晶とKBrと同じアルカリハライド系である塩化ナトリウム (NaCl) 結晶、アモルファス材料の代表格ともいえる石英ガラスを選定し、作成されたVOPc結晶の形態と形状について比較検討を行った。

各基板上にVOPc膜を作成し、Anneal処理を行った。製膜には、分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いた。基板にKBrを用いたものを試料4、NaClを用いたものを試料5、石英ガラスを用いたものを試料6とした。KBrとNaClは使用直前に劈開し、基板表面のクリーニングのために真空中で予備加熱を 150°C 、60分を行った。石英ガラスは、超音波洗浄を行った後、KBr、NaClと同様に真空中で 150°C 、60分の予備加熱を行った。Anneal処理は、試料製膜後、同MBEチャンバー内(真空中)において引き続き行った。試料の蒸着条件およびAnneal処理条件を表2に示す。

表2 試料4~6の作成条件

試料番号	4	5	6
基板	KBr	NaCl	石英ガラス
蒸着時基板温度: T_s	200°C		
蒸発源温度: T_e	300°C		
蒸着時真空度	10^{-7}Pa 台		
蒸着時間: t	240min.		
Anneal 処理時間: t_a	240min.		
Anneal 処理温度: T_a	200°C		

4・2 実験結果および検討

図7~9に各試料のVis/UVスペクトルを示す。試料4と5は波長: 780nm付近に吸収ピークをもつことから擬エビ

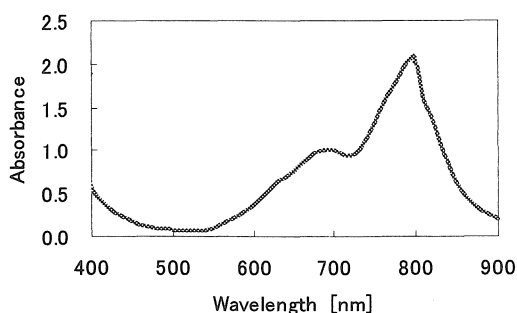


図7 試料4のVis/UVスペクトル

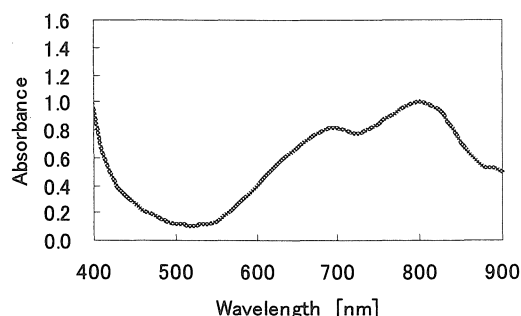


図8 試料5のVis/UVスペクトル

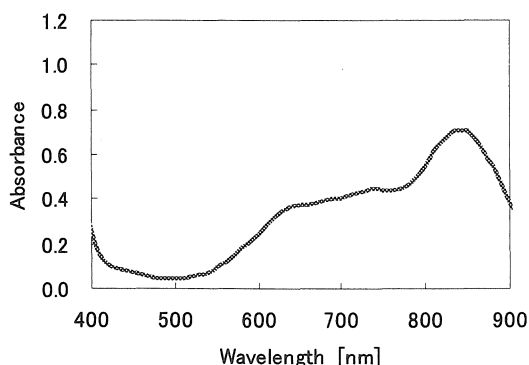


図9 試料6のVis/UVスペクトル

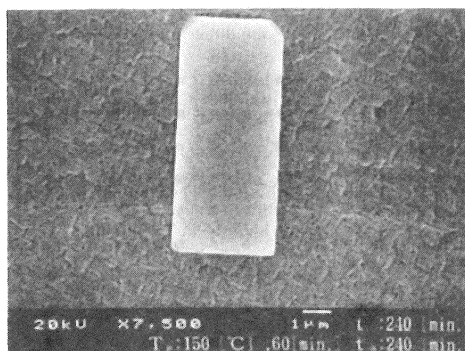


図10 試料4のSEM像

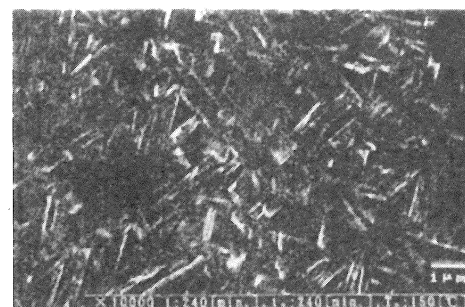


図11 試料5のSEM像

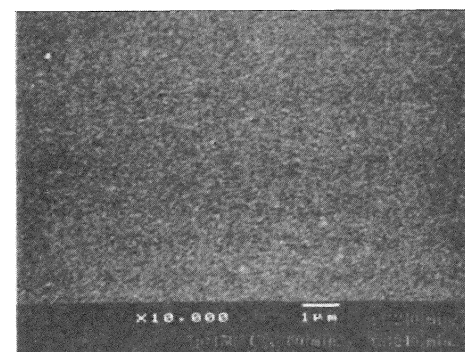
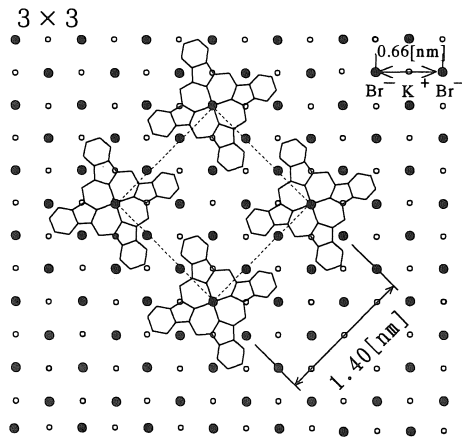
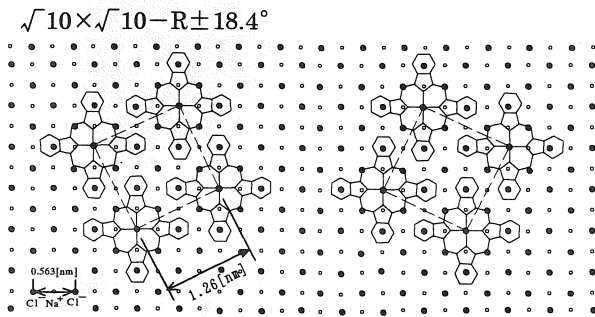


図12 試料6のSEM像

タキシー構造が支配的な膜であることが推察される。試料6は、波長：830nm付近に吸収ピークをもつことから相III構造⁵⁾が支配的な膜であることが推察される。相IIIと呼ばれるスツッキング構造について、現状においても十分な知見は得られていないが、正方晶系に属し、相Iや相IIよりも高いパッキング密度を持つと報告⁵⁾されている。

次に、各試料のSEM像を図10～12に示す。基板としてKBrを用いた試料4(図10)では、膜上に長方形のVOPc単結晶(8.3×3.5µm²)が観察される。一方、基板としてNaClを用いた試料5(図11)では、針状結晶(ここでは、長さ1µm程度の細長い結晶を指す。)によって膜の表面が形成されていることがわかる。また、石英ガラスを基板に用いた試料6(図12)では、単結晶や針状結晶といったものは確認されず、平滑な膜表面となっている。

これらSEM像の結果から、基板の種類によってVOPcの結晶形態に違いが生じることがわかった。この要因を考察すると、まず各基板表面の吸着エネルギーの差が挙げられる。基板に用いたKBr結晶とNaCl結晶の劈開表面にはクーロン力が働いている。KBrとNaClの基板表面の吸着エネルギー⁶⁾はそれぞれ0.229J/m²と0.438J/m²である。石英ガラスは、アルカリハライド系基板のようなクーロン力は持たず、表面にはファンデルワールスカのようなクーロン力に比べ非常に小さい吸着エネルギーしか存在しない。本実験結果から、石英ガラス基板には結晶が観察されずアルカリハライド系基板に結晶成長が観察されることから、吸着エネルギーが大きい方がVOPcは結晶化しやすいといえる。前述したように、結晶核が基板に吸着し、その核にVOPc分子が集まり結晶化していくプロセスを考えると、吸着エネ

図13 KBr基板上におけるVOPcの格子モデル⁶⁾図14 NaCl基板上におけるVOPcの格子モデル⁶⁾

ルギーが大きい方が結晶化しやすいという結果は妥当性をもつ。しかし、形成される結晶の形が異なることについては、吸着エネルギーの大小だけでは説明しにくい。そこで、この要因は各基板上で配置されるVOPcの単位格子の違いが影響していると考えている。KBr基板上におけるVOPcの単位格子は1軸配向⁶⁾であり、図13のような3×3の形をとる。VOPc単結晶はこの配向に習う形で成長したと推察できる。それに対して、図14のようにNaCl基板の場合は2軸配向⁶⁾であり、VOPc分子は2つの方向性をもって配向する。実際に、試料5(図11)でも2つの方向性をもって針状結晶が形成されているように観察される。また、図12の石英ガラス基板の場合、大きな単結晶や針状結晶は確認できなかったが、これは石英ガラスがアモルファス材料であり方向性をもたないため、結晶の成長方向がランダムとなってしまったことが原因と推測される。

5. むすび

蒸着条件や Anneal 処理条件を工夫することでより大きな VOPc 単結晶の作成を目指した。また、VOPc が結晶化

する機構を解明する手がかりを得るべく、種々の基板を用いて VOPc 結晶の作成を行い、その形状の比較検討を行った。その結果、次の結論を得た。

(1) 蒸着と Anneal 処理をくり返し行う手法によって、VOPc 単結晶をより大きく早く成長させることができた。

(2) VOPc 膜に Anneal 処理を施すと、KBr 基板では単結晶、NaCl 基板では針状結晶が形成され、石英ガラス基板では VOPc が結晶化しにくいことがわかった。これは、基板上で配置される VOPc の単位格子に起因することを示した。

本研究では実用サイズ ($1 \times 1 \times 0.001 \text{ mm}^3$) の単結晶を作成することが出来なかったが、それを実現する為の手法は確立できたと考える。また、VOPc 単結晶の作成には KBr 基板、結晶を形成させず均質な膜を作りたい場合などにはアモルファス材料といったように、今後は用途に応じて基板の選定を行うが良いといえる。

参考文献

- 1) 田中正夫, 他: フタロシアン, ぶんしん出版 (1991)
- 2) A. Maeda et al. "Third-harmonic generation and growth mechanism of vanadyl-phthalocyanine single crystals prepared on KBr substrate by molecular beam epitaxy", *J. Cryst. Growth*, 201/202, pp. 1073-1076 (1999)
- 3) 山口哲弘: KBr基板上に堆積されたバナジルフタロシアン単結晶膜の成長過程と非線形光学特性, 愛知工業大学修士論文 (2003)
- 4) H. Hoshi et al. "Thickness Dependence of the Epitaxial Structure of Vanadyl Phtalocyanine Film", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, pp. L1555-L1558 (1994)
- 5) C. H. Griffiths et al. "Polymorphism in Vanadyl Phtalocyanine", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, pp. 149-170 (1976)
- 6) Y. Tanabe et al.: 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 2, pp. 249-256 (1994)
- 7) 落合鎮康, 他: 平成 12 年電気学会全国大会講演論文集 [2], 2-097 (2000)
- 8) T. Morioka et al. "Alternate heteroepitaxial growth of vanadyl- and chloroaluminum- phtalocyanines on KBr and KCl", *J. Appl. Phys.*, **73**, pp. 2207-2214 (1993)

(受理 平成 16 年 3 月 19 日)