

有機ガス処理されたバナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜の配向 Orientation of Vanadyl-Phthalocyanine Thin Films Treated with Organic Gas and Deposited on KBr Substrate

落合鎮康, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋 朝夫

S. Ochiai†, Y. Uchida††, K. Kojima†, A. Ohashi†

Abstract: Vanadyl-Phthalocyanine (VOPc) thin films were fabricated on KBr substrate by molecular beam epitaxy method. VOPc thin films prepared on KBr substrate transit from epitaxy to pseudomorphic layer with the increase of thickness. Therefore, when changing from pseudomorphic layer to epitaxy, organic gas treatment has been applied to VOPc thick film having the morphology of a pseudomorphic layer. VOPc thick film having thickness of the order of 200 nm, treated with organic gas, changed from pseudomorphic layer to epitaxy. However, the mechanism of the change from pseudomorphic layer to epitaxy remains unclear. Therefore, to investigate the interaction of donor-acceptor, the morphologies of VOPc thick film treated with organic gas having strong acceptor and small acceptor characteristics were mainly investigated by UV/Vis spectra measured by UV/Vis spectrometer. That organic gas having strong acceptor is closely related to transit from pseudomorphic layer to epitaxy was determined from the analysis of UV/Vis spectra measured by UV/Vis spectrometer. The results show that the transition from pseudomorphic layer to epitaxy depends strongly upon the interaction between the donor characteristics of VOPc molecules and acceptor characteristics of organic gas.

1. 緒言

近年、有機非線形光学材料を用いた光デバイスの研究が盛んである。光デバイスの実現には大きな非線形光学感受率 (10^{-8} esu 以上)が必要である。そこで、大きな超分極率を有する有機非線形光学材料のバナジルフタロシアニン (VOPc) に着目した。また、有機非線形光学薄膜の配向を改善することにより、非線形光学特性の向上が報告された。それゆえ、エピタキシー (Epitaxy) 成長膜のように光学的に優れた配向を有する膜を製膜することが重要である。VOPc分子はシャトルコック構造を有している為、KBrのようなアルカリハライド上でエピタキシー成長しやすい。しかし、初期堆積 (膜厚: 約65 nm) はエピタキシー成長するが、膜厚が厚くなるにつれミスフィットが生じ、エピタキシーとは若干異なった堆積をする。この堆積を擬似エピタキシーという。さらに膜厚を厚くすると、バルク結晶を形成すると考えられる。擬似エピタキシーをエピタキシーに転移出来れば、光メモリ、光スイッチに必要な厚膜 (100nm以上) の製膜が容易になる。これまでに、KBr基板上に堆積された200 nmのVOPc膜を有機ガス処

理により擬似エピタキシーからエピタキシーへ相転移させることに成功した¹⁾。また、有機ガス処理中、VOPc膜の相転移が起こることを報告している²⁾。しかし、有機ガス処理されたVOPc薄膜の配向の改善機構はいまだ明確ではない。本報告では、有機ガス処理にヘキサン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、エタノールを用い、処理前後における配向改善効果を評価し、有機ガス処理による配向改善機構が有機ガスとVOPc分子の化学反応の形成、ドナー・アクセプタ相互作用の観点から検討する。

2. 実験方法

非線形光学材料には関東化学製のVOPcを用いた。図1にVOPc分子の分子構造を示す。基板材料にフルウチ化学製のKBr (100)を用いた。製膜にはMBE装置を用いた。有機ガス処理では、MBE装置により蒸着した後、密閉容器内に満たされた有機ガス中にVOPc膜をさらすことにより行なわれた。有機ガスには、ヘキサン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタンとエタノールを用いた。蒸着条件を表1に示す。有機ガス処理条件を表2に示す。試料の評価には、Vis/UVスペクトル、メーカフリンジ法で測定された第2、3次高調波を用いた。

† 愛知工業大学 電気工学科 (豊田市)

†† 愛知工業大学 情報通信工学科 (豊田市)

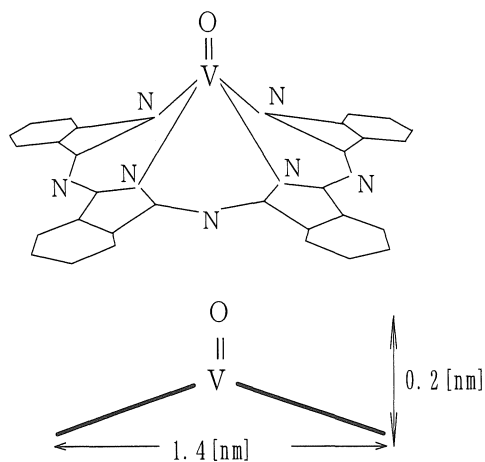


図1 VOPc分子の分子構造

表1 VOPc薄膜の作成条件

Sample No.	1~5
Preheating Temp. : Tp [°C]	150
Preheating Time. : tp [min.]	60
Substrate Temp. : Ts [°C]	200
Evaporating Temp. : Te [°C]	300
Evaporating Time. : t [min.]	180

表2 各試料の有機ガス処理条件

試料番号	Organic gas	処理温度	暴露時間
1	Un-treatment		
2	Hexane	75°C	25 hrs
3	Carbon tetrachloride		
4	1, 2-Dichloroethane		
5	Ethanol		

3. 実験結果及び検討

図2に有機ガス処理前後のVis/UVスペクトルを示す。有機ガス処理前のSample 1では、波長780 nm付近に吸収ピークを持つ。これはVOPc薄膜の形態が擬似エピタキシーであることを示す。エピタキシーと擬似エピタキシーの違いを図3 (a), (b)に示す。擬似エピタキ

ーでは、バナジルフタロシアン分子のVが基板上のKに完全に一致して配列しない(図3 (b))。これは、擬似エピタキシーがエピタキシーに比しパッキング密度が低いことを意味する。ヘキサンで処理したSample 2と四塩化炭素で処理したSample 3では、Qバンド帯の吸収ピークのピークシフトがほとんど見られなかった。1, 2-ジクロロエタンで処理したSample 4では、Qバンド帯の吸収ピークが780 nm から790 nm 付近にピークシフトした。また、エタノールで処理したSample 5においてもQバンド帯の吸収ピークが780 nm から790 nm 付近にピークシフトした。

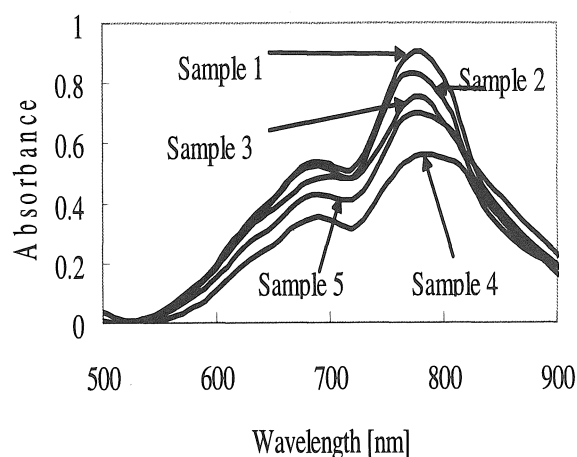


図2 試料1~4のVis/UVスペクトル

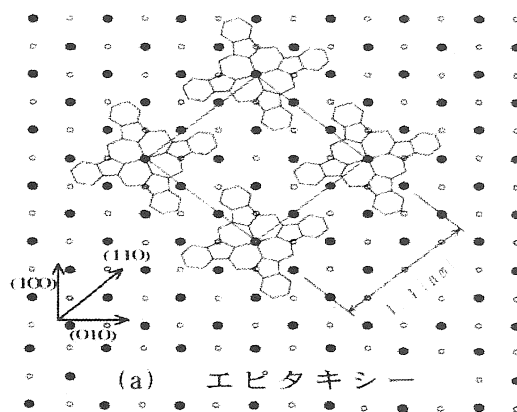


図3 (a) エピタキシー

次に、有機ガス処理前後の第2次高調波の入射角依存性を図4に示す。Sample 2では、Sample 1のSH強度の入射角依存性と同程度の依存性を示した。またSample 3においてもSample 2と同様にSH強度の入射角依存性に顕著な変化が認められない。これらのことはヘキサン、四塩化炭素にはVOPc膜の配向改善効果がないことを示す。Sample 4では、Sample 1のSH強度の入射角依存性

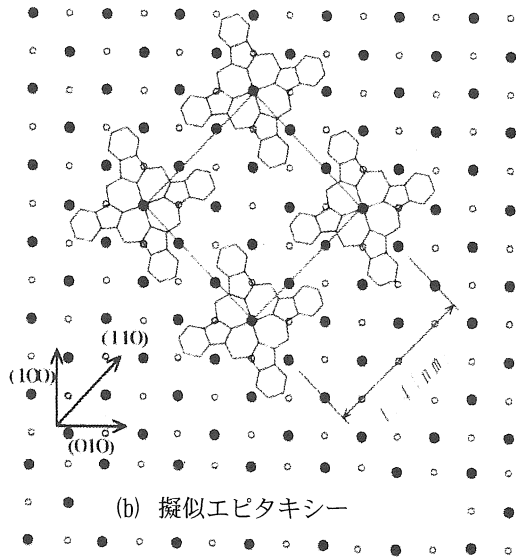


図3 (b) 擬似エピタキシー

に顕著な増加が見られる。これは、1, 2-ジクロロエタンガス処理されたVOPc膜が擬似エピタキシーからエピタキシーへ転移したことを示す。またSample 5においても、Sample 4と同様にSH強度の入射角依存性の顕著な増加が認められる。図5に第3次高調波の入射角依存性を示す。第2次高調波と同様に、Sample 1に比し、Sample 5で最も大きな増大が見られ、Sample 2、Sample 3においてはほとんど増大が見られなかった。これらは、ヘキサン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、エタノールの順でVOPc薄膜の有機ガス処理効果が大きいことを示す。

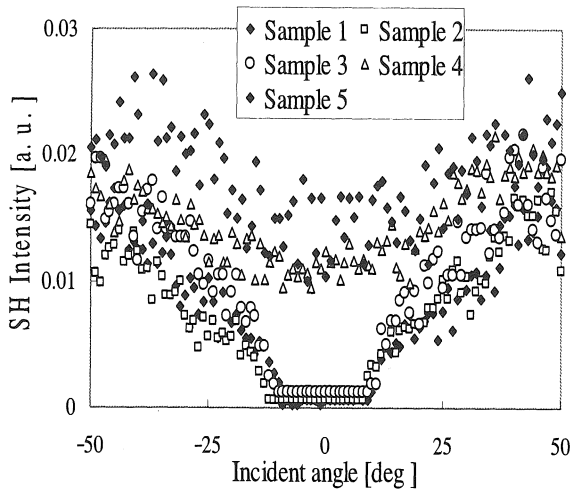


図4 有機ガス処理前後の第2次高調波の入射角依存性

次に有機ガスとVOPc分子との間の化学反応について検討した。有機ガス処理前後のFT-IRスペクトルを比較し

た。有機ガス処理前後で、IRの変化が見られなかった。これは有機ガス処理されたVOPc薄膜が化学反応に関与していないことを示唆する。さらにXPSを用いた有機ガス処理前後のVOPc膜内の比較から、VOPc膜中の有機ガスの存在を検討したところ、有機ガス処理後で、有機ガスがVOPc膜内部に存在しないことを確認した。したがって、VOPc薄膜の有機ガス処理効果がVOPc分子と有機ガス分子との化学反応の形成によるものでないと考えられる。また、有機溶剤アクセプタ数を表3に示す³⁾。アクセプタ数の小さい、ヘキサンと四塩化炭素では、相転移が起こらず、大きなアクセプタ数を有する1, 2-ジクロロエタンとエタノールで相転移を起こす。このことから、有機ガス処理においてVOPc分子がドナーになり、有機ガス分子がアクセプタになることを示唆する。有機ガス処理されたVOPc薄膜の相転移は、有機ガス分子とVOPc分子がドナー・アクセプタ相互作用によって、VOPc分子を引き付け、VOPc分子を移動させ、VOPc分子がより安定な結晶形態なるため、起こると考えられる。

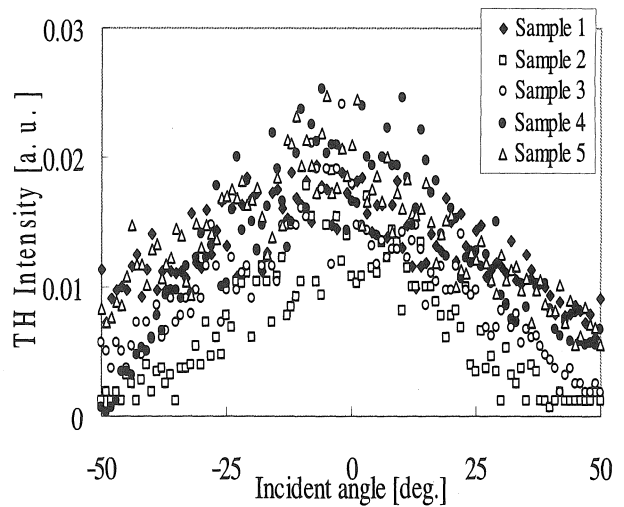


図5 第3次高調波の入射角依存性

表3 有機溶媒のドナーとアクセプタ数

Organic solvent	Donor Number	Acceptor Number
Hexane		0.0
Carbon tetrachloride		8.6
1, 2-Dichloroethane	0.0	16.7
Ethanol	0.52	37.9

4. まとめ

有機ガス処理前後のVOPc薄膜のVIS/UVスペクトル及び第2、3次高調波から、有機ガスによるVOPc薄膜の

相転移は有機ガス分子とVOPc分子のドナー・アクセプタ相互作用に密接に関係することを示した。

謝辞

本研究は、文部科学省私学助成学術フロンティア事業「21世紀を支えるための材料の開発—環境，エネルギー，情報に資する材料開発のための基礎研究—」（平成14～18年度）の研究の一環として行われたものである。

文献

- 1) M. Tanoue, G. Sawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, S. Ochiai, : J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 46, No. 3 (2003) 287.
- 2) 田上学, 中野寛之, 澤五郎, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, : 平成15年度電気関係学会東海支部連合大会講演論文集(2003) 162.
- 3) V. Gutmann and E. Wychera, : Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2 (1966) 257.

(受理2005年5月2日)