

# 微細構造を持つ基板の上に作成した PTFE 膜の分子配向 Anisotropic Molecular Orientation of Poly(tetrafluoroethylene): PTFE Thin Film on Microstructured Substrate

奥平幸司<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Koji Okudaira<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Chiba University Graduate School of Advanced Integration Science,  
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

## 1 はじめに

近年、有機 EL 素子等で実用化の段階に達している有機デバイスは、低価格、フレキシブル等これまでの無機デバイスにはない新しい特性を有している。その中で、有機電界効果トランジスタ(OFET)は、前述した有機デバイス特有の特性を持ちながら、Si などの無機トランジスタと比較して、電荷移動度が低い等の問題点を有している。有機デバイスの特性は、膜を構成する有機分子だけでなく、その配向に深く依存する。高機能な有機デバイス作製には、高効率な電荷注入が期待される電子構造を持つ有機半導体の選択が重要である。典型的な p-型有機半導体であるペンタセンのように  $\pi$  共役系有機分子においては、 $\pi$  共役系の重なりが電荷の移動と深く関連している。そのため、分子配向を制御することは、高機能な有機デバイス作成のために重要である。近年、面内の特定の方向りに分子配向を制御することで高移動度を持つ有機薄膜トランジスタの開発が報告されている[1]。ペンタセンのような低分子系有機半導体からなる系で面内異方性配向を持つ有機薄膜の作成には、下地の基板に何らかの面内配向性をもたせ、その上に蒸着法等により膜作成をする手法が用いられる。面内配向性のある基板としては、単結晶が用いられる場合があるが、高価格であること、大面積の作成が難しいという問題点がある。より実用的な面内異方性配向作成のためには、熱転写法やラビング法で面内異方性配向をもたせた、高分子膜(ポリテトラフルオロエチレン (PTFE:  $-(CF_2)_n-$ ) ポリイミド)が用いられる[2,3]。しかしながら、これらの手法では、大気中のプロセスを必要とすること、基板を比較的高温にする必要があり、基板表面に不純物の混入の問題がある。

我々は、銅などの金属基板に、微細溝構造を作成し、これに PTFE 分子を蒸着することにより、面内異方性配向を達成する新たな手法を見出した。本手法は研磨剤などを使った研磨による溝構造を利用す

る非常に簡便な手法であり、且つ真空中での蒸着プロセスのため、表面への不純物の混入が少ないという利点がある。

分子配向評価は、軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)の入射角依存性の測定から、行った。

## 2 実験

実験は、PF、BL13A を使っておこなった。NEXAFS は全電子取量法で測定した。測定は全て室温で行った。試料基板には研磨ペーストを使って一方方向に研磨した Cu 基板を用いた。(図 1) 溝の幅は数十 nm から数百 nm の幅広い分布を持っている。PTFE 薄膜は蒸着法を用いて作成した。蒸着時の真空度は  $10^{-6}$ Torr、基板は室温である。

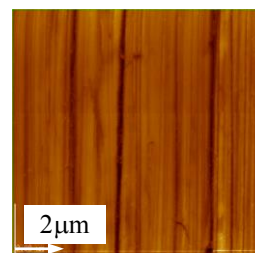


Fig.1 一方方向に研磨した Cu 板の AFM 像

## 3 結果および考察

Fig. 2 に、研磨した Cu 基板上に PTFE を蒸着した試料の平行条件および垂直条件での C1s NEXAFS の入射角( $\alpha$ )依存性を示す。平行条件、垂直条件とは、それぞれ Cu 基板の研磨方向が、入射光の偏光面と平行および、垂直な条件での測定を表している。入射角( $\alpha$ )は、Fig.2 中に示すように、基板垂直方向を  $\alpha = 0^\circ$  とする。

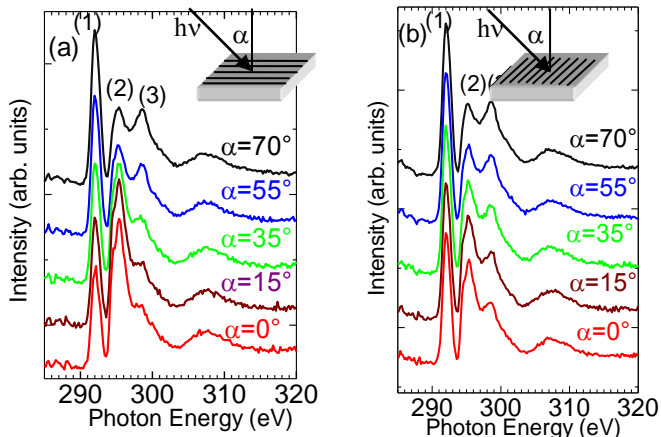


Fig.2 一方方向に研磨した Cu 基板上に作成した PTFE (膜厚 5nm)の C1s NEXAFS (a) 平行条件 (b) 垂直条件

C1s NEXAFS には、平行条件、垂直条件ともに、 $h\nu=292$  eV、 $295$  eV (peak (2)),  $298.5$  eV (peak (3)) 3 つの明確なスペクトル構造が現れている。平行条件では、peak(1)は垂直入射( $\alpha=0^\circ$ )から斜入射( $\alpha=70^\circ$ )で、その強度が増大している。一方、peak(2)は、入射角が大きくなるにつれ、その強度が減少する peak(1)とは逆の $\alpha$ 依存性を示す。平行条件では明確な $\alpha$ 依存性が現れているのに対して、垂直条件では、測定した入射角( $\alpha=0^\circ \sim 70^\circ$ )の範囲で peak(1)の強度は peak(2)よりも強く、明確な入射角依存性は現れていない。このように平行条件と垂直条件で、NEXAFS の入射角依存性が異なっていることから、PTFE は面内異方性配向をしていると、考えられる。

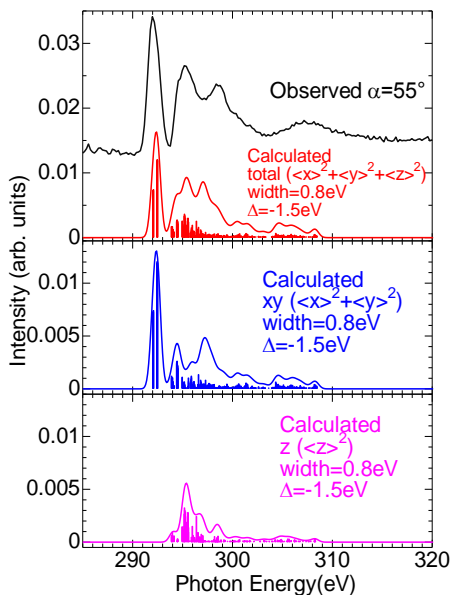


Fig.3 PTFE、C1s NEXAFS の理論計算と、

得られた NEXAFS の帰属をするために、理論スペクトルと比較を行った。理論計算は、StoBe コード [4]を使った密度汎関数法を用いて行った。本計算では、Transition Potential 法および IGOLIII 基底を使い、内殻励起により生じるホールによる効果を取り込んでいる [5]。PTFE は、炭素—炭素結合方向を主軸とする螺旋構造を持つことが知られている。PTFE の主軸(炭素—炭素結合方向)を  $z$  方向に取り、これと垂直方向にある炭素—フッ素結合は  $xy$  方向にとった。本計算では  $C_{15}F_{30}H_2$  を PTFE のモデル物質とし、末端効果を考慮して、中心の 4 つの炭素の  $1s$  を励起した時の NEXAFS の理論計算を行った。

Fig.3 に、PTFE の C1s NEXAFS の理論計算と測定スペクトルの比較を示す。理論スペクトルは測定スペクトルと良い一致を示す。これらより、peak(1)、peak(2)はそれぞれ、 $z$  方向、 $xy$  方向への遷移モーメントをもつ  $C1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$ 、 $C1s \rightarrow \sigma(C-C)^*$ への遷移と帰属できる。

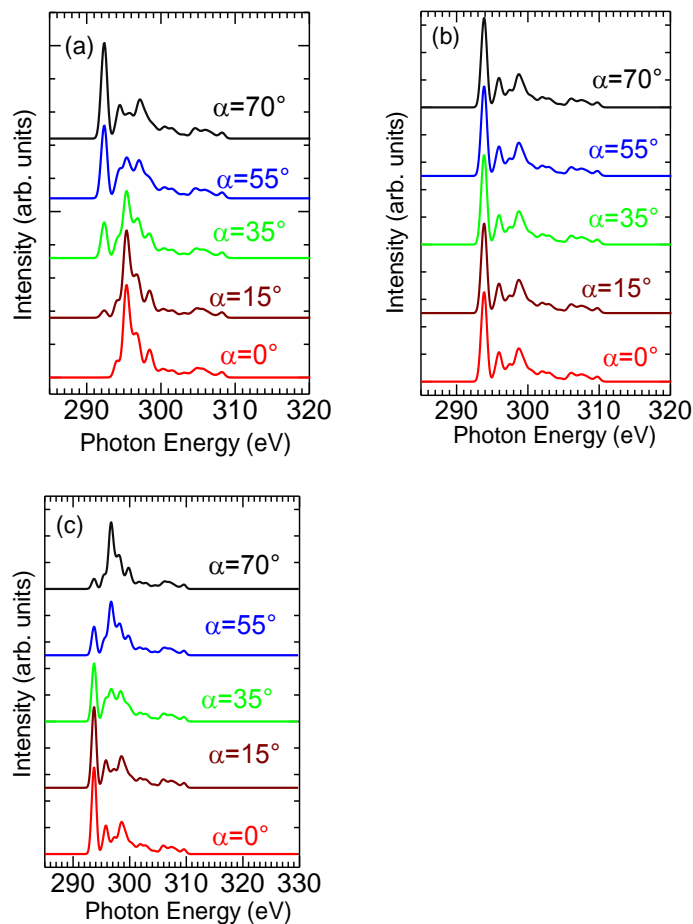


Fig.4 PTFE C1s NEXAF 入射角依存性理論計算結果(a) PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、(b)基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合(c)、基板に垂直に立って配向している場合

Fig.4 に、PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合、基板に垂直に立って配向している場合での、NEXAFS の入射角( $\alpha$ )依存性の理論計算スペクトルを示す。Fig.4(a)で示した PTFE 分子が基板に平行で且つ、その主軸(C-C 結合軸)入射光の偏光面と平行に配置された時、C1s NEXAFS の peak(1)は垂直入射( $\alpha=0^\circ$ )では強度は現れないが、 $\alpha$ が増大するとその強度が増えていることがわかる。これは Fig.2(a)に示した C1sNEXAFS 測定スペクトルの平行条件での $\alpha$ 依存と同じ傾向を示している。一方 Fig4(b)で示した、PTFE 分子が基板に平行で且つ、入射光の偏光面と垂直に配置された時、C1s NEXAFS の理論スペクトルには入射角( $\alpha$ )依存がない。これは Fig.2(b)に示した C1sNEXAFS 測定スペクトルの垂直条件での $\alpha$ 依存とよく似ている。一方 Fig4(c)で示した、PTFE 分子が基板に立って配置されている場合、C1s NEXAFS の peak(1)は垂直入射( $\alpha=0^\circ$ )では強度が最も強く、 $\alpha$ が増大するとその強度が減少している。これは、Fig.2 で示したいずれの C1s NEXAFS の $\alpha$ 依存とも異なる。以上の $\alpha$ 依存性の測定結果と理論計算の結果を比較から、PTFE はその主軸(C-C 結合軸)を、Cu 基板の研磨方向(溝方向)に平行に配向する 1 軸配向をしていることがわかる。これは、溝構造をもつ Cu 基板上に蒸着した PTFE 分子が、面内異方性配向をしていることを示している。

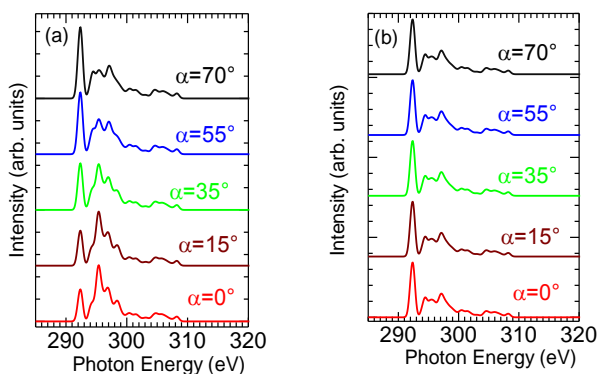


Fig.5 PTFE C1s NEXAFS 入射角依存性理論計算結果。PTFE の主軸(C-C 結合方向)と、偏光面(基板の溝方向)のなす角 $\beta$ が、標準偏差 $\beta=30^\circ$ で正規分布していると仮定。(a) PTFE 分子が、基板表面に平行で且つ入射光の偏光面と平行に配向している場合、(b)基板表面に平行で且つ入射光の偏光面に垂直に配向している場合

しかしながら、理論スペクトルと測定スペクトルは、次に述べる点で一致していない。Fig.4(a)で示した、C1s NEXAFS の理論計算において垂直入射( $\alpha=0^\circ$ )では、peak(1)の強度は完全に消滅しているが、Fig.2(a)で示した、NEXAFS の測定スペクトルの $\alpha$ 依存では、peak(1)は強度を持っている。そこで、

PTFE の分子配向に分布を取り入れた理論計算スペクトルを求めた。Fig.5 に PTFE 分子の主軸と、基板の溝方向のなす角を $\beta$ とし、 $\beta$ が標準偏差  $30^\circ$  で正規分布していると仮定して、C1s NEXAFS の理論スペクトル $\alpha$ 依存性を示す。Fig.5 で示した PTFE 分子が、下地の Cu 基板の溝方向に、ある程度の分布を持って 1 軸配向しているとした時の理論 NEXAFS スペクトルと、Fig.2 で示した測定スペクトルが、水平条件、垂直条件共に非常に良い一致を示していることがわかる。

#### 4 まとめ

微細構造(微細溝構造)をもつ Cu 基板上に、PTFE 分子を蒸着した薄膜の、NEXAFS を測定することで、PTFE 分子が面内異方性配向をしていることがわかった。密度汎関数法を使った理論計算の結果と比較することで、PTFE 分子はその主軸(炭素-炭素結合方向)を、Cu 基板の溝方向に平行に配向する 1 軸配向をしていることがわかった。本研究では、微細溝構造を持つ基板に PTFE 分子を蒸着するという非常に簡便な手法で、分子配向をコントロールし PTFE 分子の 1 軸配向を達成できるプロセスを提案するものである。

#### 謝辞

NEXAFS 測定にあたり、種々の有益な助言を頂いた物質構造科学研究所、間瀬一彦先生をはじめとする PF スタッフの方々に感謝致します。

#### 参考文献

- [1] M. L. G. Swiggers, *et al. Appl. Phys. Lett.* **1300**, 79 (2001).
- [2] X. L. Chen *et al. Chem. Mater.* **1341**, 13 (2001): 1341.
- [3] J. -F. Moulin *et al. Adv. Mater.* **436**, 14 (2002).
- [4] H. K. Pettersson *et al. A 2006 StoBe-deMon.*
- [5] L. Triguero, *et al. Phys. Rev.* **8097**, B 58 (1998).

\* okudaira@faculty.chiba-u.jp