

面内異方性配向を持つ有機分子薄膜の作成と配向評価

千葉大学大学院融合科学研究科 奥平幸司

1. はじめに

有機デバイスの特性は、膜を構成する有機分子の配向に深く依存する。高性能な有機デバイス作成には、面内の特定方向に分子が配向する（面内異方性をもつ）有機分子薄膜の作成が重要である。異方性を持つ高配向性薄膜は、主に単結晶のような面内異方性を持つ物質を下地に用い、これに有機物を蒸着することで作成される。しかしながら単結晶は、高価であること、大面積の膜作成が困難等の問題から、実用的には問題が多い。そのため下地となる面内異方性を持つ物質として、ラビング処理や、摩擦転写したポリテトラフルオロエチレン（PTFE： $-(CF_2)_n-$ ）やポリイミドなどの高分子薄膜を使用することで、面内異方性をもつ有機薄膜の作成がなされている [1,2]。しかしながら、加熱した基板に固体を擦りつける手法では、均一な薄膜を作成することは困難である。そこで、表面に異方性のある構造を作成した基板を用いることで、面内異方性を持つ有機分子薄膜の作成を目指した。作成した有機分子薄膜の分子配向を調べるため軟X線吸収スペクトル（NEXAFS）を測定した。分子配向を知る手法の中で、NEXAFSは、プローブとして光を使っているため有機薄膜の損傷が少ない。また放射光の直線偏光性と、始状態の電子構造が簡単であることを利用することで、分子配向に関する知見が容易に得られる手法である [3]。

2. 試料作成と NEXAFS 測定

表面に構造物を持った基板として、銅板、Si（自然酸化膜）板に、研磨剤で機械的に一方向に傷をつけたものもちいた。溝の幅は、数 10 nm から数 μm と幅広く分布している。これらの基板に PTFE を 10^{-6} Torr 台で真空蒸着することで作成した。蒸着は室温で行い、蒸着速度は 0.3-0.5 nm/min である。膜厚は、水晶発振膜厚モニターで測定し 5 nm である。NEXAFS の測定は放射光科学研究施設（Photon Factory）の BL-13A で行った。測定は室温で、全電子収量法を用いて行った。

3. 結果と考察

3-1 傷をつけた基板に作成した PTFE 薄膜の NEXAFS

Fig. 1(a),(b) はそれぞれ、入射光の偏光面が、傷の方向と平行な配置（以下 parallel 配置とよぶ）、傷の方向と直交している配置（以下 perpendicular 配置とよぶ）での、傷をつけた銅基板上に作成した PTFE 薄膜の C 1s NEXAFS である。以下入射角 (α) は基板表面法線と入射方向のなす角とする。292 eV に見られるピーク (1) は $1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-F})$ へ

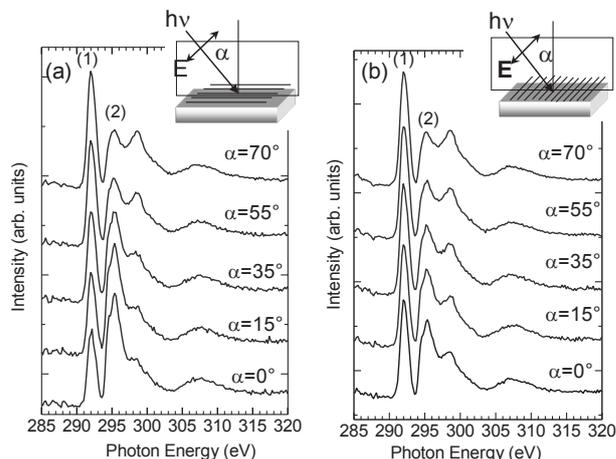


Figure 1 C1s NEXAFS of PTFE (50 Å) on scratched Cu plate (a) parallel condition (b) perpendicular condition.

の遷移、295 eV のピーク (2) は $1s \rightarrow \sigma^*(\text{C-C})$ と帰属されている [4]。Fig. 1(a) の parallel 配置では、垂直入射 ($\alpha=0^\circ$) から斜入射 ($\alpha=70^\circ$) に近づくにつれて、ピーク (1) の強度が増大し、ピーク (2) に対してその強度が逆転している。一方、Fig. 1(b) の perpendicular 配置では、垂直入射から斜入射に近づくにつれて、ピーク (1) の強度に若干の増大が見られるが、parallel 配置と比較してその強度変化は少ない。

3-2 NEXAFS のシミュレーションと異方性配向

Fig. 2 に PTFE の NEXAFS の入射角依存性のシミュレーションの結果を示す。PTFE は室温で C-C 骨格を主軸とするらせん構造をとっており [5]、モデル分子として $\text{CHF}_2-(\text{CF}_2)_{13}-\text{CHF}_2$ を仮定した。遷移モーメント、遷移エネルギーは StoBe を使った DFT 計算によりもとめた [6]。Fig. 2(a) は、PTFE 分子の主鎖（C-C 鎖）が基板に平行かつ、入射光の電場ベクトル面に平行に配向している場合で、垂直入射 ($\alpha=0^\circ$) から斜入射 ($\alpha=70^\circ$) に近づくにつれて、第 1 ピークの強度が増大し、第 2 ピークの強度が減少している。この傾向は Fig. 1(a) で示した parallel 配置での NEXAFS の入射角依存と同じである。Fig. 2(b) は、PTFE 分子の主鎖（C-C 鎖）が基板に平行かつ、入射光の電場ベクトル面に垂直に配向している場合で、垂直入射から斜入射まで入射角を変えても、スペクトルに入射角依存性は見られない。この傾向は Fig. 1(b) で示した perpendicular 配置での NEXAFS の入射角依存性と同じである。Fig. 2(c) は、PTFE 分子の主鎖（C-C 鎖）が基板に垂直に立っている場合で、垂直入射から斜入射に近づくにつれて、第 1 ピーク

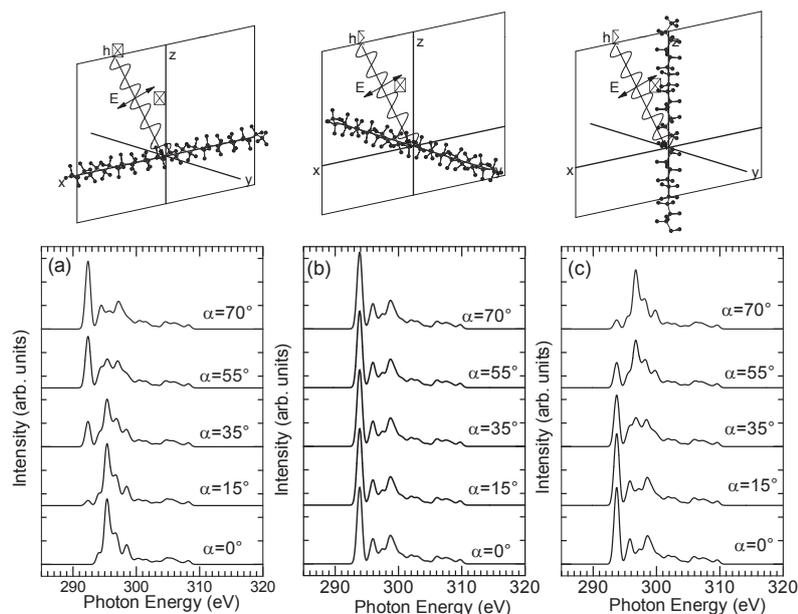


Figure 2 Simulation of C 1s NEXAFS of PTFE molecule (a) PTFE molecule lies with parallel condition (b) PTFE molecule lies with perpendicular condition (c) PTFE molecule stands up.

の強度が減少し、第2ピークの強度が増大している。これは Fig. 1(a)(b) で示した parallel 配置, perpendicular 配置どちらの NEXAFS の入射角依存性とも一致しない。以上の結果から、傷を一方に付けた銅基板上に作成した PTFE 膜は、多くの PTFE 分子が、その主鎖 (C-C) を傷に平行に配向している面内異方性を持っていることがわかる。

一方、ここでは示さないが傷をつけた Si (自然酸化膜) 基板上に作成した PTFE 薄膜の parallel 配置と perpendicular 配置の C 1s NEXAFS から、傷をつけた Si 自然酸化膜基板上では、PTFE は主鎖 (C-C 結合) が基板に比較的平行な配向をとっているが、銅基板の場合と異なり面内異方性はほとんど示していない。

4. まとめ

表面微細構造を持つ基板上に作成した有機分子薄膜の NEXAFS を測定した。その結果、一方に傷をつけた銅基板上に作成した PTFE 薄膜において、多くの PTFE 分子が主軸である C-C 結合を傷に平行に向けた面内配向をしていることを見出した。さらに基板を Si 自然酸化膜に変えたところ、面内異方性配向が見られなかった。このことから、PTFE 分子の面内異方性配向には、基板表面の構造だけでなく基板の材質 (基板と PTFE 分子の相互作用) も重要であることがわかった。今後は、より高い異方性配向を示すための膜作成条件 (基板表面の溝の大きさや構造、基板の材質、膜作成温度) 等を見出すこと、異方性配向のメカニズムの解明を目指す。

NEXAFS は、有機分子薄膜における分子配向を評価する有効な方法である。特に有機分子のターゲットとする場合、炭素領域での NEXAFS の測定ができることが重要である。分光器の性能としては、この領域をカバーできるビームラインは多いが、炭素領域の汚れが少なく、超薄膜の

炭素領域の NEXAFS がきちんと測定できるビームラインは少ない。この条件を満たしている新 BL-13A の重要性は今後ますます高まっていくと考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり新 BL-13A の建設にご尽力いただいた KEK-PF の間瀬一彦先生、雨宮健太先生をはじめ、PF スタッフの皆様感謝いたします。なお、NEXAFS 実験は課題番号 2009G222, 2011G072 の下で行いました。

本研究は科研費基盤研究 (C) 「異方性界面を利用したアジマス配向有機薄膜作成の実用的手段の開発スピンの創出と制御」(23560019)、文部科学省グローバル COE プログラム「超高性能有機ソフトデバイスフロンティア」の支援の下に行われました。

引用文献

- [1] M.Brinkmann, S. Graff, C. Straupe, J.-C. Wittmann, C. Chaumont, F. Nuesch, A. Aziz, M. Schaer, and L.Zuppiroli, *J. Phys. Chem. B* 107, (2003) 10531.
- [2] X. L. Chen, A. J.Lovinger, Z. Bao, and J. Sapjeta, *Chem. Mater.* 13, (2001) 1341.
- [3] NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Sciences. Springer, New York. 1992, J.Stöhr.
- [4] T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada と K. Edamatsu. *Physica Scripta* 41 (1990) 150.
- [5] S.P. Firsov, G. R. Zhibankov, M. Bakhramov, A. Abdukadyrov, and A. Gafurov, *J. Appl. Spectros.* 59 (1993) 644.
- [6] O. Takahashi, K. Saito, M. Mitani, H. Yoshida, F. Tahara, T. Sunami, K. Waki, Y. Senba, A. Hiraya, L.G. M. Pettersson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 142 (2005) 113-119.