

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560019

研究課題名(和文) 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法の開発

研究課題名(英文) Development of practical method for preparation of organic tin films with azimuthal orientation by use of anisotropic interface

研究代表者

奥平 幸司 (Okudaira, Koji)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50202023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイスの伝導機構は、用いる有機半導体だけでなく、分子配向に大きく影響している。本研究では、研磨剤等を用いた簡便な手法で作成したミクロンサイズの溝構造を持つ基板上、PTFE(Polytetrafluoroethylene膜)を作成し、その軟X線吸収スペクトルの測定から、PTFEが-C-C軸を基板の溝方向に平行に配向していることを見出した。またこの上に作成したペンタセン膜が、面内異方性配向をしていることを、角度分解紫外光電子スペクトルから見出した。また、溝構造がより均一な構造を持つ基板に対して同様の実験を行い、溝間隔がより細か数100nmのほうが、より高い異方性配向を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：The conduction mechanism of organic devices depends on not only organic semiconductor but also the molecular orientation. In the research we prepare the micro-structured substrates which have groove structure with width of several micro-meter. We observed NEXAFS spectra of the PTFE (polytetrafluoroethylene) film on this micro-structured substrate. From the results of NEXAFS spectra we can show that PTFE molecules have uniaxial molecular orientation where the C-C axis of PTFE is parallel to the groove direction. It is found that pentacene thin films on the uniaxially oriented PTFE substrate have anisotropic orientation by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectra. Furthermore, we found that highly anisotropic orientation is achieved by using the substrate with highly ordered groove structure with width of several hundreds nanometer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：ナノ構造 分子配向 界面

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスは、有機発光素子、有機 FET トランジスタ等すでに実用レベルで供されている。しかしながら、Si 等の無機デバイスに対する有機デバイスの決定的な弱点は、電荷の移動度が低いことである。そのため、高速スイッチング等は難しく、有機デバイスが使われる範囲は制限されているのが現状である。これまで有機物自体を工夫したり、高い結晶性をもつ有機薄膜の作成等種々の手法で、高い移動度の発現を目指してきた。その中の一つに、有機分子を膜面内の特定の方向に並べる(面内異方性配向)を目指す手法がある。すなわち有機デバイスの電極間の方向に、電荷が流れやすい分子配向をつくってやることで、高い移動度を持つ有機デバイスの作成が可能になる。

これまで面内異方性配向を得るために、金属単結晶のような整った面を下地とし、これに有機分子を蒸着することが行われてきた。この手法は、非常に高い結晶性、異方性をもつ有機薄膜を作成することができるが、単結晶は高価であり、大面積の作成には不向きである。また一般的に製膜工程において超高真空を必要とすることから、実用には適さない。他に、基板となる面内異方性をもつ物質として、高分子薄膜があげられる。熱転写法で作成した PTFE(polytetrafluoroethylene)膜や、PTFE やポリイミド膜表面にラビング加工をすることで、特定の方向に分子鎖が向いた(面内異方配向した)有機高分子薄膜が作成できる。これを基板とし、その上にフタロシアニンやペンタセンのような機能性有機分子を蒸着することで、面内異方性配向を持つ有機分子薄膜が作成可能である。しかしながら、熱転写は大気中、比較的高い温度(150°C)で PTFE 板を基板に擦り付けるために、基板表面に反応分解物が付着する。またラビング法も、大気中でラビング用の布で膜表面をこすするため、作成した高分子薄膜に大気中の不純物が付着する可能性がある。これらの不純物はその上に作成すること有機薄膜の配向性に影響し、本手法で作成した有機デバイスの特性を劣化させる原因と

なっていると考えられる。

2. 研究の目的

本手法では、機械的に特定の方向に数ミクロン程度の傷を付けたものを基板とし、これに PTFE 分子を蒸着することで、PTFE の分子鎖が、機械的に刻んだ傷の方向に並ぶことを利用する。一軸配向した PTFE を基板とし、このうえにフタロシアニンやペンタセンのような機能性有機分子を蒸着することで、面内異方性配向を示す有機薄膜の作成を目指す。本手法は、①削る機械的な傷の大きさは数ミクロンで、研磨剤等を使っても容易に PTFE の一軸配向膜が得られることから、大面積の膜を容易に作るができる。という特徴がある。また、傷つけた基板に PTFE、ペンタセンやフタロシアニンと続けて(シーケンシャルに)蒸着することで、大気に曝す機会を減らすことができ、より②不純物の混入が少ない膜の作製が可能である。以上のように機械的に特定方向に傷を付けた基板に PTFE を蒸着した基板を元にして、異方性配向有機薄膜を得るためには非常に実用的な手法である。しかしながら、膜作成の第一段階である一軸配向した PTFE 膜の、配向度の定量的な評価はなされておらず、そのため、より高い面内異方性を持つ膜作成条件はまだ見出されていない。基板材料(今のところ、銅を基板として用いた時、PTFE の一軸配向現象が起こっている)、基板に刻む傷の大きさ、形状、PTFE 蒸着時の温度等多くのパラメーターが存在する。

本研究の目的は、これらの膜作成条件を検証し、より面内異方性を持つ有機薄膜作成条件を見出すことにある。有機分子薄膜の配向メカニズムを知り、それを制御することは、高機能な有機デバイス開発のために必須である。配向を決定するのは、基板と有機分子界面での相互作用である。これまで有機/基板界面構造に関する研究においては、平面分子か直線状分子のような有機分子の形をキーとしたり、ペンタセンの様に分子の骨格が炭素原子だけからなる非極性分子か、電子吸引力や供与性をもう官能基を

持つその極性分子かのような電荷分布をキーとして、適切な有機子を選択してきた。一方、基板に関しては、相互作用の強さ(単結晶金属, アルカリハライド, 清浄化 Si などの有機分子と強い相互作用をもつ系や, 高配向性グラファイト, 2 硫化モリブデン, 水素終端化 Si, 高分子薄膜のように弱い相互作用をもつ系を選択)をキーとしたり, 表面異方性の有無(高い異方性を示す単結晶金属や, 基板表面で面内の異方性を持たない酸化 Si や高分子膜)をキーとして選択してきた。以上のような種々の条件から選択した有機分子-基板によって構成される界面を, 提案者は主に表面感度の高い分光学的手法(角度分解紫外光電子分光や軟 X 線吸収分光)を用いて, 界面構造(特に界面における分子配向)を定量的に決定してきた。配向メカニズムに関してより正確な知見を得るためには, 条件を厳密に選択できる人工的に改変した界面構造を利用することが有効である。ここでは機械的に作成した溝を利用し, 人工的に異方性を与えた基板を利用する。人工的構造物であるために, 溝の深さ, 形状等を自在にコントロールすることができる。これにより分子配向メカニズムをより詳細に解析することができる。

3. 研究の方法

機械的に傷をつけた基板上, パターンが決まっている回折格子, 100nm のナノレベルの溝構造を持つ SiO₂ 基板上に PTFE 膜を作成したとき, PTFE 分子がより高い一軸配向性を示す膜作成条件を見出す。傷の形状(大きさ, 深さ, 形, 間隔等), 傷をつける基板, PTFE を蒸着するときの温度, PTFE の膜厚を変えて, PTFE 膜を作成する。作成した試料を, 表面敏感な手法(軟 X 線吸収分光, 角度分解光電子スペクトル)を用いて, PTFE 分子の配向を評価する

膜作成プロセスを観測するためには, 膜作製プロセスをその場観察できる光電子放射顕微鏡(PEEM)を使用する。傷を基板に作成することで膜作製プロセスがどのように変化するか。それが傷の形状等によりどのように変化するか光電子放射顕微鏡

(PEEM)を使って観測することで, 膜作成のメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 回折格子上 Pentacen/PTFE 系のまとめ

300 本/mm の回折格子を基板とした PTFE/Cu/Gr(300) 上に Pentacene を 11.0nm 蒸着した試料(Pn(11.0nm)/PTFE/Cu/Gr(300))の HOMO 領域の ARUPS スペクトルを, 平行配置(回折格子の溝方向と電場ベクトルが平行)と垂直配置で測定した。

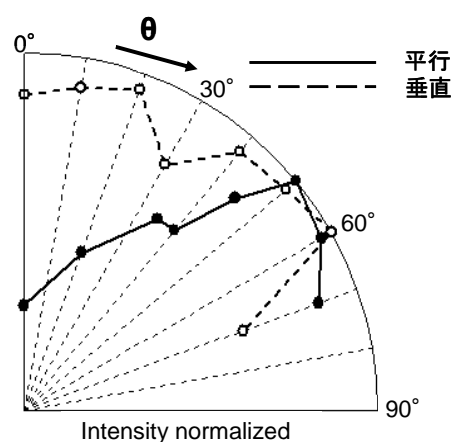


Fig.1 Pentacene(11.0nm)/PTFE/Cu/Gr(300) の HOMO の光電子放出角度(θ)依存性)

HOMO の強度の放出角(θ)依存性は, 平行配置, 垂直配置でも高角になるにつれて, 増加している。これは Pentacene 分子が分子平面を基板平面に対して, たって配向していることを示す。しかしながら, Fig.1 に示す HOMO 強度の放出角(θ)依存性の極座標表示から, 垂直配置はブロードなパターンであるが平行配置では $\theta = 50^\circ \sim 60^\circ$ 付近を極大とする放出強度を示し, 垂直配置と平行配置で, 大きく異なっていることが分かった。これは, Pentacene 分子の基板に対する傾き角が, 溝の向きに平行な方向と垂直な方向で異なる面内異方性分子配向を持っていることを示している。一方, 1200 本/mm の回折格子を基板とした PTFE/Cu/Gr(1200)上に Pentacene を蒸着した試料の ARUPS スペクトルにおいて, HOMO からの放出光電子強度は, 平行配置と垂直配置で違いが明確に表れ

なかった。以上の結果から、300本の回折格子でも面内異方性をもつPTFE膜、Pentacene膜を作成すること成功した。しかし、1200本の回折格子では面内異方性膜を作成できなかった。PTFE膜は疎水性であるため、Pentacene分子が吸着できなかつたのも要因のひとつと考えられるが、(数百nm単位の)溝の幅は、面内異方性膜作成に影響するが、溝の幅を変えることによる、面内異方性の分子配向の比率の変化には繋がらないと思われる。

(2) 溝間隔70nmのナノ構造溝構造をもつ(SiO₂)上のPentacene/PTFE系のまとめ

よく規定された溝間隔70nmのナノ構造溝構造をもつSi(SiO₂)を基板とした。ナノ構造溝構造基板にPentacene(PEN)を蒸着した系、およびPTFEを真空蒸着してPTFE配向膜を作成した上に、PENを蒸着した系(PEN/PTFE/Cu/Si、PEN/Si)を作製した。目的は膜作成条件と、①PEN分子の分子配向との関係 ②PENの成長点との関係、を明らかにすることである。表面微細構造を持つSi基板にPENを蒸着することで、面内異方性分子配向膜を得ることに成功した。またPENは溝構造の上部や側面など場所で成長することがわかった。

一方、表面微細構造Si基板の上にPTFEを蒸着し、その上にPENを蒸着すると、PENが溝の内部で優先的に成長することがわかった。つまり表面微細構造とPENの間にPTFEを介すことにより、PENの成長位置を制御することが可能ということである。Fig4-57に表面微細構造基板上にPTFE/CuとPENを蒸着したモデルを示す。トランジスタを回路に配置するのに、①真空蒸着が可能であるため不純物が少ない ②PTFEによって伝導領域周りの絶縁性が高まる、③パターン部分にのみ、PEN(有機半導体材料)を選択的に成長させることができる、等のメリットから応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- (1) K. K. Okudaira, T. Ishii and N. Ueno Quantitative Analysis of Anisotropic Molecular Orientation of Pentacene Thin Film [8B], UVSOR ACTIVITY REPORT2012 (2012) p89 査読無
<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2012/>
- (2) K.Okudaira Anisotropic Molecular Orientation of Poly(tetrafluoroethylene): PTFE Thin Film on Microstructured Substrate, Photon Factory Activity Report 2012 30(2012) 127 査読無
http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part_b.htm
- (3) K. K. Okudaira, T. Ishii, K.Hotta and N. Ueno, ARUPS Study of Anisotropic Molecular Orientation of Pentacene Thin Film on Microstructured Substrate [8B], UVSOR ACTIVITY REPORT2011 (2011) p.74 査読無
<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2011/>

[学会発表] (計8件)

- (1) 奥平幸司、石井智大、上野信雄、微細構造を持つ基板上のPTFE薄膜の配向と定量的評価、2014年1月11日 第27回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム広島国際会議場
- (2) Koji Okudaira, Control of Molecular Orientation of Poly(tetrafluoroethylene) Thin Film on Nanostructured Substrate, 2013年12月13日 12th International Conference of Frontiers of Polymers and Advanced Materials (University of Auckland (Newzealand))
- (3) 奥平幸司、石井智大、上野信雄 ARUPSを用いた面内異方性配向を持つペンタセン薄膜の分子配向評価(12P053), 2013年01月14日 第26回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム 名古屋大学

(4)石井智大, 堀田訓宏, 奥平幸司, 上野信雄 表面微細構造を持つ基板に作成したペンタセンの分子配向(13a-PB4-11), 2012年09月14日 第73回応用物理学会学術講演会 愛媛大学

(5) K. K. Okudaira , K. Hotta, T. Ishii, K. Mase, and N. Uen, Anisotropic Molecular Orientation of Pentacene Thin Film on Microstructured Substrate(PO144), 2012年07月06日 Vth International Conference on Molecular Materials(Barcelona)

(6)奥平幸司,堀田訓宏,間瀬一彦,上野信雄 面内異方性をもつペンタセン薄膜の配向評価(6C002)), 2012年1月8日 第25回日本放射光学会年会 鳥栖市市民文化会館

(7) K. K. Okudaira , K. Hotta, K. Mase and N. Ueno In-plane Orientation of Pentacene Thin film onto Uniaxially Oriented PTFE Film (P-S15-04), 2011年11月10日 Kyoto

(8) 堀田訓宏, 奥平幸司, 間瀬一彦, 西龍彦, 上野信雄 異方性をもつPTFE膜上のペンタセンの分子配向(1a-ZB5), 2011年9月1日 第72回応用物理学会学術講演会 山形大学

[図書] (計 1件)

(1)薄膜の評価技術ハンドブック 出版社:テクノシステム 2013年 624 ページ ISBN 978-4-924728-67-7 C3050

金原 粲(監修) 奥平幸司(共著)

執筆担当 第6節 有機薄膜の形状・構造・組成評価 第3項(2) 有機薄膜における軟X線吸収分光法

6. 研究組織

(1)研究代表者

奥平 幸司 (Okudaira Koji)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：50202023