

DNTT 多層膜の成長過程の分子レベル観察

Microscopic Investigation of Growth Process of DNTT Multilayer

○長谷川友里¹、山田洋一¹、佐々木正洋¹、若山裕² (1. 筑波大数理、2. 物質材料研究機構 WPI-MANA)

○Y. Hasegawa¹, Y. Yamada¹, M. Sasaki¹, Y. Wakayama² (1.Univ. of Tsukuba, 2.NIMS WPI-MANA)

E-mail: yurihase.2121@gmail.com

緒言 次世代の有機エレクトロニクスデバイス材料として、ルブレンやペンタセン、ジナフトチオノチオフェン (DNTT) などの有機半導体低分子が注目を集めている。これらの材料は結晶性と移動度が強く相関しており、薄膜作製の際には正確な分子レベル構造制御が求められる。これまでに、これらの薄膜の構造は X 線回折により平均的に調べられてきたが、分子レベルの構造は計測例がほとんどなく、十分には理解されていない。特に DNTT に関しては、単分子層の構造も計測例がない。そこで本研究では、平坦な金属基板表面上における DNTT 分子膜の成長過程を、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて分子レベルで計測した。

実験 実験は全て、超高真空中、室温において行った。基板には不活性な Au(111)表面を用いた。DNTT 分子膜は K-cell を用いて真空蒸着法により作製した。蒸着量の制御には水晶振動子を用いた。分子膜の構造は、STM を用いて計測した。

結果と考察 図 1(a)に、Au(111)上に作製した DNTT 単分子膜の STM 像を示す。単分子層は、DNTT 分子が一次元に配列した構造から成ることがわかった。分子列内の分子は、模式図に示すように、DNTT の S 原子部分と隣接分子端のベンゼン環部分が近接するように並んでいる。広域像において、Au(111)の表面再構成構造が確認できることから、DNTT と Au(111)との相互作用は弱いと考えられる。しかし、各ドメインの分子列は Au(111)表面の $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ 方向に沿って並んでおり、互いに約 120° 傾いている。このことから、分子は Au(111)の 6 回対称の原子配列を認識しているものと考えられる。また、表面に吸着した DNTT 分子はキラリティー (二次元キラル) を発現し、各ドメインでは、鏡像異性体が交互に並んだドメイン (図 1(b)) や、単キラルのドメイン (図 1 (c)) の双方が見られた。単キラルの分子配列はバルク ac 面の分子配列に近いが、サイズは $1.0\text{nm} \times 1.3\text{nm}$ であり、ac 面の格子長 ($0.6\text{nm} \times 1.6\text{nm}$) と異なる。

次に、作製した DNTT 単分子膜上に、さらに、少量の分子を蒸着したところ、layer-by-layer 様の多層成長が確認された (図 2(a))。金属表面上では、従来の知見とは異なり、2 層目においても水平配向して DNTT 分子膜が成長することがわかった。多層膜の構造は、単分子膜の場合と同様の一次元列を形成しているものと考えられる。2 層目の格子長は $1.1\text{nm} \times 1.7\text{nm}$ であり (図 2(b))、単層の場合よりも大きく、バルクの ac 面の格子長に近い。これは、分子層間の相互作用が小さいためと考えられる。そのような場合でも、数十 nm のドメインサイズを有する結晶性の多層膜が安定に形成されることがわかった。

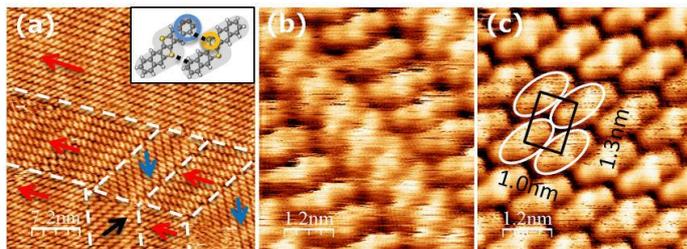


図 1 (a)Au(111)上の DNTT 単分子膜の STM 像と分子配列の模式図、(c)鏡像異性体が交互に並んだドメインおよび、(d)単キラルのドメインの拡大図

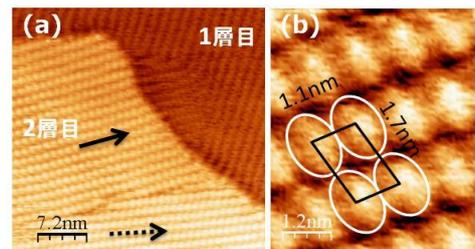


図 2 (a)Au(111)上の DNTT 多分子膜の STM 像および、(b)2 層目の拡大図