種結晶添加バーコート法により作製したペンチルフタロシアニン分子配向薄膜の結晶構造評価

Crystal Structure Analysis in Molecular Oriented Thin Film of Pentyl-substituted Phthalocyanine Fabricated by Bar-coating Method with Seed Crystal

阪大院工[1], 名大院工[2], 中谷 光宏[1], ○大森 雅志[1], 永野 修作[2], 藤井 彰彦[1], 尾崎 雅則[1]

Osaka Univ.[1], Nagoya Univ.[2], Mitsuhiro Nakatani[1], ○Masashi Ohmori[1], Shusaku Nagano[2], Akihiko Fujii[1], Masanori Ozaki[1]

E-mail: afujii@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

緒言: Non-peripheral 位にペンチル基を有するフタロシアニン ($C5PcH_2$)は結晶多形を示し、成長条件の違いにより安定相のα型もしくは準安定相のβ型の単結晶が成長する[1]。我々はバーコート法による $C5PcH_2$ 薄膜作製において、$C5PcH_2$ の種結晶を用いることで選択的に異なる結晶構造の薄膜が形成されることを見出した[2]。しかし、作製した薄膜中の 3 次元的な結晶構造は明らかになっていない。そこで、本研究ではバーコート法により作製した $C5PcH_2$ 薄膜の結晶構造を微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS: Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering)法により調べ、単結晶構造と比較することで検討した。

実験: バーコート法による $C5PcH_2$ の製膜条件は、基板温度を 40 ºC、製膜速度を 200 μm/s、製膜溶媒をクロロホルム、溶液濃度を 20 g/L とし、結晶成長の核となる $C5PcH_2$ のα型もしくはβ型の種結晶を配置した場合と、種結晶を配置しない場合について製膜を行った。GIWAXS 法により $C5PcH_2$ 薄膜の X 線回折像を測定し、結晶構造解析[3]を行った。

結果: $C5PcH_2$ 薄膜の X 線回折像および結晶構造を図 1 に示す。α型種結晶を配置して作製した薄膜では、図 1(a)に示すように、$Q_{x,y}$ =3.83 nm^{-1}(16.4 Å), 3.43 nm^{-1}(18.3 Å)に回折ピークを検出した。これらは、図 1(b)に示す $C5PcH_2$ のα型単結晶の面間隔 $d(01l)$ = 16.7 Å, $d(001)$ = 18.7 Å に対応しており、この薄膜はα型結晶で構成されていることがわかった。

β 型種結晶を配置して作製した薄膜では、図 1(c)のように $Q_{x,y}$=3.27 nm^{-1}(19.2 Å), Q_z=3.44 nm^{-1}(18.3 Å)に回折ピークを検出した。これは、図 1(d)に示す $C5PcH_2$ のβ型単結晶の面間隔 $d(10l)$ = 19.4 Å, $d(002)$ = 17.2 Å に対応し、β型結晶により構成されていることがわかった。

種結晶を配置しない場合は、図 1(e)に示すように、$Q_{x,y}$=3.17 nm^{-1}(19.8 Å)、Q_z=3.30 nm^{-1}(19.0 Å)に回折ピークを検出した。これらのピークは、α型、β型のいずれにも対応しておらず、異なる結晶多形を有する可能性が示唆され、その分子パッキング構造を図 1(f)の様に推定した。結果の詳細は当日報告する。

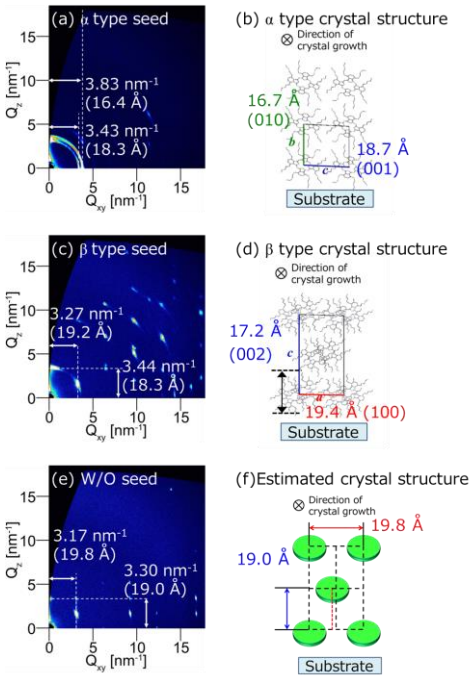

Fig. 1 XRD images by GIWAXS method and the crystal structures of $C5PcH_2$

謝辞: 本研究における GIWAXS 法による測定は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援のもと実施した。本研究の一部は JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)、科学研究費補助金、大阪大学フォトニクスセンター及び、JSPS 研究拠点形成事業(A.先端拠点形成型)の援助の下に行われた。

[1] M. Ohmori *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **468**, 804 (2017).
[2]中谷 光宏, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(2017/9/5-8), 口頭発表(6p-A413-1), 福岡国際会議場.
[3] M. Ohmori *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 153302 (2016).

© 2018年 応用物理学会