フタロシアニンとそのフッ素置換体混合膜における分子配向と結晶構造

Molecular orientation and crystal structure in the mixed film of phthalocyanine and its fluorine substitution

千葉大院工[1],千葉大分子キ[2] ○(M1) 植村悠紀[1], (M2)Syed Abdullah[1], 奥平幸司[1]、吉田弘幸[1,2]

Chiba Univ.[1], ○Yuki Uemura[1], Abdullah Syed[1], Koji Okudaira[1], Hiroyuki Yoshida[1]

E-mail: y.uemura@chiba-u.jp

有機半導体の電子準位は構成分子の電子準位により決定されると考えられてきた。しかし、四重極が逆向きの 2 つの分子の混合比を変えることで、薄膜の電子準位を連続的に制御できることが報告されている[1]。我々は、このような電子準位の連続的な変化のメカニズムを紫外光電子分光法(UPS)と低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を用いて調べ、電荷－永久四重極相互作用(静電効果)エネルギーが混合する分子の永久四重極により変化するためであること明らかにした[2]。静電効果は、分子配向や結晶構造にも依存するため、混合比により分子配向や結晶構造の変化がないことや相分離がないことを確認する必要がある。そこで本研究では、混合比を変えた薄膜に斜入射 X 線回折(GIXD)を適用することで構造解析を行った。

亜鉛フタロシアニン(ZnPc)とそのフッ素置換体(F_{16}ZnPc)を試料に用い、ITO 上に平均膜厚 10 nm の薄膜を真空蒸着した。UPS と LEIPS により、分子混合比によって連続的に電子準位が変化することを確認した後、GIXD を SPring-8 BL46XU (入射光波長 0.1 nm)で測定した。

Fig. 1 に、ZnPc、F_{16}ZnPc 及び混合膜の GIXD パターンを示す。ZnPc[3]、F_{16}ZnPc[4]の単結晶 X 線構造解析と比較することで、それぞれ(1 0 -1)、(0 0 2)軸が基板に垂直に配向することがわかった。これは、基板に対して分子が立って配向していることを示す。混合膜では、Fig. 1 に A、B で示す強い回折が観測された。これらの回折が ZnPc と F_{16}ZnPc の回折と類似していることから、混合膜も結晶構造が似ており、分子は基板に対して立って配向していると考えられる。また、混合膜の回折パターンは ZnPc と F_{16}ZnPc の 2 つのパターンの重ね合わせではなく、面間隔も中間の値をとっていた。このことから混合膜では、相分離せずに新たな構造が形成されていることがわかった。

[1] Schwarze et al., *Science*, **352**, 1446 (2016).

[2] 植村, Syed, 吉田, 第 79 回応用物理学会学術講演会, 講演番号 21p-231C-1 (2018).

[3] Jiang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 10112 (2018).

[4] Jiang et al., *Sci. Rep.*, **4**, 7573 (2014)

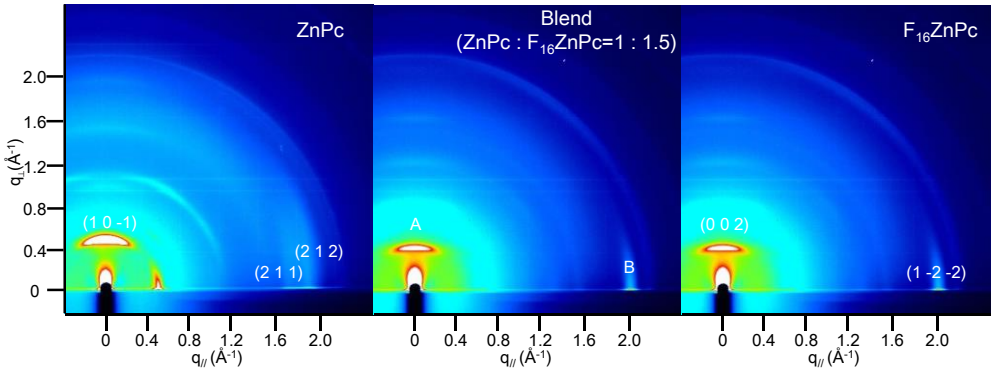

Fig.1 GIXD patterns

© 2019年 応用物理学会