

Cu 細線構造をもつ SiO₂ 基板上に成長したペンタセン薄膜の
電子構造および表面状態

(千葉大院・融¹, 分子科学研究所²) ○神戸 祐人¹, 岩澤 和明¹, 田子 達寛¹,
坪井 洋大¹, 米澤 恵一郎¹, 解良 聡², 奥平 幸司¹

Electronic structure of pentacene thin film on wiring-pattern Cu-SiO₂ substrate
(Chiba University¹, Institute for Molecular Science²)

○Yuto Kambe¹, Kazuaki Iwasawa¹, Tatsuhiko Tago¹, Yota Tsuboi¹,
Keiichirou Yonezawa¹, Satoshi Kera^{1,2}, Koji K. Okudaira¹

【序論】

近年多くの有機半導体デバイスの研究が進んでいる。中でも有機電界効果トランジスタ(OFET)に目を向けると、低コスト・フレキシビリティに優れ、移動度も近年アモルファスシリコン並に向上したことで実用化が近づいている。OFET の実用化には性能向上だけでなく大規模集積化(LSI)が重要である。OFET の大規模集積化には、従来のシリコンデバイスに用いられる信頼性の高い微細配線プロセスの導入が有効だと考えられる。OFET への微細配線プロセスの導入には、SiO₂ のような絶縁層と表面特性の異なる配線金属が共存する基板上に有機薄膜を作製する必要がある。OFET の電荷移動度などの特性は材料として用いる有機半導体の特性のみでなく、基板に依存する有機層の結晶性や分子配向の影響を受ける。そのため、金属細線構造をもつ基板上での有機薄膜の膜構造(分子配向)およびその電子構造について知ることは重要である。本研究では抵抗特性に優れ、最先端 LSI 配線に適用されている銅(Cu)の細線構造をもつ SiO₂ を基板とし、これに典型的な有機半導体であるペンタセン(PEN)薄膜を作成し、光電子放出顕微鏡(PEEM)、紫外線光電子分光(UPS)、準安定励起原子分光(MAES)を用い、膜構造(分子配向)およびその電子構造を明らかにすることを目的としている。

【実験】

PEEM での測定は $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa 下で行い、試料には Cu 細線構造をもつ SiO₂ 基板(Cu-SiO₂ パターン基板)に PEN を蒸着したものをを用いた。Cu-SiO₂ パターン基板はアニール後 Ar[±]スパッタ処理による清浄化を行い、その後、10 分ほど大気曝露し測定用チャンバーに導入した。UPS、MAES の測定は $\sim 1 \times 10^{-7}$ Pa 下で行い、試料には銅多結晶(polycrystalline Cu)、Si 自然酸化膜(SiO₂)を基板とし、PEN を蒸着したものをを用いた。polycrystalline Cu は Ar[±]スパッタリングおよびアニールによる清浄化を行い、その後 10 分程度大気曝露し測定用チャンバーに導入した。SiO₂ はアセトン超音波洗浄をし、500°C、60 分 of 加熱処理を実施した後に測定用チャンバーに導入した。ペンタセンの蒸着は $\sim 1 \times 10^{-5}$ Pa で行った。PEEM の光源には水銀ランプ($h\nu \sim 4.9$ eV)、UPS 光源には Hel($h\nu = 21.2$ eV)を使用した。

【結果・考察】

PEN 未蒸着の Cu-SiO₂ パターン基板の PEEM 像(図 1(a))では像のコントラストが、Cu 領域が明るく、SiO₂ 領域が暗くなっている。PEN の膜厚 3nm の PEEM 像(図 1(b))では Cu 領域に暗い領域(矢印で示す)が現れてくる。PEN 分子で基板表面が覆われていると思われる PEN の膜厚 10nm (図 1(c)、PEN 分子が立

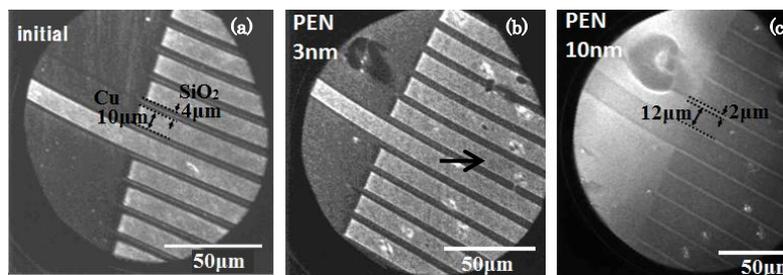


図 1 : (a) Cu-SiO₂ パターン基板 (b) PEN(3nm)/ Cu-SiO₂ パターン基板
(c) PEN(10nm)/ Cu-SiO₂ パターン基板の PEEM 像

って配向している場合 6 層程度の膜厚に相当)の PEEM 像では Cu 領域の明るさは均一になるが、コントラストが SiO₂ 領域より暗くなる。同じ PEN 分子で覆われている膜表面の PEEM 像にコントラスト差が生じている。これは Cu 領域と SiO₂ 領域に成長した PEN 薄膜の IP が異なることを示している。さらに Cu-SiO₂ パターン基板の Cu 領域の線幅が 10 μ m であるのに対し、PEN を 10nm 堆積すると Cu 領域と同じ輝度を持つ領域の線幅が 12 μ m に広がり、下地とは異なるパターン周期を形成している。図 2(a)、(b) は polycrystalline Cu 基板および基板に PEN を蒸着した試料の UPS である。PEN 未蒸着での polycrystalline Cu 基板ではフェルミ端が観測され結合エネルギー 1.3eV 付近には Cu₂O 由来のピークが現れている[1]。これは清浄化を行った後、10 分程度大気曝露した polycrystalline Cu 表面が Cu および Cu₂O に覆われていることを表わしている。この結果は XPS の結果と一致している。さらに PEN の膜厚 0.25nm で polycrystalline Cu のフェルミ端は消失するが、PEN

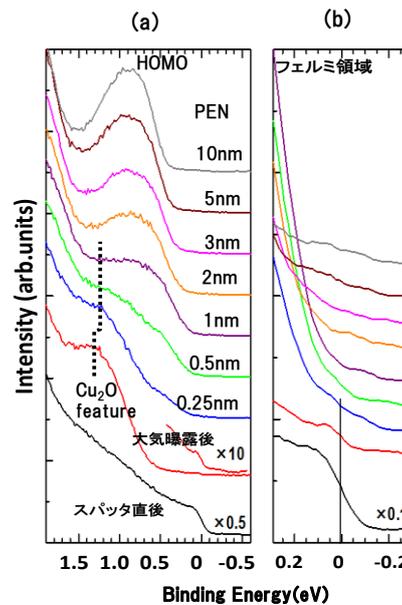


図 2 : polycrystalline Cu および polycrystalline Cu の

UPS

(a) HOMO 領域 (b) Fermi 領域

の膜厚 1nm まで Cu₂O 由来のピークが残っていることから、清浄化を行いその後 10 分程度大気曝露した polycrystalline Cu 上で成長した PEN は、膜形成初期段階では Cu 上に優先的に成長し、その後 Cu₂O 上に堆積していくと考えられる。図 1(b)で示した PEN の膜厚 3nm の PEEM 像で Cu 領域に明暗が混在しているのは、polycrystalline Cu 上に不均一に成長した PEN 膜によるものと思われる。更に、膜厚が 0.25nm および 3nm の polycrystalline Cu 上に作成した PEN 膜のイオン化ポテンシャル(IP)はそれぞれ 5.03eV、4.94eV で、配向が乱れている PEN 膜の IP(=5.15eV)に近い[2]。一方 SiO₂ 上に作成した PEN 膜(膜厚 3nm)の IP は 4.80eV で PEN 分子が秩序性を持ち、立って配向している場合の IP(=4.85eV)とほぼ一致している[2]。ここでは示さないが、MAES の結果から polycrystalline Cu 上および SiO₂ 上の PEN 分子は立って配向することが示されており、UPS の結果を支持するものである。さらに膜厚が 10nm の場合、polycrystalline Cu 上で PEN 薄膜の IP=4.94eV で SiO₂ 上の PEN 薄膜の IP=4.82eV より大きい。このことは 10nm の膜厚においても、polycrystalline Cu 上の PEN の方が SiO₂ 上の PEN よりが乱れた配向をとっていることを示している。この IP の大小関係は PEN 膜厚 10nm の PEEM 像(図 1(c))で、Cu 領域の方が SiO₂ 領域より暗く PEEM の強度が低いことの原因となっている。PEN 膜厚 10nm の PEEM 像でみられた Cu 領域の広がり、Cu 領域に積層された PEN 膜と同じ IP をもつ乱れた配向の PEN 層が SiO₂ 領域にも広がっていることを示している。

[まとめ]

Cu と SiO₂ という異なる 2 種類の物資から構成される基板を用いた場合、下地の影響が少なくなると考えられる 10nm の膜厚においても、下地が分子配向に影響し電荷の移動機構に関連する IP も異なることがわかった。さらに、それぞれの下地上での膜成長も異なり有機膜の膜構造が下地のパターン周期とは異なる事がわかった。これは有機デバイスの LSI 化において、絶縁体と金属細線からなる微細配線プロセスの導入においては、それぞれの下地上での有機層の膜成長機構の違いを考慮した成膜プロセス設計の可能性が示唆される。

参考文献

1. S. Evans, et al, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, ,71, 1044(1957)
2. N. Sato, et al, Chem. Phys. 109, 157 (1986).