

低速電子線回折によるフッ素化亜鉛フタロシアニン薄膜

のエピタキシャル成長の研究

(名大院理) ○河邊英司・金井要・関一彦

[序]有機分子薄膜の膜成長の制御は、それらの電子デバイスへの応用に際し非常に重要である。しかし、薄膜結晶の成長は困難である。そこで、化学的に不活性な基板表面に結晶化しやすい有機分子を蒸着すると、エピタキシャル成長しやすいという性質を用いることが、最も現実的な有機薄膜成長の制御であると考えられる。だが、有機蒸着薄膜のエピタキシーについてはまだよく理解されていないことが多い。そこで我々は、層状物質の GeS(001)面上に有機半導体である亜鉛フタロシアニン (ZnPc : 図 1 左) および、ヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン (F_{16} -ZnPc : 図 1 右) を蒸着し、低速電子線回折 (LEED) により各々の結晶成長の様子を調べた。ZnPc は p 型半導体、 F_{16} -ZnPc は大きなイオン化ポテンシャルを持ち、新規 n 型半導体として期待できる。両者とも結晶性がよく、明確な pn ヘテロジャンクション形成の可能性がある組み合わせである。

[実験]実験は全て超高真空中においておこなった (Base pressure $\sim 2 \times 10^{-6}$ Pa)。単結晶基板には GeS(001) (6mm $\times$ 6mm) を用いた。チャージアップを避けるため 1mm 以下の厚さにした GeS 基板を超高真空中においてへき開し、清浄表面を出した。その後、同じ真空槽内にある MCP 付属の LEED 装置にて、清浄表面が出ていることを確認した。

上記のようにして作った GeS(001)面上に ZnPc 及び、 F_{16} -ZnPc (共に昇華精製済み) を 3, 20, 50, 100Å と多段階蒸着し、各膜厚段階においてアニール (100 °で 1 時間) 前と後で LEED を測定した。蒸着速度は ~ 1 Å / min で蒸着中の真空度は 1×10^{-5} Pa 以下であった。

[結果・考察]まず、GeS(001)のみの LEED 像は図 2 a のようになった (Beam Energy, $E_p = 52.3$ eV)。その上に ZnPc を 3Å 蒸着してアニールした後の LEED 像が図 2 b である ($E_p = 52.3$ eV)。GeS の LEED スポットに加えて、多くのスポットが現れている。これは GeS 上にエピタキシャル成長した ZnPc 膜による回折スポットである。さらに ZnPc の膜厚を増やしていくと、低 Beam Energy 領域 ($E_p \sim 15$ eV) においては膜厚が 100Å になっても ZnPc の LEED 像は観測され、多層にわたって分子配列が比較的良く保たれていることを示している。また、GeS(001)上に F_{16} -ZnPc を 3Å 蒸着した時の LEED 像は図 2 c のようになった ($E_p = 52.3$ eV)。ZnPc の時と同様に、GeS の LEED スポットに加えて、多くのスポットが現れており、 F_{16} -ZnPc 分子も GeS 基板上にエピタキシャル成長することを示している。 F_{16} -ZnPc の LEED パターンは ZnPc のものとは異なっている。また、ZnPc と同様に低 Beam Energy 領域 ($E_p \sim 15$ eV) においてはやはり膜厚が 100Å でも F_{16} -ZnPc の LEED 像は観測され、多層に渡るエピタキシャル成長を示している。

以上の両者の LEED 像の解析から、ZnPc と F_{16} -ZnPc とも GeS の格子点にコメンシュレートなエピタキシャル成長をすることが分かった。また、このような膜成長は少なくとも 100Å まで
(2 枚目に続く)

の多層に渡り保持される。ZnPc と F₁₆-ZnPc ではファンデルワールス半径の違いにより成長の仕方に違いが見られ、F₁₆-ZnPc のほうが分子サイズの大きさを反映して、単位格子の面積がより広がっている。このような、フタロシアニン類の基板上でのエピタキシャル成長の研究についてはいくつかある。Free-base phthalocyanine(H₂Pc)と cupper phthalocyanine(CuPc)の InSb(100) , InAs(100)面上での構造については¹、H₂Pc は InSb(100)上で(3×3)と($\sqrt{10} \times \sqrt{10}$)R ±18.4°の構造が混ざった構造をとり、InAs(100)上では決まった構造をとらなかった。また、CuPc は InSb(100)上で(3×3)、InAs(100)上では($\sqrt{10} \times \sqrt{10}$)R ±18.4°の構造をとった。さらに CuPc については Ag(110)面上での報告もあり²、それによると薄膜作成法により構造が変わるとされている。この報告の中では、CuPc 上に DMe-PTCDI を積層させたときの LEED についてもあり、CuPc 上の DMe-PTCDI は Ag(110)上の DMe-PTCDI と同じような構造となっていた。今回の我々の発表では、単分子層程度の ZnPc 上に F₁₆-ZnPc を積層させた時、またはその逆の場合について有機分子がどのように成長していくかを、LEED および、角度分解光電子分光の結果も合わせて報告する。

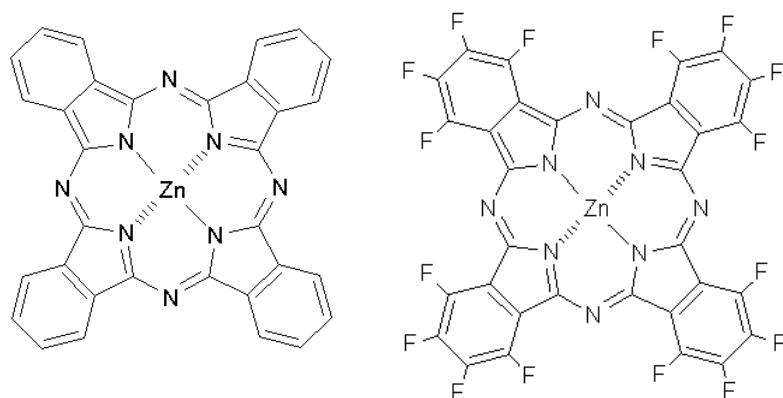
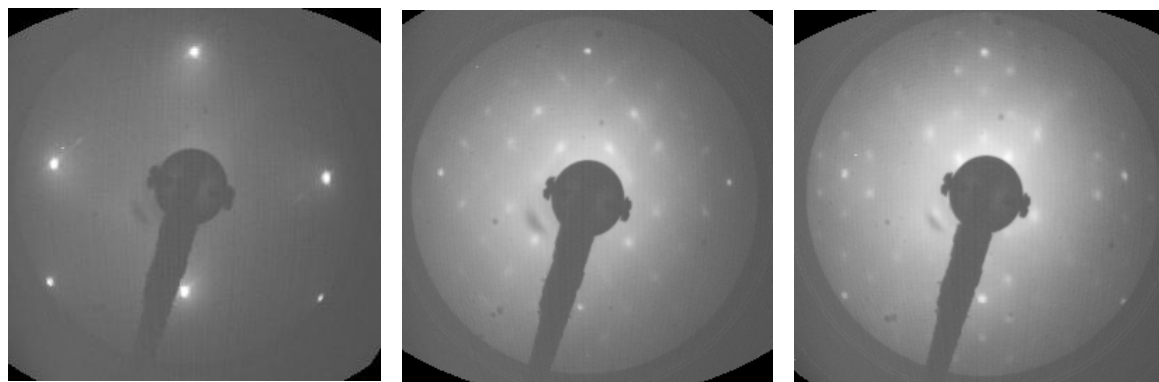


図1 (左) ZnPc
(右) F₁₆-ZnPc



(a)

(b)

(c)

図2 (a) GeS(001)の LEED 像 (Beam Energy = 52.3eV)

(b) ZnPc 3Å/GeS(001)の LEED 像 (Beam Energy = 52.3eV)

(c) F₁₆-ZnPc 3Å/GeS(001)の LEED 像 (Beam Energy = 52.3eV)

[参考文献]

¹ S. Yim, and T. S. Jones, Surf. Sci. 521(2002) 151-159

² Andreas H. Schafer, et al., Adv. Funct. Mater. 2001, 11, No3, 193-197