

3P051 光電子放射顕微鏡による有機薄膜上の金属微細構造

(千葉大工¹・分子研²)

富山直之¹, 山本勇¹, 塩野入正和¹, 解良聡², 奥平幸司¹, 上野信雄¹

【序】近年、有機デバイスの研究・開発が盛んに行われている。実際のデバイスにおいて、有機薄膜上に電極として用いられている金属の微細構造を構築する必要がある。しかし、金属原子が拡散・凝集や、有機分子と化学反応した場合、構造の変化や反応生成物の分布や物性がデバイスの性能を左右する。このような2次元的现象を捉えるには顕微鏡法による観測が有効である。イオン化閾値程度の紫外光をプローブに用いた光電子放射顕微鏡法(PEEM)は、仕事関数や第一イオン化エネルギーの違い等、表面形状のみならず局所的な電子状態に関する情報が得ることができる。本研究で用いたIndium(In)と3,4,9,10-perylene tetra carboxylic acid-dianhydride(PTCDA(Fig.1))は以下の特徴を持つ。

ペニングイオン化電子分光法(PIES)と紫外光電子分光法(UPS)による研究から、PTCDAはInと真空中で接触すると化学反応しPTCDAのバンドギャップに対応する位置に新準位を形成する[1]。イオン化ポテンシャルはIn-PTCDA(4.7eV)<PTCDA(5.8eV)であり、PEEM像中ではIn-PTCDA領域が明るく、PTCDA領域が暗く観測される。

PTCDAは6回対称軸を持つMoS₂基板上で、10分子層程度まで基板表面の結晶軸に沿ってエピタキシャル成長する[2]。

また、これまでの研究により以下の結果を得ている。In(13 :mesh)/PTCDA(27)/MoS₂において、Inを正方形に蒸着したにも関わらず(Fig.2)、In-PTCDA領域の形状が三角形となる(Fig.3)[3]。これはInが図中の矢印で示した3方向へ異方性の拡散をした結果であると考えられる。

この異方性拡散については以下のことがわかっている。

InとPTCDAの強い化学反応によってInが異方性拡散する。

Inの拡散方向は基板表面の結晶軸に沿ってセミエピタキシャル成長したPTCDAの膜構造に依存する。

しかしながら、この異方性拡散は金属原子の有機薄膜上の表面拡散だけによるものなのか、有機薄膜中への内部拡散にも影響を受けているのかわかっていない。そこで、InがPTCDA膜中への内部拡散がない、単分子層程度のPTCDA超薄膜上で、Inの表面拡散の観測を試みた。

【実験】基板に用いたMoS₂(六方晶:a=3.16)及びGeS(長方格子:a=4.30 ,b=3.64)は大気中で劈開後、超高真空中に導入し加熱クリーニング(MoS₂:530K, ~20h)により清浄表面を得た。これらの基板表面にPTCDA薄膜を真空蒸着法により作製し、その上に金属(In,Au)をNiメッシュ(25 μm周期、10 μm四方)の穴を通して蒸着したものをPEEM・低速電子放射顕微鏡(LEEM)及びSEMにより観測した。PEEMの光源には重水素ランプ(h <6.8eV)を用いた。LEEMは主に表

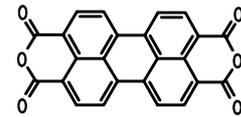


Fig.1 PTCDAの分子構造

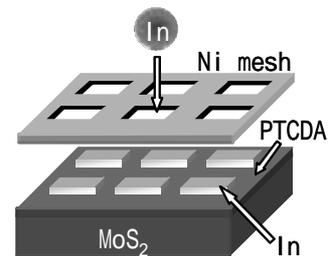


Fig.2 試料作製の概略図 (25 μm周期、10 μm四方穴のメッシュを通してInを蒸着)

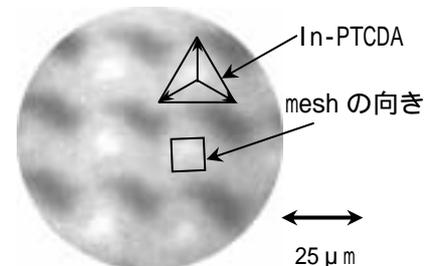


Fig.3 PEEM(D₂)像
In13 (mesh)/PTCDA27 /MoS₂

面形状を反映した像が得られる。

【結果・考察】 Fig.4 に In(50 :mesh)/MoS₂ の SEM 像を示す。In はメッシュを通して蒸着したにもかかわらず、基板表面全体に非常に小さな粒状のアイランドとして存在しており、メッシュの周期すらも反映していない。従って、In は MoS₂ 基板上で非常に拡散しやすいといえる。

Fig.5 に In(1 :mesh)/PTCDA(submonolayer)/ MoS₂ の PEEM(D₂) 像及び LEEM 像を示す。どちらの像中も三角形の周期パターンは観測されず、PEEM 像では In-PTCDA は明るいアイランドとして観測された。また、LEEM 像中には基板一面にアイランドが観測されたことから、PTCDA はアイランド構造をとっていると考えられる。また、PEEM 像中で観測された明るいアイランドは LEEM 像のものと同じ一致をした。このことは、In は MoS₂ 基板上で走り回り、PTCDA と接触し、化学反応をすることで PTCDA にトラップされていると考えられる。

また、Fig.6 に In(1 :mesh)/PTCDA(monolayer)/MoS₂ の PEEM 像及び LEEM 像を示す。どちらの像中も三角形の周期パターンは観測されず、ほぼメッシュの形状を保持している。このことは、In は PTCDA 薄膜上の表面拡散のみでは 3 方向に拡散しないことがわかった。つまり、In が 3 方向に拡散するためには PTCDA 薄膜中への内部拡散が大きく影響していると考えられる。

この詳細については、当日議論を行う。

[1] S. Kera et al., Phys. Rev. B **63**, 116204 (2001)

[2] Y. Azuma et al. J. Appl. Phys. **91** (2002) 5024.

[3] M. Onoue et al. Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 1465

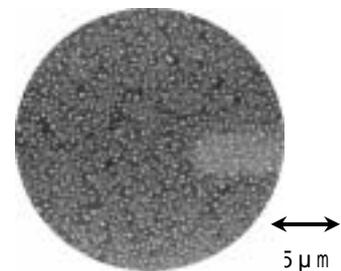


Fig.4 SEM 像
In50 (mesh)/MoS₂

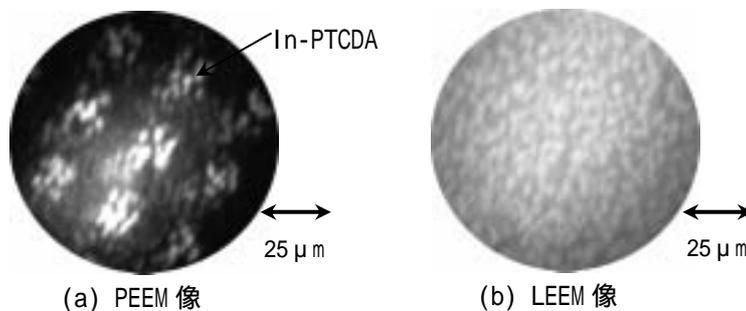


Fig.5 (a) In(1 :mesh)/PTCDA(submonolayer)/MoS₂ の PEEM 像
(b) In(1 :mesh)/PTCDA(submonolayer)/MoS₂ の LEEM 像

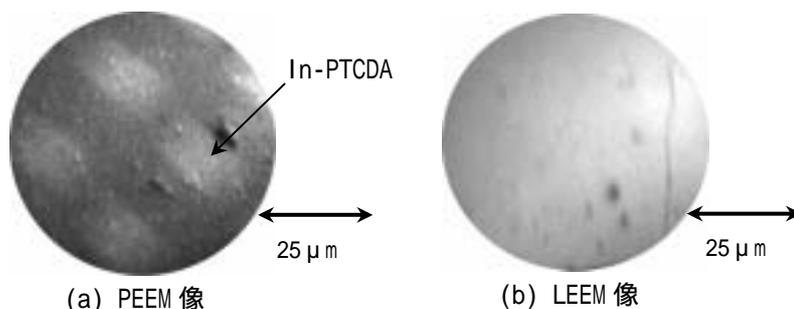


Fig.6 (a) In(1 :mesh)/PTCDA(monolayer)/MoS₂ の PEEM 像
(b) In(1 :mesh)/PTCDA(monolayer)/MoS₂ の LEEM 像