

### 3P181 グラファイト上のペンタセン薄膜成長：光電子顕微鏡による測定

(千葉大工) ○小笹桃子, 塩野入正和, 富山直之, 石田悠起, 解良聡, 奥平幸司, 上野信雄

**【序】**近年、有機FETなどの有機デバイスが大きく注目され実用化に向けた研究が盛んに行われている。有機デバイスの性能は有機半導体のキャリア移動度に大きく依存するが、有機半導体のキャリア移動の制限因子の一つとして有機薄膜中の結晶粒界が考えられている。また、結晶粒界の密度は成長初期段階の薄膜の形態でほぼ決まる[1]。そのため、キャリア移動度を向上させるには成長初期段階での核生成と成長機構を理解し、薄膜の成長を制御する必要がある。そのような2次元的現象を捉えるには顕微鏡法による研究が必要である。特に、試料に対する損傷が少ない紫外光電子顕微鏡法(UV-PEEM)及び低速電子顕微鏡法(LEEM)は、有機物を用いた試料の観測に有効である。試料のイオン化閾値程度の紫外光をプローブに用いるUV-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電子状態の2次元分布に関する情報が得られる。また、低速電子(~数eV)をプローブに用いたLEEMは、表面下数層の結晶状態や試料表面の形状に関する情報が得られる。これらの手法で得られた情報を総合的に解析することにより、より詳細な2次元的現象の知見を得ることができる。

本研究では、キャリア移動度が高いことから有機FETの材料として利用されているペンタセン(Fig. 1)の膜成長過程に関する知見を得るため、分子-基板間相互作用が小さく、種々の影響を排除できる高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上に、ペンタセンを段階的に蒸着し、PEEM・LEEMにより観測を行った。

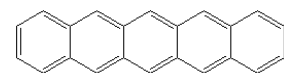


Fig. 1 ペンタセンの分子構造

**【実験】**基板に用いたHOPG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(673K, ~60h)を行った。この基板表面上に真空蒸着法でペンタセンを段階的に蒸着し(蒸着時圧力: ~ $2.5 \times 10^{-7}$  Pa)、PEEM(重水素ランプ:  $h\nu < 6.8\text{eV}$ )・LEEM(入射エネルギー=2.8 eV)により観測した。

**【結果・考察】**Fig. 2にHOPG基板とペンタセンを3Åまで蒸着したPEEM像(a-d)、LEEM像(e-h)を示す。掲載した像の視野径は全て約 $67\mu\text{m}$ である。Fig. 2(a, e)中には、基板表面に多くのステップ(ステップバンチ)が確認できる。これは、この領域の基板表面が多数のテラスで構成されて

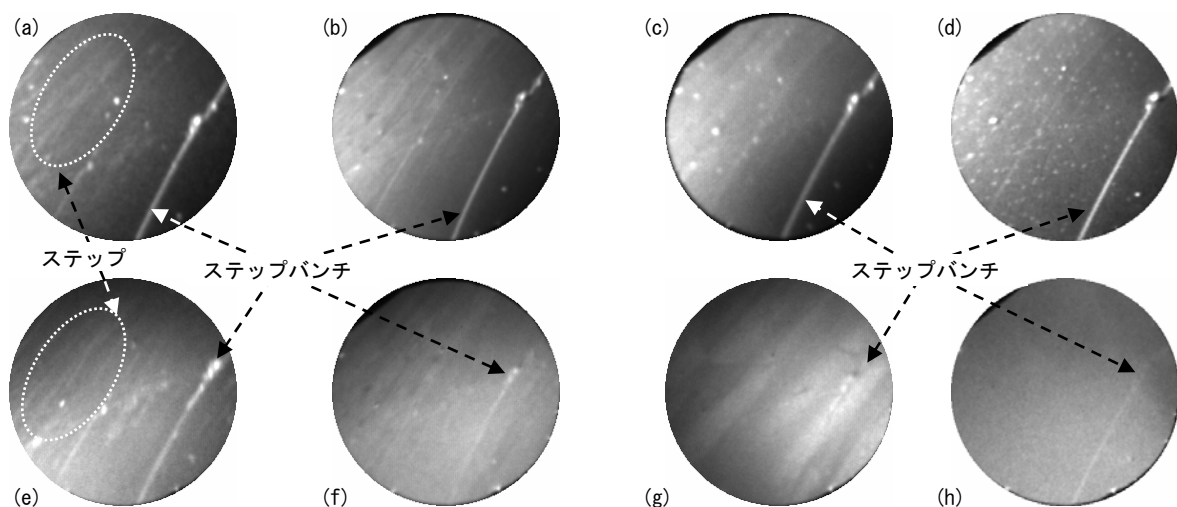


Fig. 2 pentacene/HOPG の PEEM 像と LEEM 像 FOV=67 $\mu\text{m}$

(a)~(d): HOPG 基板、pentacene(1 Å)、pentacene(2 Å)、pentacene(3 Å) の PEEM 像  
(e)~(h): HOPG 基板、pentacene(1 Å)、pentacene(2 Å)、pentacene(3 Å) の LEEM 像

いることを示しており、またそのテラス幅は最大でも 10 数  $\mu\text{m}$  である。PEEM 像では、基板とペンタセン 2 Å 蒸着後 (a-c) まで特に変化は見られない。このことから、分子が吸着していないか、吸着しているとしても光電子の放出量が基板と比較してほとんど変化がないといえる。3 Å 蒸着後 (d) では、明るい輝点が多数出現しており分子の吸着が確認できる。この輝点の領域に吸着した分子はイオン化エネルギーが基板もしくは 1 分子層目よりも小さいと考えられる。一方、LEEM 像に注目すると基板で確認されたステップがペンタセン 2 Å 蒸着後見えなくなり、新たなコントラストが出現している (g)。3 Å 蒸着時 (h) には 2 Å 蒸着時に出現したコントラストは消失し全体がほぼ一様でコントラストがなくなっている。従って、3 Å 蒸着した時点では 1 分子層目の形成が終わっているといえる。ペンタセンは基板表面に対し分子の長軸を立てて配向する方が、分子平面を平行に配向するよりもイオン化エネルギーが小さいことがわかっている [2]。これを考慮するとペンタセンは 1 分子層目で基板表面に対し分子平面を平行に配向し、2 層目以降分子の長軸を基板表面に対し立つように配向していると考えられる。

次に、Fig. 3、4 に同一試料内の異なる領域におけるペンタセン 5・12 Å 蒸着時の PEEM 像を示す。Fig. 3 の像中に見られる明るい線は、Fig. 2 中のステップバンチと同一である。Fig. 3、4 で観測した領域をそれぞれ area A・area B とした。Fig. 3 中に明るい輝点、Fig. 4 中に明るい領域がそれぞれ確認できる。前述のように、これらの明るい領域は基板表面に対し分子平面を平行に配向したペンタセン 1 分子層上に分子の長軸を立てるように配向したペンタセン領域と考えられる。Fig. 3(a) 中では、ペンタセン 3 Å 蒸着後 (Fig. 2 (d)) に比べ輝点が数を増し、一部の輝点はステップに沿っていることが確認できる。また、蒸着量を増加させると輝点が大きくなっている (Fig. 3(b))。一方、Fig. 4(a) 中には、一般的に知られている、ペンタセンが結晶成長した場合に多く見られる樹枝状構造が確認でき、蒸着量の増加に伴いさらに成長していることがわかる (Fig. 4(b))。area A (Fig. 3) と area B (Fig. 4) をそれぞれ比較すると、ペンタセンの蒸着量が同じであるにも関わらず、area A と area B でペンタセン結晶のドメインサイズが大きく異なることがわかる。このように同一基板にもかかわらず、場所に依存してペンタセンの成長様式が異なる要因として、基板の表面形状の違いが挙げられる。area A で樹枝状成長が起きなかった原因は、area B と異なり基板に多数のステップが存在し、テラスの幅が area B (Fig. 4) で確認された樹枝状構造の幅よりも狭いためと考えられる。つまり、結晶

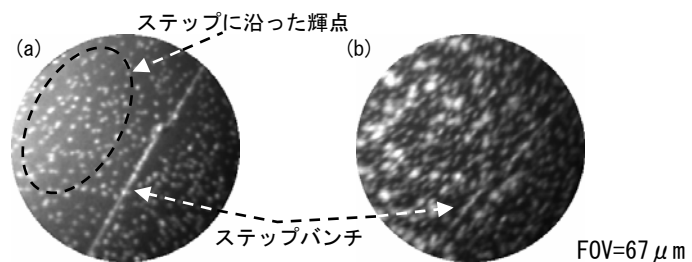


Fig. 3 area A (ステップ存在領域) の PEEM 像 : 蒸着量依存性  
(a) pentacene (5 Å)/HOPG (b) pentacene (12 Å)/HOPG

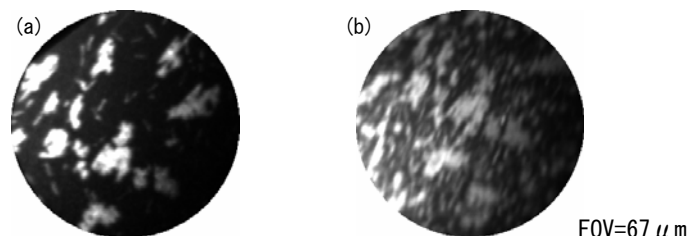


Fig. 4 area B (ステップの無い領域) の LEEM 像 : 蒸着量依存性  
(a) pentacene (5 Å)/HOPG (b) pentacene (12 Å)/HOPG

粒界の少ないペンタセン膜の成長には、基板表面の平滑さが影響を及ぼしていると考えられる。

[1] S. Pratontep et al., *Synthetic Metals* **146** (2004) 387

[2] H. Yamane et al., *IPAP conference series in press*