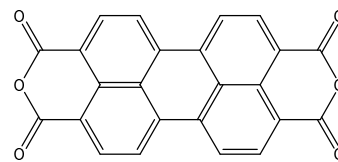


角度分解 X 線光電子分光法による 有機半導体上に堆積させた金属の拡散と反応性 (京大化研) ○吉田 弘幸, 佐藤 直樹

【序】有機半導体を用いたデバイスでは、しばしば有機薄膜上に金属を蒸着して電極とする。そして、この電極金属が有機分子と反応したり有機薄膜中に拡散したりすることも報告されている[1]。我々は、このような金属・有機薄膜界面の制御を目指して、有機薄膜上への金属クラスター蒸着を試みている。



PTCDA

有機薄膜上に蒸着した金属クラスターでは、次のような挙動が考えられる(図 1)。

1. 薄膜上の金属クラスターの拡散・融合[2]
2. 有機薄膜中への金属クラスターからの金属原子の拡散

これまで、2 の機構は無視できると考えられてきた[1]。しかし、最近、有機半導体 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) の薄膜上に直径 2~3 nm のアルミニウム (Al) のクラスターを蒸着し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、5~10 nm の金属粒子を確認した[3]。この結果を解析したところ、2 が起こりうるということがわかった。そこで、通常蒸着法により PTCDA 薄膜上に Al の薄膜層を作製し、角度分解 X 線光電子分光法 (ARXPS) で次元深さプロファイル調べた。これにより、Al の PTCDA 薄膜中への拡散・反応を調べた。

1. 表面上の拡散・融合 2. 薄膜内部への拡散

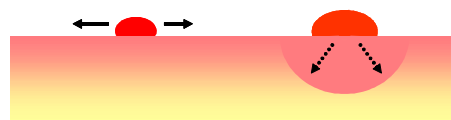


図 1. 有機薄膜上の金属クラスター

【実験】シリコン酸化膜上に厚さ 20~30 nm の PTCDA 薄膜を真空蒸着法により調製した。その上に Al を 0.1 nm min^{-1} の蒸着速度で平均膜厚 0.4~3.9 nm 蒸着した。入射角度 $\theta=5\sim 65^\circ$ で X 線 ($\text{MgK}\alpha$, $h\nu=1254 \text{ eV}$) を照射し、Al2p 準位の ARXPS を測定した。時間変化を調べるため、この測定を試料調製後 2~2000 時間の間にくりかえした。

【結果】得られた ARXPS の例 (Al の平均膜厚 1 nm) を図 2 に示す。スペクトルには二つのピークが観測され、それぞれ金属の Al、PTCDA と反応した Al に帰属できる。 θ に対して、各成分の強度変化には違いがみられる。これは、Al 濃度 C の深さプロファイルの違いによるものである。

平均膜厚 0.4 nm では、試料調製後 1 時間程度で金属 Al のピークが観測されなくなった。これは、すべての Al が PTCDA と反応したためと考えられる。一方、平均膜厚 3.9 nm の場合には金属 Al が主な成分であった。

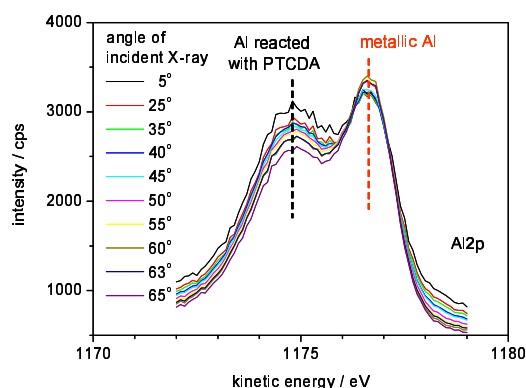


図 2. Al2p 準位の角度分解 X 線光電子分光スペクトル

【考察】 C が深さ z のみの関数であるならば、 λ を電子の非弾性平均自由行程、 $p = 1/\lambda \cos \theta$ とするとき、スペクトル強度 I は次式で表せる。

$$I(p) = I_0 \int_0^{\infty} C(z) \exp\left(-\frac{z}{p}\right) dz.$$

このように C と I はラプラス変換で関係づけられる。しかし、ラプラス逆変換で C を求めようとしても、ラプラス変換の性質から I のわずかな測定誤差・雑音が C の大きな誤差を生む [4]。そこで本研究では、 C が一次元拡散方程式の解 [5]、

$$C(z) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$$

に従うと仮定し、この C をラプラス逆変換した関数とスペクトル強度 I から、 C_0 と拡散定数と時間の積 Dt を最小二乗法を用いて求めた。精度を高めるため26点の θ について測定を行い、Factor Analysis [6] により多量のデータを効率よく解析した。

このようにして得られた Dt を t に対して示したのが図 3 である。 $t < 10^4$ s で Dt が大きく増大しているのは、Al 蒸着中 (200~3000 s) は Al の拡散速度が大きいことを示している。Al 蒸着後は、平均膜厚 0.4 nm の Al ではすべての Al が PTCDA と反応しており、Al の拡散はほとんど見られない。これに対し平均膜厚 3.9 nm の場合は、Al 蒸着後も金属 Al の PTCDA 薄膜中への拡散・反応が一定速度で続くことがわかった。拡散定数 D が時間 t だけに依存する場合、このプロットの傾きが $D(\theta)$ になる [5]。そこで、平均膜厚 0.4 nm の試料の測定から PTCDA と反応した Al の拡散定数を $D < 10^{-7} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、3.9 nm の試料の測定から Al 金属の拡散定数 $D \approx 10^{-5} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もった。

これらの結果は、次のモデルにより説明できる。

1. 蒸着中には、Al の薄膜形成と平行して Al が (恐らく原子として) PTCDA 薄膜中に拡散する。その Al の拡散定数は $D \approx 10^{-2} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ で、蒸着後の拡散定数に比べて大きい。
2. 蒸着により形成した Al 薄膜から、Al が PTCDA 薄膜中に拡散する。その拡散定数は $D \approx 10^{-5} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。
3. 拡散した Al は、PTCDA と反応する。一度 PTCDA と反応した Al は、ほとんど拡散しない。これは、PTCDA のカルボニル酸素と Al の結合エネルギーが大きい (1.5~2.3 eV [7]) こととよく一致する。

発表では、これらの結果から予想されるクラスター蒸着法の特徴についても述べる予定である。

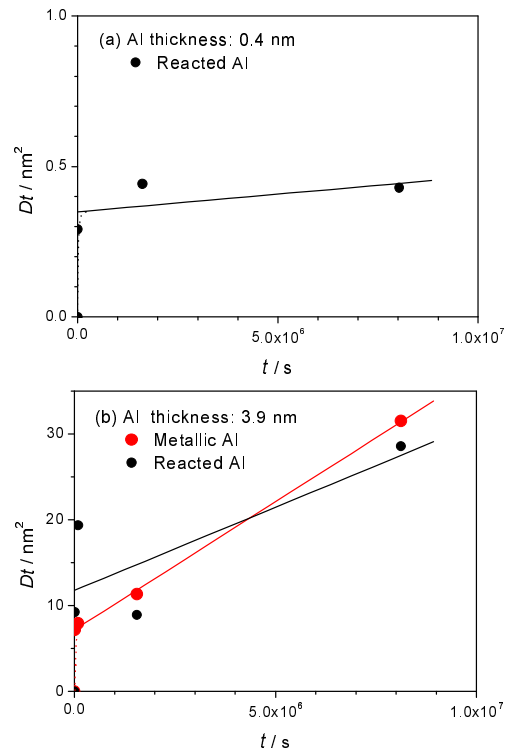


図 3. 拡散定数 D と経過時間 t の関係
Al 平均膜厚が (a) 0.4 nm、(b) 3.9 nm

[1] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S. R. Forrest, Phys. Rev. B 54 (1996) 13748.

[2] P. Jensen, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1695.

[3] 吉田 弘幸, 佐藤 直樹, 分子構造総合討論会(2005) 3P044.

[4] P. J. Cumpson, J. Elect. Spec. Relat. Phenom. 73 (1995) 25.

[5] E. Malinowski, "Factor Analysis in Chemistry", 3rd ed., John Wiley (2002).

[6] J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford University Press (1975).

[7] H. Tachikawa, H. Kawabata, R. Miyamoto, K. Nakayama, M. Yokoyama, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3139.