

## 分子線エピタキシー法による有機超薄膜の作成

### Preparation of organic ultrathin films by molecular beam epitaxy

代表研究者 東京大学理学部化学教室助手 多田博一  
Res. Assoc., Dept. of Chem., Faculty of Sci., Univ. of Tokyo  
Hirokazu TADA

Ultrathin films of organic compounds have been prepared on various substrates by molecular beam epitaxy. Molecular arrangements of the grown films were investigated by reflection high energy electron diffraction. Some kinds of metal-phthalocyanines (MPc's) are found to form commensurate square lattices on alkali halide substrates. The arrangements of MPc molecules are classified into three types of square lattices depending upon the lattice constants of alkali halides, although the structures of the bulk MPc's are different from each other. I also prepared heteroepitaxial films consisting of different MPc's. This will lead to the fabrication of organic superlattices.

In addition, most organic compounds examined so far are found to grow epitaxially on the cleaved faces of transition metal dichalcogenide. This work shows the possibility to control the molecular arrangements in the organic ultrathin films by choosing an appropriate substrate and organic molecules.

#### 研究目的

現在の無機半導体に代わる、次世代の機能材料として、有機化合物が注目を集めている。有機物は官能基の違いひとつで異なる物性を示し、しかも個々の分子が独自に機能を持つため、無機材料に比べ高密度化が期待される。また、分子の特性を決めているのは、緩く束縛された $\pi$ 電子であるため、外部電場の変化に対して高速の応答が可能である。こうした特徴を持つ有機物を、規則正しく配列して薄膜を作製し、新たな機能を持たせようとする研究が進められている。集合体として発現する物性は、その構造と結晶性に強く依存する。したがって、分子の位置や配向を制御して配列し、物性との関連を調べるのが重要であり、いくつかの方法によって、このような薄膜の作製が試みられている。

本研究では、無機半導体の分野で確立した分子線エピタキシー(MBE)法を用いて、超高真空中で種々の基板上有機超薄膜を作製する。MBE法を有機物に適用することにより、次のような点

が期待される。

(1) 有機蒸着膜の研究は古くから行われているが、多結晶の厚膜である場合が多く、基板による特性の違いも現れにくかった。これは、低真空中での成膜であり、蒸着速度が速かったことが主な原因である。MBE法では、超高真空中で成膜するため、清浄な基板表面が得られ、蒸着速度を遅くしても不純物の混入を抑えることができる。そのため、分子が基板表面でマイグレーションする時間が十分あり、基板の影響を強く受けた構造を持ち、結晶性の良い薄膜の作製が期待される。

(2) 有機物だけではなく、無機物をも組み合わせ、分子レベルで制御されたヘテロ構造膜や超格子の作製が可能なる。またドーピングなどの処理を、その量を制御しながら行える。

このような特徴を活かし、構造制御された有機超薄膜の作製をめざす。特に、成膜第1層目の構造を反射高速電子線回折(RHEED)によって解析し、基板の対称性や格子定数の違いによる薄膜の構造変化を調べることにより、高配向薄膜の作製

表 1. 各種基板上での有機超薄膜の成長様式

	Alkali halides	Transition metal dichalcogenide	Hydrogen - terminated silicon
CuPc	islands	epitaxial growth	
PbPc	epitaxial growth	epitaxial growth	epitaxial growth
VOPc	epitaxial growth	epitaxial growth	epitaxial growth
AIPcCl	epitaxial growth	epitaxial growth	epitaxial growth
VONc	epitaxial growth	epitaxial growth	
coronene	amorphous	epitaxial growth	
perylene	amorphous	epitaxial growth	
TNAP	amorphous	epitaxial growth	
MNA	amorphous	epitaxial growth	
C60	amorphous	epitaxial growth	

alkali halide: NaCl, KCl, KBr *etc.*

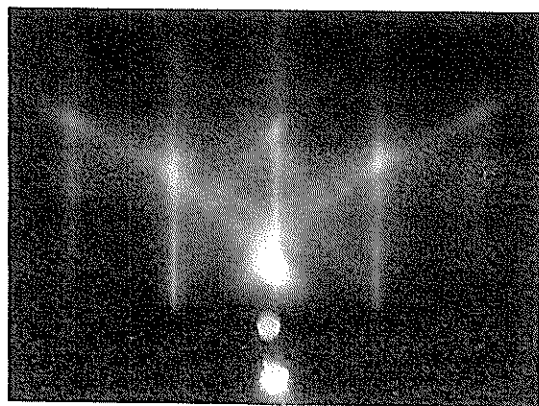
transition metal dichalcogenide: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> *etc.*

Pc: phthalocyanine

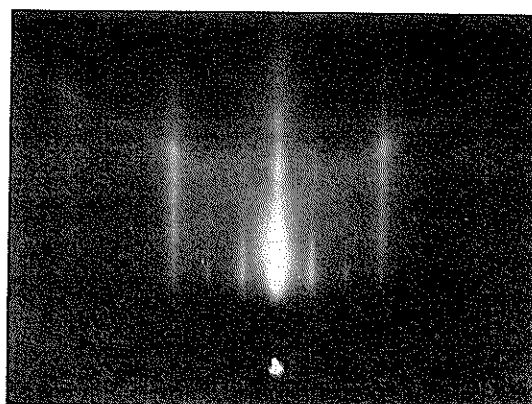
Nc : naphthalocyanine

TNAP : tetracyano-naphthoquinodimethane

MNA : 4-methyl-2-nitro-aniline



(a)



(b)

図 1. KBr 基板 (a), およびその上の VOPc 超薄膜 (b) の RHEED 像。

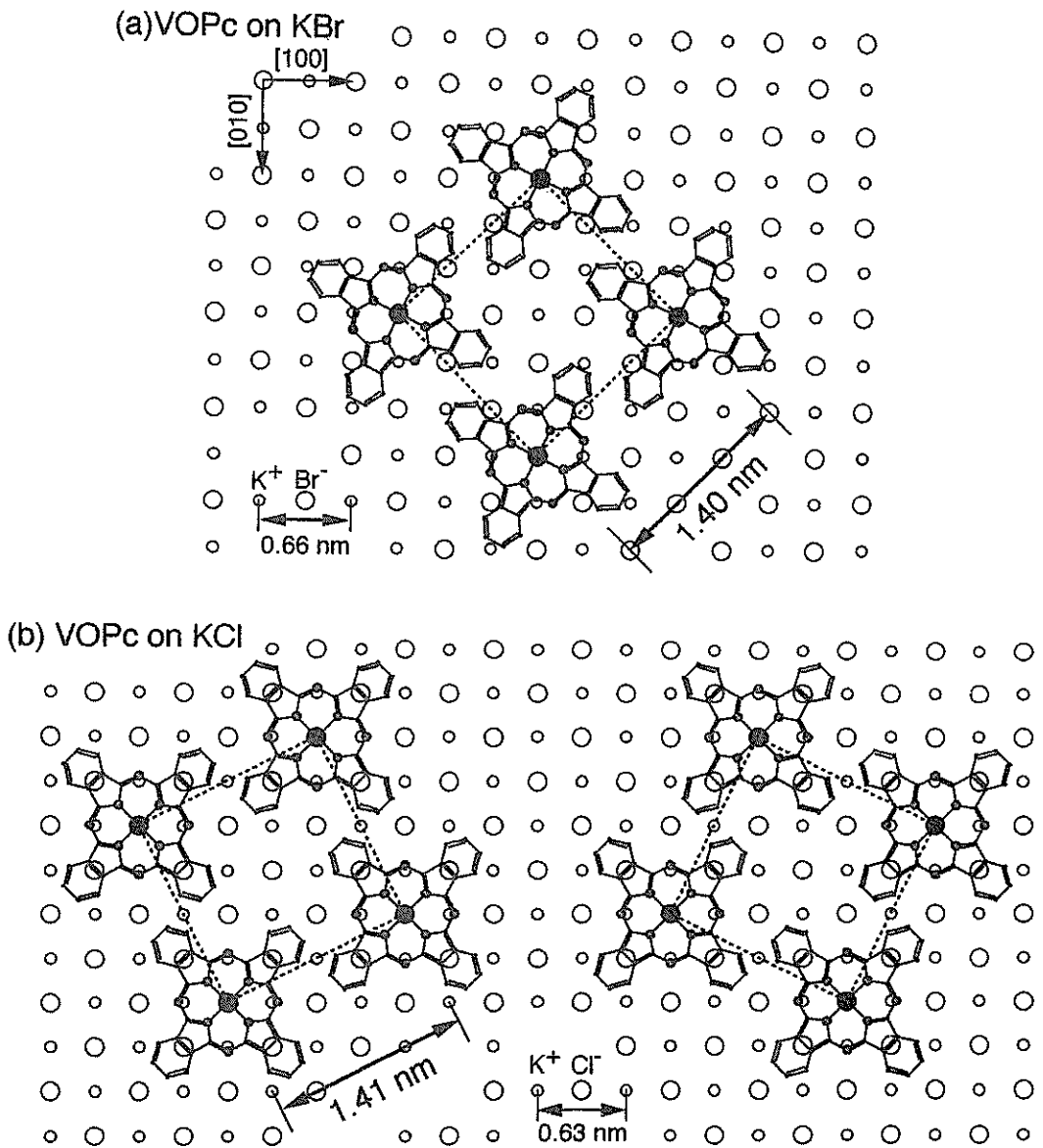


図2. KBr上(a)およびKCl上(b)でのVOPcの並び方.

指針を与えることを目的とする。

#### 研究成果

今回の助成金により、超薄膜の作製を行うための超高真空チャンバーを新たに製作した。従来のシステムと比べ、次の点が改良された。(1)有機物を昇華させるために用いるKnudsenセルを3基まで取り付けられるようにした。このことによ

り、異なる物質から構成されるヘテロ構造膜の作製が可能となった。(2) RHEED 電子銃と試料との間にシャッターを取り付けることにより、電子線による試料の損傷を容易に防ぐことが可能になった。(3) これまで使用していた旧成長室を、基板準備室として使用することにより、基板の交換が容易となり、実験を効率よく行うことが可能と

表2. アルカリハライド上での金属フタロシアニンの並び方

	PbPc	VOPc	AlPcCl	VONc	CuPc
RbI 0.73 nm				B 1.64 nm	
KI 0.71 nm			A 1.48 nm	B 1.58 nm	
KBr 0.66 nm	A 1.40 nm	A 1.40 nm	B 1.48 nm	B 1.48 nm	α-type polycrystal island formation
KCl 0.63 nm	B 1.41 nm	A 1.41 nm	B 1.41 nm	C 1.60 nm	
NaCl 0.56 nm	B 1.26 nm	B 1.26 nm	C 1.43 nm		

空欄は未実験。基板の欄の数値は格子定数を表す。表中のA、B、Cは格子タイプを表し（図3参照）、下段の数値は単位格子の長さ（分子間距離）を表す。

なった。(4) 他の実験グループによって作製された物質を、大気に曝すことなく搬送することができるようになり、天然には存在しない物質を含め、数多くの基板を用いることが可能となった。

以上の改良により、使用した有機試料と基板の組合せが大幅に増えた。これまでに薄膜の作製を試みた組合せを表1に示す。さらに、上記(1)に示したように、異種物質のヘテロ構造膜も作製した。以下では、金属フタロシアニンのアルカリハライド上でのエピタキシャル成長の結果を中心に報告する。

### 研究成果

#### [1] 実験の概要

実験装置は、成長室と分析室の二つの超高真空チャンバー（到達真空度は、ともに  $2 \times 10^{-7}$  Pa）、および基板準備室（ $\sim 10^{-5}$  Pa）で構成されている。

分析室には、二連円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)が取り付けられており、オージェ電子分光(AES)や低速電子エネルギー損失分光(LEELS)により、組成元素や電子状態を調べることができる。基板のアルカリハライドのうち KBr, KCl, NaCl は、大気中で劈開し、真空中で 200°C に加熱することにより清浄にする。単結晶の入手が困

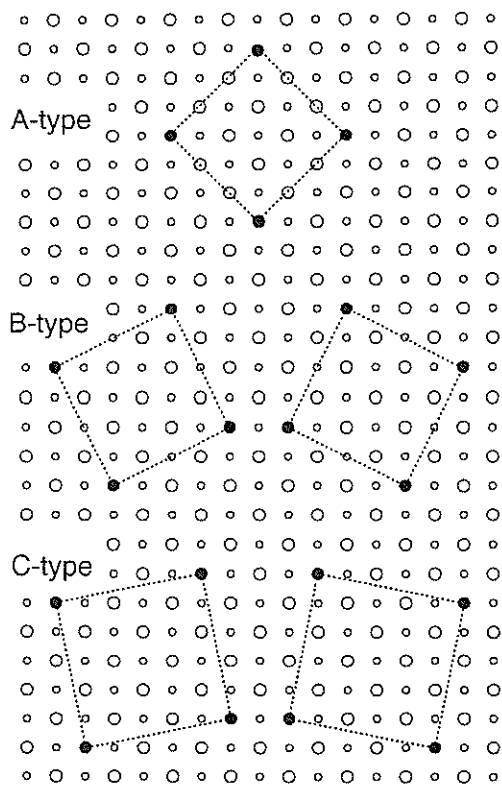
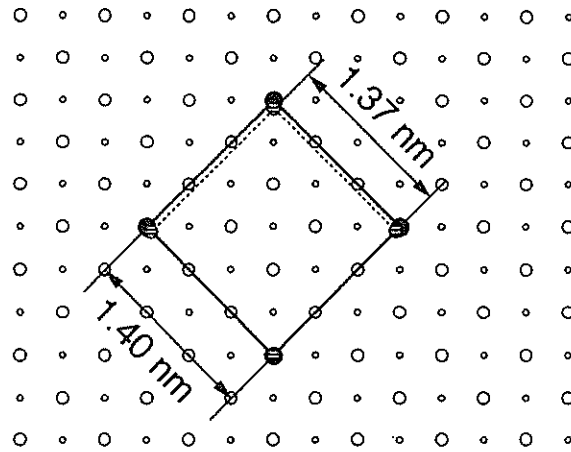
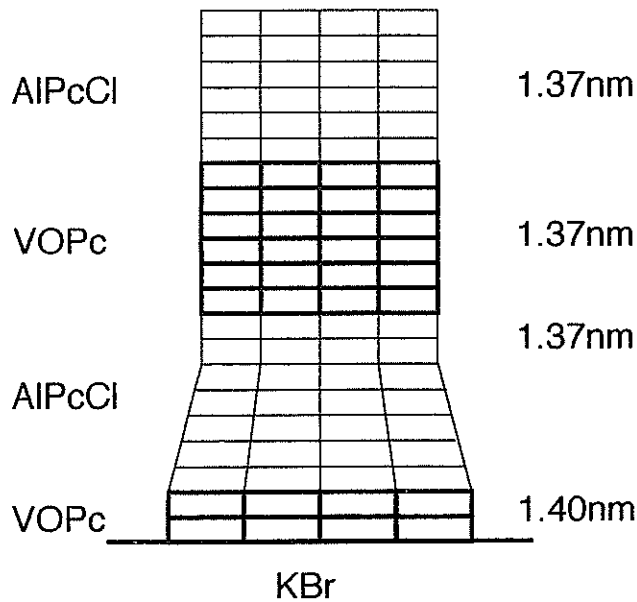


図3. 三つの型の正方格子.



(a) top view



(b) side view

図4. VOPc と AIPcCl と AIPcCl からなるヘテロ構造膜。

難な KI や RbI は、KBr 基板の上にヘテロエピタキシャル成長した薄膜を使用した。AES により清浄であることを確認した基板は、成長室に移送し、4 軸マニピレーターに固定する。成膜中の基板は  $-100\sim 400^{\circ}\text{C}$  に保つことができる。昇華

精製した試料は、Knudsen セルに入れ、約  $200^{\circ}\text{C}$  に加熱することにより、昇華しはじめ、分子線として基板に到達する。蒸着速度は水晶振動子膜厚計によりモニターし、1 分間に  $1/2\sim 1/5$  分子層を形成する程度とした。20 keV の電子線を、1~

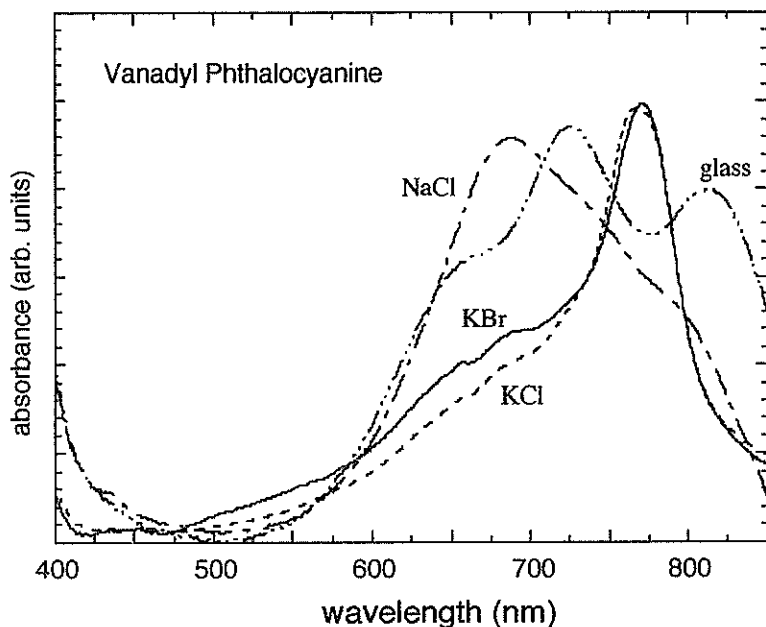


図5. VOPc 薄膜の可視吸収スペクトル。

2°の浅い角度で基板すれすれに入射し、対面の蛍光板に結ぶ回折像を観測した。

[2] アルカリハライド上への金属フタロシアニンのエピタキシャル成長

図1に基板のKBr(001)劈開面(a)とその上にVOPc超薄膜を成長した時(b)のRHEED像の変化を示す。電子線の入射方向は基板の[100]軸に平行である。成長を始めると、基板のストリークをちょうど3等分する位置に新たなストリークが現れ、それがしだいに強くなる。他の方向から電子線を入射したときの像も考慮すると、VOPc分子はKBr上で図2(a)のような正方格子(3×3, Aタイプと呼ぶ)を組んで並んでいることが分かった。基板とは整合性があり、分子間距離(単位格子の一边)は1.41 nmとなる。これはVOPc分子が分子面を基板に平行にして並ぶのに十分な間隔である。KCl上では異なるRHEED像を与え、図2(b)のような二つの等価な正方格子( $\sqrt{10} \times \sqrt{10} - R \pm 18.4^\circ$ , Bタイプ)を組むことが分かった。分子間距離は1.41 nmである。NaCl上でもBタイプとなり、この時の分子間距離は1.26 nmである。このように、VOPc分子

は、基板によって、格子の向きや大きさを変えている。これは、分子の位置を決める第一の要因は、基板と分子の間に働く静電相互作用であり、また、分子間の相互作用が、分子間距離や配列方向を決めるのに重要な役割をはたしていることを示している。他のMPcについては表2にまとめた。バルクではそれぞれ異なる構造を持つMPcがアルカリハライド上では、クーロン力と分子間力のバランスにより、図3に示したA, B, C( $\sqrt{13} \times \sqrt{13} - R \pm 33.7^\circ$ )の3つのタイプの正方格子のどれかをとることは興味深い。また、これまで、このようなエピタキシャル膜が得られた分子は、いずれも中心金属が分子平面より飛び出したピラミッド型をしているのが特徴である。平面形のCuPcでは、よく知られた $\alpha$ 型の結晶が島状に成長していることを示すRHEED像となった。

[3] フタロシアニン同士のヘテロエピタキシャル成長

VOPc分子はKBr上でAタイプの正方格子を組む。この上に、本来KBr上に直接成膜した場合はBタイプとなるAlPcCl薄膜を成長すると、下地のVOPcの格子を反映してAタイプの正方格

子を取らせることが可能であることがわかった。このようにバッファ層として異種の MPc をはさむことにより、他の基板上では得られない構造を持つ薄膜の作製が可能であると思われる。図 4 のように、VOPc と AIPcCl を交互に積層した膜も作製できることが分かった。この手法を発展させることにより、MPc 同士による超格子の作製も可能であると期待される。

#### 今後の課題と発展

以上、アルカリハライドの格子定数の違いを利用した金属フタロシアニン超薄膜の構造制御の可能性を述べた。図 5 には、アルカリハライドおよびガラス基板上に作製した VOPc 薄膜の可視吸収スペクトルを示した。構造の違いを反映してスペクトルの形が大きく異なっていることがわかる。従来の光物性がガラス基板上の薄膜についてのみ測定されていたことを考えると、今後は、このように他の手法では得られない構造を持つ超薄膜が、どのような機能を持ち、どのような特性が発現するかを調べることは興味深い。

また、表 1 からわかるように、 $\text{MoS}_2$  をはじめとする遷移金属ダイカルコゲナイド基板を用いた場合、ほとんどの有機分子が、秩序構造を持って

配列することがわかった。有機分子と基板の限らない組み合わせにおいて、どのような分子をどのように並べれば良いかといった、集合体の機能を設計する技術の確立が期待される。

謝 辞 本研究を行うにあたり、御指導いただきました小間 篤教授、齊木幸一朗助教授に感謝いたします。また共同研究者の、桜井正敏、森岡宗子、川口隆文の各氏に感謝いたします。

#### 発表論文リスト

- 1) Hirokazu Tada, Koichiro Saiki, and Atsushi Koma: Structural analysis of lead phthalocyanine ultrathin films grown on cleaved faces of alkali halides by reflection high energy electron diffraction. *Surf. Sci.*, **268**, 387 (1992).
- 2) Hirokazu Tada, Takafumi Kawaguchi, and Atsushi Koma: Epitaxial growth of vanadyl-phthalocyanine ultrathin films on hydrogen-terminated Si (111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2021 (1992).
- 3) Toshiko Morioka, Hirokazu Tada, and Atsushi Koma: Alternate heteroepitaxial growth of vanadyl-and chloroaluminum-phthalocyanines on KBr and KCl. *J. Appl. Phys.* submitted. 73(5) (1992), in press.