

キーワード：分子線エピタキシー、有機薄膜、配合、構造制御

はじめに

分子線エピタキシー(MBE)法は、超高真空中で成分元素または構成分子を分子線として発生させて結晶基板上に供給し、基板の結晶系を反映した結晶構造の薄膜を成長させる(エピタキシャル成長)方法であり、真空蒸着法の発展形の一つです。

通常の真空蒸着法とMBE法との違いを図1に示します。



図1 真空蒸着法とMBE法との違い

真空蒸着法ではチャンバー内の真空度が $10^{-4}$ Pa程度であるのに対して、MBE法では $10^{-7}$ Pa以下に達し、残留大気はほとんどない状態です。このためMBE法により蒸発した分子は、分子同士の衝突、散乱が生じることなく、蒸発源から基板まで直進することが可能です。ここで分子線とは、小面積の蒸発源から蒸発した分子が、超高真空中において進行方向を揃えて直進することで、断面積の小さな分子の流れを形成した状態のことを指します。

分子線によって分子を供給する場合、通常の真空蒸着法における分子の供給と比較すると、低温、低速であり、膜厚を分子層単位で細かく制御することが可能です。また、低温供給であることで、基板から成長膜中への原子や不純物の拡散が抑えられます。

さらに、超高真空中という清浄な環境下で、成長膜の成長状態をモニタしたり、「その場」での構造解析を行うことができます。これらの観察、測定結果を成長条件や膜厚制御に直接フィードバックすることが可能です。

MBE装置

MBE装置の概略図を図2に示します。

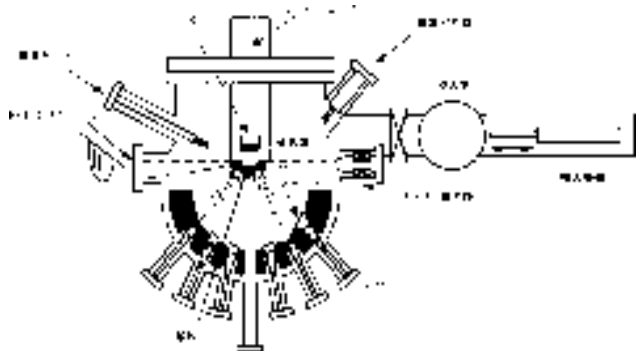


図2 MBE装置の概略図

MBE装置は、基板試料の出し入れを行うための投入室、分子線からの成長分子を成長させるための成長室と呼ばれるチャンバーからなっており、基板表面や成長後の薄膜試料表面を評価するための分析装置を備えた分析室が別に設けられている場合もあります。それぞれのチャンバーはゲートバルブによって隔離可能です。

成長室では、排気装置によって超高真空中に保たれたチャンバー中において、基板を成長温度に保った状態で、それぞれの分子線源から発生した分子線を基板に照射することで、エピタキシャル成長させる仕組みとなっています。成長させる分子をルツポに入れ、クヌーセンセル(Kセル)と呼ばれる抵抗加熱型の蒸発源に装着し、加熱することによって、飽和蒸気圧の分子線を発生させることができます。この分子線のオン、オフはセルの前に取り付けられたシャッターを開閉することで行われます。また成長室には、試料薄膜や基板の表面状態をその場観察するための反射高速電子線回折(RHEED)、残留ガス等を計測するための四重極質量分析器、分子線照射量を計測するための水晶振動子式の蒸着モニタが装備されています。

## 応用例 バナジルフタロシアニン (VOPc) の MBE 成長

フタロシアニンは、葉緑体中のクロロフィルなどの基本骨格であるポルフィリンに類似した化学構造をしています。フタロシアニンの中心には金属を配位することが可能です。金属フタロシアニンは良好な光導電性を示し、光起電力、触媒機能等を示す多機能化合物です。フタロシアニンの中心に配位した金属の原子価によって、平面型、シャトルコック型などの異なった化学構造をとることが知られています。図3にシャトルコック型構造であるVOPcの化学構造を示します。



図3 バナジルフタロシアニンの化学構造

VOPcについては、何種類かの無機結晶上でエピタキシャル成長することが明らかになっています。図4にKBr単結晶(格子定数6.605 Å)基板上で成長したVOPc結晶の原子間力顕微鏡による観察結果を示します。VOPc結晶は基板上で特定の方向に配向して成長していることが分かります。また、電子顕微鏡観察下での回折像からも配向が確認されています。これらの結果から、VOPcはKBr基板上で図5に示すような配向を取っていることが分かりました。この配向は、KCl単結晶(格子定数6.292 Å)上での配向やVOPcのバルク結晶形とも異なっています。

このように、成長分子と結晶基板との相互作用を利用して、成長薄膜の構造を制御し、新たな機能を導きだそうとする試みがなされています。

作成者 材料技術部 有機材料グループ 木本 正樹 Phone:0725-51-2679  
材料技術部 中尾 聡

発行日 2001年 3月 5日

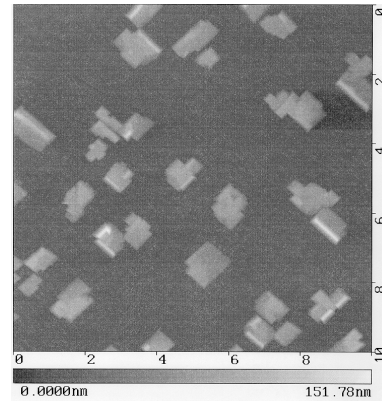


図4 KBr基板上で成長したVOPc結晶の原子間力顕微鏡像

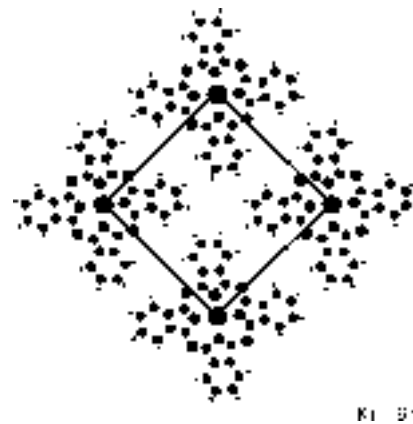


図5 KBr基板上でエピタキシャル成長したバナジルフタロシアニンの配合

## その他の応用例

VOPc以外の有機分子についてもMBE法を利用した薄膜成長の研究が行われ、多くの有機分子が無機物質基板上でエピタキシャル成長することが確認されています。デバイスへの応用が期待されるフタロシアニン類、ペリレン系化合物、エレクトロルミネッセンス特性を示すパラフェニレン6量体、ポリジアセチレン類のモノマーなどが挙げられます。この場合基板としては、アルカリハライドのへき開面、グラファイトなどの層状物質、ほか多くの物質が用いられています。このように多くの組み合わせが報告されており、有機分子の機能を活かすための構造制御法として、MBE法は有望であると考えられます。