

全反射X線回折-有機分子線蒸着法 (TRXD-OMBD) によるフラーレン超薄膜のその場観察

吉田 郵司・谷垣 宣孝・八瀬 清志

物質工学工業技術研究所 高分子物理部 ☎305 茨城県つくば市東1-1

(1996年5月17日受理)

In-situ Observation of Fullerene Ultrathin Films by Using Total Reflection X-ray Diffraction-Organic Molecular Beam Deposition Method (TRXD-OMBD)

Yuji YOSHIDA, Nobutaka TANIGAKI and Kiyoshi YASE

National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received May 17, 1996)

For the purpose of confirming the growth mechanism of organic ultrathin films prepared by organic molecular beam deposition (OMBD), we employed a new combined system of total reflection X-ray diffraction method (TRXD) and OMBD. By using this system (TRXD-OMBD), the *in-situ* observation of cohesive structures and growth modes in organic ultrathin films were performed. In this study, the in-plane structure and orientation of fullerene (C60) ultrathin films epitaxially grown on oriented silver (Ag) surfaces were examined during the deposition. It was confirmed that the C60 ultrathin film formed the hexagonal closed packed (hcp) structure and the epitaxial structure of C60 on the Ag (111) surface occurred at the thickness of a few nanometer, namely the $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° structure as a stable state. Further, the growth modes of C60 ultrathin films were examined by the *in-situ* observation of total reflection fluorescence X-rays of Ag. In this paper, we noted the possibility of various analysis on organic ultrathin films and surfaces by our TRXD-ONBD system.

1. はじめに

これまでに様々な超薄膜の構造評価法が開発されているが、それぞれ対象とする試料、構造スケールおよび測定環境が特定されたものが多く、目的に応じて相補的にかつ効果的に用いて評価を行う必要がある。最近の超薄膜研究の進展および多様化に伴い、より高感度でより的確な情報を得る必要が生じてきており、従来のものとは異なる新たな評価法の確立が求められている。

我々は、有機超薄膜中の分子の2次元凝集構造、特に膜厚がナノメートル領域までの初期過程での凝集構造に注目してその評価を行っている。従来このような凝集構造の解析には、主に電子線をプローブとした電子線回折法 (LEED, RHEED) が用いられてきたが、電子線は有機分子と著しく強い相互作用をするために、その電子線

損傷が問題となることが多い。一方で、STM, AFM等の走査プローブ顕微鏡は、局所的または表面に関して詳細な情報が得られるが、薄膜面内の広い領域に及ぶ2次元凝集構造の評価には適さない。これに対してX線回折は、有機物に対する損傷が少なくかつ面内凝集構造の評価には最も適しているが、従来の手法では基板側からの強い散乱X線がその評価を困難なものにしてきた。

しかしながら近年、基板に対して極低角にX線を入射する“微小角入射X線回折法 (GIXD)”が確立されて以来、有機超薄膜の分野でも主に放射光施設のような強い光源を用いて盛んに研究が行われてきた¹⁻³⁾。一方で、GIXDをさらに発展させた全反射X線回折法⁴⁾ (TRXD) は、極低角入射による有機薄膜と基板の界面での全反射現象を利用したものであり、種々の有機超薄膜研究に応用されて来ている^{5,6)}。GIXDおよびTRXDは、近年盛ん

に行われているX線反射率測定^{3,7)}と共に、表面および界面の新たな非破壊評価法として期待されている。

また、超薄膜の構造形成過程を調べるためには製膜中での観測が重要であり、様々な評価法で“その場観測”が試みられている。我々は、このTRXDと有機分子線蒸着法(OMBD)を組み合わせた装置を試作し、分子線蒸着による有機超薄膜のその場観察をすることで、その凝集構造の形成に関する研究を行っている^{8,9)}。

ところで、特徴的なサッカーボール型の分子であるフラーレン(C60)はその発見以来¹⁰⁾、新たな炭素系物質として機能性に関しても興味を持たれている。最近では、合成および精製法の開発により比較的安価に材料が得られるようになってきたため、photoresist, SiC-precursorおよびpassivation surface等の光・電子材料としても期待されている。材料化の基盤技術となる蒸着膜については、種々の基板上でその成長形態が異なり、最近では特定の結晶基板の表面構造とC60結晶との格子整合条件による解釈から、そのエピタキシャル成長による高配向特性に関して詳細に検討されている¹¹⁾。特に、金(Au)および銀(Ag)の結晶面において数百ナノメートルに及ぶ大きなモノドメインが成長していることが観測され、C60と金属原子との特異的な相互作用の存在が示唆されており、デバイス応用の観点からも注目されている^{11~13)}。

本研究では、TRXD-OMBD法によりAg基板上に作製したC60蒸着膜の構造を製膜中にその場観測して、その面内構造・成長形態を評価して凝集機構を明らかにすることを目的とした。本稿では、その最新の結果を報告すると共に、本手法を用いた有機超薄膜の構造評価への様々な応用の可能性について解説する。

2. 全反射X線回折-有機分子線蒸着法(TRXD-OMBD)について

X線を極低角で入射して基板表面で全反射させた条件で各種のX線測定を行うことにより、その高感度化が可能となる^{14,17)}。TRXD法は、全反射条件下で薄膜からの回折X線を測定することで、基板からの散乱X線を低減して回折X線のSN比を向上させるものである(Fig. 1)。従って、従来の薄膜X線回折計では困難であった膜厚がナノメートル領域での超薄膜の構造評価が可能となる。また、本手法はエネルギー分散型の測定系を採用しているため、測定角は固定であり迅速な測定が可能であるばかりか、蛍光X線の高感度測定(全反射蛍光X線分析)も同時に行うことができる。この場合、測定角(θ_B)、面間隔(d_{hkl})とエネルギー(E_{hkl})の関係は次式で示される。 $(h$; プランク定数, c ; 光速)

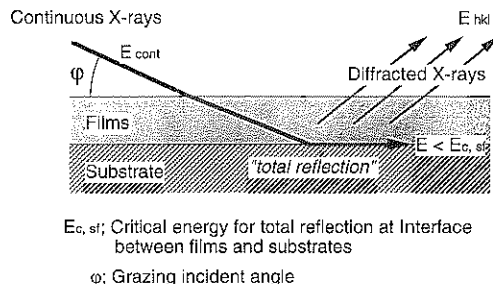


Fig. 1 Principle of energy-dispersive type total reflection X-ray diffraction.

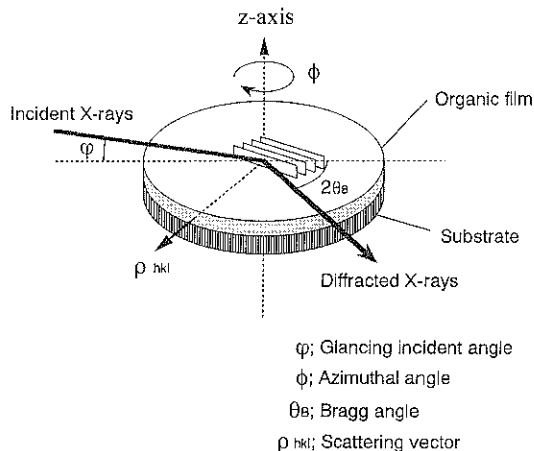


Fig. 2 The geometry of in-plane TRXD.

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2d_{hkl}\sin\theta_B}$$

特に、Fig. 2に示すようなin-plane型のX線ジオメトリーでは、薄膜面内での分子の2次元凝集構造を評価することが可能である。また、基板および薄膜を ϕ 回転させることで双方の面内配向および構造の方位関係を容易に計測できるため、エピタキシャル成長した薄膜の評価に適している。例えば、塩化カリウム単結晶(KCl)上の長鎖有機分子(n -C₃₃H₆₆)のエピタキシャル蒸着膜の配向評価に用いられた研究例がある⁹⁾。

TRXD-OMBD装置は、OMBD法により作製した蒸着膜のその場観測を行うために、OMBD用超高真空チャンバーをTRXDのジオメトリー中に組み込んだ構成になっている。Fig. 3にその装置構成を示すが、X線源には回転対陰極型X線発生装置(タングステン, 18 kW, リガク)を、X線検出部にはSSD(pure-Ge型, キャンベラ)を使用している。真空チャンバーの入射側と回折側に円形のベリリウム窓を用いることで、内部にある蒸着膜試料の

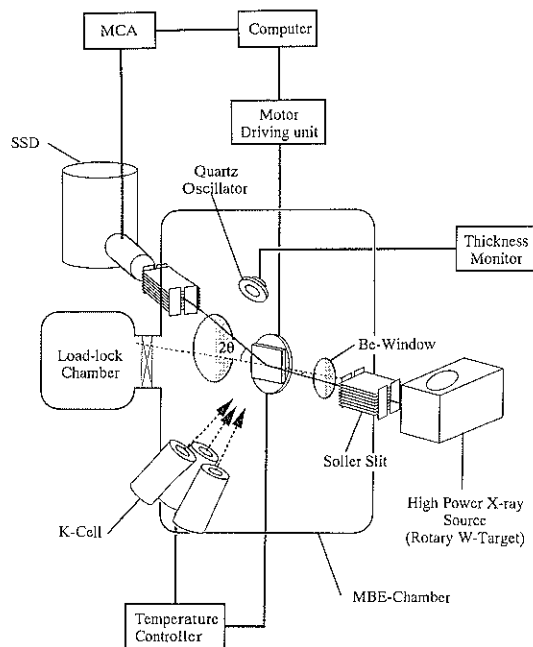


Fig. 3 A schematic illustration of TRXD-OMBD system.

測定を可能にしている。OMBD超高真空装置の到達真空度は 3×10^{-8} Paであり、クヌーセン・セル (Kセル) から分子線として有機分子を制御しながら結晶性の高い蒸着膜を作製する。また、膜厚は基板の側に取り付けた水晶振動子により計測して、更に触針法による校正を行った。

また本手法では、全反射条件下での基板・薄膜からの蛍光X線および回折X線を検出することになるが、各々の検出X線から様々な情報が得られる。まず、薄膜からの蛍光X線より基板に付着した量が見積もられ、回折X線からはその凝集構造が解析される。一方、基板からの蛍光X線より付着・凝集による基板表面の被覆状態を観測することができ、基板が単結晶の場合にはその回折X線から基板表面の構造と薄膜の配向・構造との方位関係の解析 (エピタキシー評価) に用いられる。本稿では、まず薄膜および基板の回折X線から初期過程でのエピタキシーのその場観測について述べる。また、基板の蛍光X線から被覆過程をその場観測して薄膜形態評価の可能性について検討した。

3. Ag 基板面でのC60超薄膜のその場観測

本実験では、試料としてフラーレン (C60, TermUSA社製, 99.98 %) を用いた。また、空气中で雲母 (mica) を劈開して、その (001) 面に銀 (Ag, 99.99 %) を基板温度 300 °C、膜厚 50 nm で真空蒸着したものを基板とし

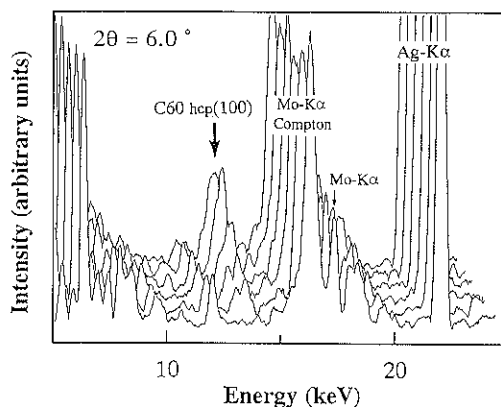


Fig. 4 In-plane TRXD profiles of C60 ultrathin film on Ag (111) during the deposition. The profiles were measured at the thickness of 0 (front), 4.3, 7.4, 10.5, 14.0 and 15.5 (back) nm. The growth of diffraction peak of hcp (100) was observed with increasing the thickness.

た。作製した基板は、X線による測定の結果、mica (001) 面上に Ag (111) 面が形成されていた。更に、TRXDによる面内構造解析の結果、mica (100) 面に対して Ag (220) 面が高度に配向しており、Agがエピタキシャル成長していることを確認した。

このAgエピタキシャル基板上に、Kセル温度 420 °C、蒸着速度 0.002 nm/sec、および基板温度 200 °C の条件で、膜厚 15 nm までの C60 超薄膜の形成過程を TRXD によりその場観測した。観測中、X線の入射角は臨界角近傍の 0.10° に固定した。

また蛍光X線の測定に関しては、Si (100) ウェハ上に基板温度室温、膜厚 8 nm 程度で Ag を蒸着した平滑性の高い基板を用いて、C60 薄膜形成に伴う Ag の蛍光X線強度の減衰を、全反射条件下でその場観測することで薄膜形態の評価を試みた。

3.1 C60超薄膜の面内凝集構造のその場観測

Fig. 4に膜厚 0 から 15.5 nm までの形成過程における C60 超薄膜の各 in-plane TRXD プロファイルを示す。プロファイル中の数本のピークは、スリットおよび基板からの蛍光X線である Ag-Kα、Ag-Kβ、Mo-Kα、Mo-Kβ、それに付随した非弾性散乱および escape peak によるものである。膜厚の増加に伴い面間隔 $d = 0.866$ nm の回折ピークが成長しており、これは C60 の hcp 構造の (100) 面に対応するものであった。Fig. 5には膜厚に伴う hcp (100) の積分強度と面間隔の変化をプロットしたものを示すが、その面間隔はほぼ一定で強度は直線的に増加していた。従って、極初期から Ag (111) 結晶面で hcp 構造が安定に形成されていることが明らかになった。

次に、膜厚 15 nm まで成長させた C60 超薄膜について、

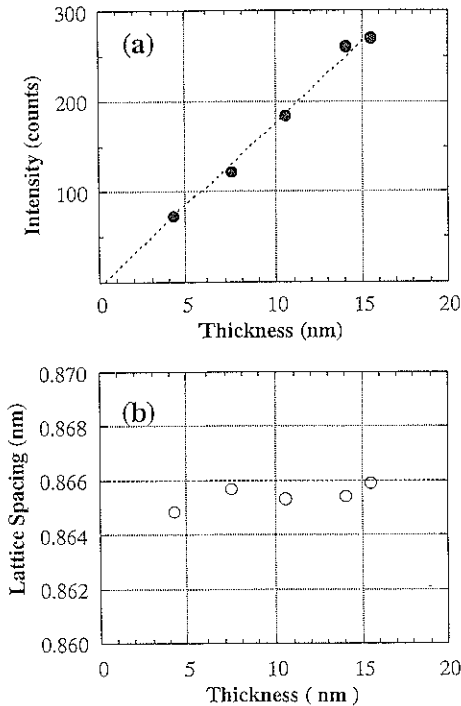


Fig. 5 The dependence of the thickness on (a) the intensity and (b) the lattice spacing of diffraction peak of hcp (100). It was observed that the intensity linearly increased and the lattice spacing was constant at initial process.

面内凝集構造とその基板面との方位関係を調べた。Fig. 6 (a) および (b) に示すように hcp (100) の他に hcp (110) に対応する回折ピークが観測され、双方のピーク共に面内方位角 ϕ の変化に伴い回折強度が急激に減少した。それぞれのピークに関して積分強度の ϕ 依存性をプロットした結果を Fig. 7 に示す。hcp (100) の回折ピーク強度が最大値をとる方位角を $\phi = 0^\circ$ として、 $\pm 1^\circ$ 以内で hcp (100) が急激に消滅した。基板の Ag (220) の回折強度最大の方位角 ($\phi = 0^\circ$) が hcp (100) の回折強度最大の方位角と一致していたことから、基板に対して薄膜がエピタキシャル成長していることが確認された。また、Fig. 7 のプロットは結晶の配向分布を表しており、C60 結晶の Ag 基板への極めて高い配向性を示している。更に、hcp (110) については $\phi = \pm 30^\circ$ で最大値となることから、Fig. 8 に示すようなエピタキシャル方位関係で C60 超薄膜が成長していると考えられる。

Altman らの STM による C60 初期層の観測によると、C60 は fcc 構造をとって Ag (111) 面にエピタキシャル成長しており、その六方格子が Ag (111) に対して熱力学的に最も安定な $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° 構造を形成している

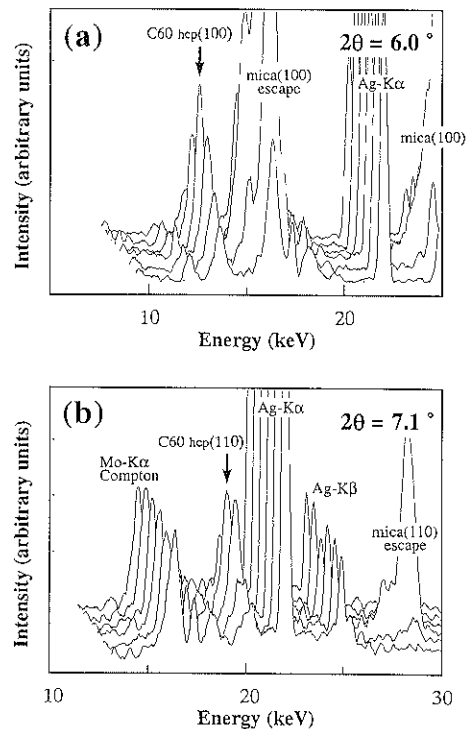


Fig. 6 The dependence of the azimuthal angle (ϕ) on the TRXD profiles of the C60 thin films at the diffraction angle of 6.0° . The diffraction peaks of (a) hcp (100) and (b) hcp (110) almost disappear when the azimuthal angle is $\pm 1^\circ$.

と考えられている¹²⁾。最密充填構造である hcp 構造および fcc 構造は共に六方対称を有しており、第 1 層目では双方とも基板面に対して同じ $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° 構造が生じ得る。一般に単結晶では fcc 構造が最も安定とされているが、僅かな成長条件 (不純物, 成長温度) の相違により hcp 構造も安定に生じ得ることが知られている。特に薄膜の場合、双方の構造が混在して形成されることがあり、現時点でその成長条件は明らかにされているとは言い難い¹³⁾。いずれにしても初期層では、 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° 構造により C60 の Ag (111) にエピタキシャル成長しており、これが高配向形成の起源であると考えられる。

3.2 C60 超薄膜の薄膜形態のその場観測

半導体薄膜の研究において、その島状および層状等の薄膜成長形態の非破壊その場観測が非常に重要である。一般に、RHEED による回折強度振動の観測やオージェ電子分光法 (AES) による吸着原子および基板原子の信号強度増減の観測によりその成長形態を評価している¹⁴⁾。また、電子線を照射して薄膜からの 2 次的な蛍光 X 線の

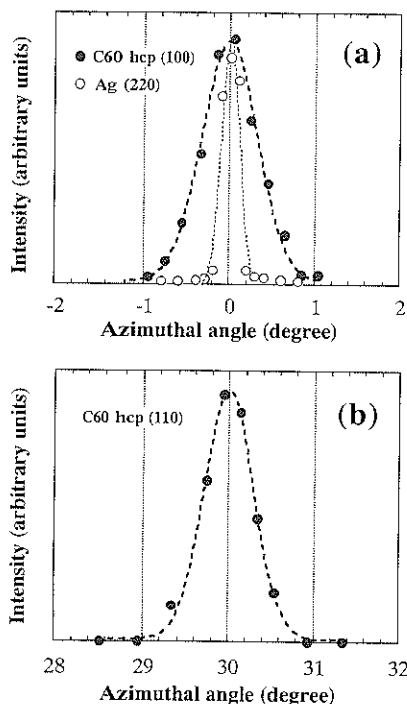


Fig. 7 The dependence of the azimuthal angle (ϕ) on the intensity of (a) hcp (100) and (b) hcp (110). It is defined that the azimuthal angle of 0° is equal to the Ag [110]. The intensity of hcp (100) is maximum when $\phi = 0^\circ$, and the intensity of hcp (110) is maximum when $\phi = 30^\circ$.

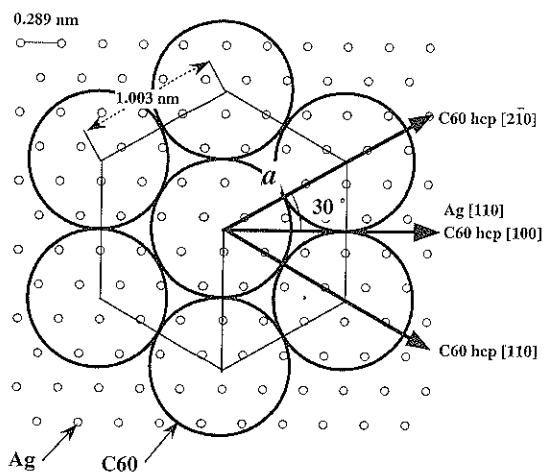


Fig. 8 A schematic illustration of the Ag (111) surface and the $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ R30° structure of C60 in the epitaxially grown thin films. The lattice spacing of $(2\bar{1}0)$ is equivalent to that of (110) .

増減を観測する TRAX 法なども考案されている¹⁹⁾。

有機超薄膜の場合、電子線をプローブに用いるこれらの方法は、観測中の損傷が問題となるためにそのまま適用はできない。X線は全反射条件下において、表面からの侵入深さが数ナノメートル程度になることが知られている。そこで TRXD-OMBD 法により、薄膜および基板原子の蛍光 X 線の増減をその場観測することで、AES と同様な薄膜形態の評価が可能であると考えられる。例えば、薄膜形成に伴い被覆された基板原子の蛍光 X 線は減衰するが、その減衰傾向は被覆状態、すなわち薄膜の成長形態を反映して異なることが期待される。本研究では、AFM による形態観測の結果と比較することで、蛍光 X 線の減衰傾向と薄膜の成長形態との相関を調べ、その場観測の可能性について検討した。

Fig. 9 は異なる基板温度 (T_s) でその場観測した C60 超

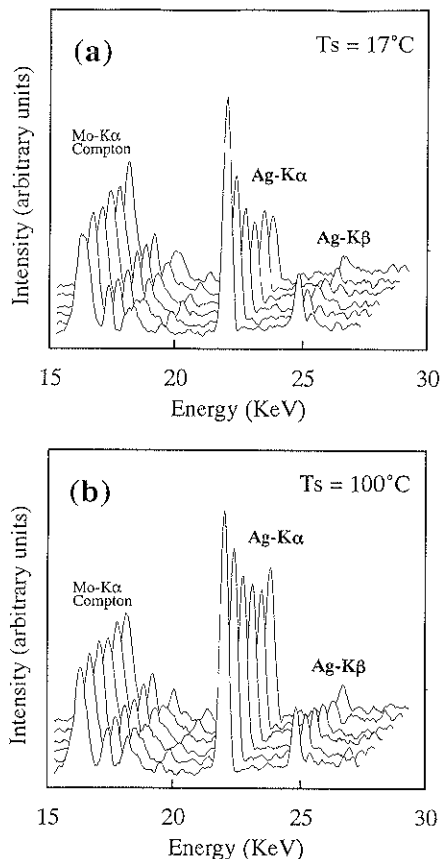


Fig. 9 Total reflection fluorescence X-ray profiles of C60 ultra-thin films during the deposition at the substrate temperature of (a) 17 and (b) 100 °C. The profiles were measured at each thickness from 0 (front) to 15.5 (back) nm.

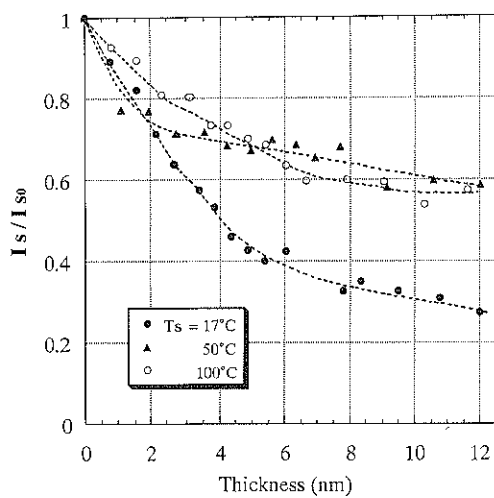
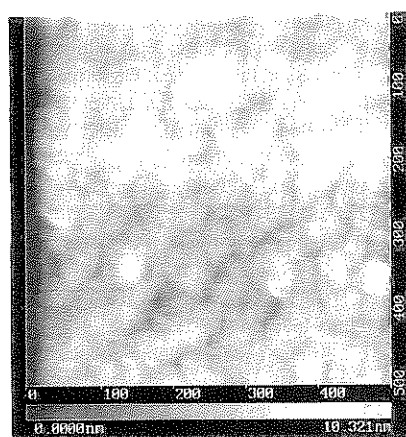
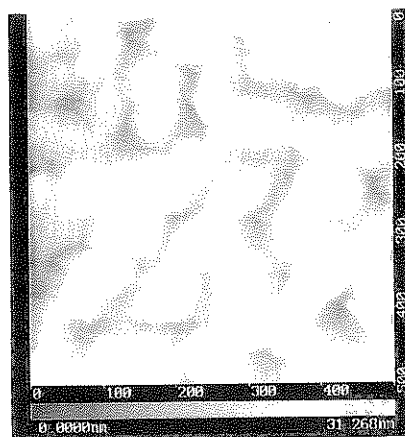


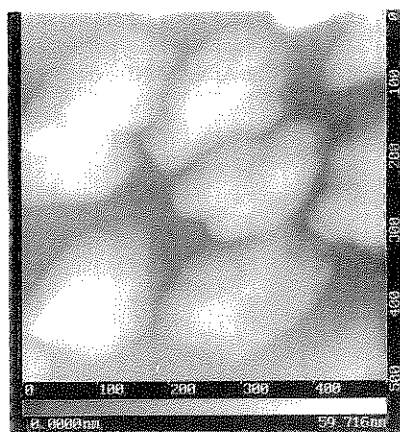
Fig. 10 The decay curves of normalized integral intensities of Ag-K α fluorescence X-rays at the substrate temperature of 17, 50, and 100 °C.



$T_s = 17^\circ\text{C}$



$T_s = 50^\circ\text{C}$



$T_s = 100^\circ\text{C}$

Fig. 11 AFM images (500 × 500 nm) of C60 ultrathin films at the thickness of 10 nm.

薄膜の全反射蛍光X線プロファイルの変化を示す。共にC60の堆積に伴い基板からのAg-K α およびAg-K β が減衰している。これは明らかにC60の被覆に伴う減衰であることが考えられるが、基板温度により減衰傾向が異なっていた。

そこで、各膜厚でのAg-K α 積分強度 (I) を膜厚0 nmの時の積分強度 (I_{50}) で規格化した量 (I/I_{50}) を、膜厚に対してプロットしたものをFig. 10に示す。膜厚の増加に伴い、 $T_s = 17^\circ\text{C}$ では急激に減衰したのに比べて、 $T_s = 50^\circ$ および 100°C では減衰が少なく飽和傾向を示した。作製後、各々のC60薄膜をAFMにより観察した結果、Fig. 11に示すように $T_s = 17^\circ\text{C}$ では比較的平滑な層状の薄膜が形成されているのに対して、 $T_s = 50^\circ$ および 100°C では島状に成長して基板面が露出していた。従って、減衰曲線は薄膜の被覆度と形態を表していると考えられるが、この減衰曲線に関しては、更に定量的な議論をする必要があると思われる。特にAESで行われているように、単層で成長する薄膜に対しては1層ごとの成長に関する定量的な評価が可能であると思われる。今後、有機超薄膜の成長形態のその場観測法として有効に用いられることが期待される。

4. お わ り に

TRXD-OMBD法によりAg基板上でのC60蒸着膜についてその場観察を行い、その構造および配向を初期層から評価した。C60超薄膜はhcp構造をして高度に配向しており、基板のAg (111) 面に対して $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})_{\text{h}}$ R30°構造でエピタキシャル成長していることが観測された。また基板の蛍光X線の減衰曲線から、C60超薄膜の成長形態の評価が可能であることを示した。

このように、TRXD-OMBD法はエネルギー分散型測定の利点と薄膜・表面の高感度測定法の利点を合わせ持つため、有機超薄膜に限らず様々な薄膜・表面の動的解析への適用が考えられ、多目的な評価法として今後効力を発揮することが期待される。

謝 辞

ここで引用されたTRXD-OMBD法による有機超薄膜に関する研究の一部は、科学技術庁科学技術振興調整費総合研究「超薄膜材料設計技術の開発に関する研究」により実施されたことを記して謝意を表する。

文 献

- 1) M. Seul, P. Eisenberger and H.M. McConnell: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **80**, 5795 (1983).
- 2) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, C.A. Laxhuber and H. Möhwald: Phys. Rev. Lett. **58**, 2224 (1987).
- 3) J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav and L. Leiserowitz: Phys. Rep. **246**, 251 (1994).
- 4) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1839 (1987).
- 5) K. Ishida, K. Hayashi, T. Horiuchi and K. Matsushige: J. Appl. Phys. **73**, 7338 (1993).
- 6) N. Tanigaki, K. Yase, Y. Yoshida, Y. Kyotani and A. Kaito: Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn. **38**, 269 (1995).
- 7) K. Sakurai and A. Iida: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L113 (1992).
- 8) Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **280**, 271 (1996).
- 9) Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase: Thin Solid Films **281/282**, 80 (1996).
- 10) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley: Nature **318**, 162 (1985).
- 11) K. Tanigaki, S. Kuroshima and T.W. Ebbesen: Thin Solid Films **257**, 154 (1995).
- 12) E.I. Altman and R. Colton: Surf. Sci. **295**, 13 (1993).
- 13) T. David, J. K. Gimzewski, D. Purdie, B. Reihl and R.R. Schlittler: Phys. Rev. B **50**, 5810 (1994).
- 14) A. Fartash: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **359**, 393 (1995).
- 15) T. Hashizume, Q. Xue and T. Sakurai: 第10回フラーレン総合シンポジウム予稿集, p. 49.
- 16) L.G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 17) H. Dosch: Phys. Rev. B **35**, 2137 (1987).
- 18) L.C. Feldman and J. W. Mayer: "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" (Elsevier Sci. Pub., 1986); "表面と薄膜分析技術の基礎", 栗山, 山本訳 (海文堂, 1989) p.141.
- 19) S. Hasegawa, H. Daimon and S. Ino: Surf. Sci. **186**, 138 (1987).