

新規エネルギー分散型 X 線回折法を用いたエピタキシャル有機薄膜の 3 次元逆格子空間構造解析

石田謙司・堀内俊寿・松重和美

京都大学工学研究科電子物性工学専攻 ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

(1997 年 5 月 13 日受付; 1997 年 6 月 30 日掲載決定)

3 D-structural Analysis of Epitaxially-grown Organic Thin Films by a Newly Developed Energy Dispersive X-ray Diffraction System

Kenji ISHIDA, Toshihisa HORIUCHI and Kazumi MATSUSHIGE

Department of Electronics Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received May 13, 1997; Accepted June 30, 1997)

Characterization of surface and thin films is one of the most essential fields in the research and development of functional materials. Recently, we developed a new X-ray diffraction system, namely an energy dispersive-total reflection X-ray diffraction (ED-TXRD) for the surface and thin film studies. In order to demonstrate the capabilities of this system for the structural and orientational characterizations of thin films, organic thin films (perfluoro-n-alkane, n-alkane) vacuum-evaporated on alkali halide single crystals were evaluated by the ED-TXRD system. Moreover, the potential calculation was conducted based on van der Waals interaction between thin films and substrate, and the most energetically preferable molecular arrangement was estimated by the simulation. The epitaxial growth of the long chain molecules are especially discussed in detail through their experimental and theoretical results.

1. 緒 言

有機・無機薄膜の結晶化・配向化技術は、異方的な構造/物性をもつ機能材料の性質を効果的に発揮させる基盤技術として重要である。薄膜の結晶構造、配向性、膜厚、密度などはデバイス特性に直接結び付くことが多く、成膜条件へのフィードバックや機能性発現のメカニズム解明のためにも薄膜構造の正確な評価、解析手法が不可欠である。しかし、(超)薄膜形態つまり擬 2 次元的に成長した薄膜結晶の構造・分子配向評価はバルク試料の場合と比較して極端に難しくなり、また測定対象も金属、半導体、誘電体、有機物の薄膜、エピタキシャル薄膜、多層膜と多岐に渡るために、目的に応じた解析手法、評価装置の開発および適用が必要となる。

一般的に薄膜の結晶構造・配向評価には X 線、電子線、イオンなどをプローブとした各種回折法が用いられることが多い。中でも反射高速電子線回折 (RHEED)

法はエピタキシャル膜の成長表面観測や成長過程を *in-situ* 観測できる有力な手法であり、膜成長ダイナミクスや表面構造に関する数多くの研究成果がある。しかしながら、一方で荷電粒子をプローブとして用いるために電磁界の影響をうけるなど測定環境に制約があり、大気中での測定や強電場/磁場アシストによる膜制御、プラズマ中での成膜過程などの *in-situ* 観測は本質的に難しい。また、有機薄膜を測定対象とした場合には試料に対する照射ダメージが問題となることがあり、全ての試料に対して適用できるわけではなく、新たな超薄膜評価法の開発が望まれていた。

従来より結晶構造解析等に利用されてきた X 線回折法はこれら諸問題点を解決する 1 手法として考えられるが、電子線に比べて散乱断面積が小さく、さらに基板材と比較してきわめて僅かな厚みしかない薄膜からの信号は基板材のそれにおおい隠されてしまうため、薄膜自体の構造評価は非常に複雑、困難になる。しかし、新規に

開発したエネルギー分散型全反射X線回折 (Energy Dispersive-Total reflection X-Ray Diffraction; ED-TXRD) 法では、薄膜/基板界面でのX線の全反射現象によって基板からのノイズ (散乱X線など) を極力低減することで薄膜シグナル (回折、蛍光X線など) を相対的に高S/N比で検出できるため、薄膜や表面層を対象にした構造・配向評価が可能となる¹⁾。また、薄膜試料の面内方向を含む3次元逆格子空間内での構造評価やエピタキシャル成長膜の配向解析、X線反射率測定による薄膜表面・界面の非破壊評価などの優れた応用分野も明らかとなってきた²⁾。本稿では、ED-TXRD法の原理や装置構成に加えて、エピタキシャル成長した有機超薄膜の構造・分子配向評価への応用例について紹介する。

2. エネルギー分散型全反射X線回折装置

2.1 X線の全反射とエネルギー分散方式

X線に対する物質の屈折率は1よりも僅かに小さいためにスネルの法則から導かれる屈折・反射現象は通常の可視光とは異なる。X線の場合、屈折率(言い換えると、電子数密度)の小さい方から大きい方へ進行する際に全反射現象を生じ、有機薄膜を評価するには非常に都合がよい。つまり、通常基板として用いるSi, SiO₂, MgO, 金属, アルカリハライド等是有機物に比べて電子数密度が大きいので、真空(大気)/有機薄膜、または有機薄膜/基板の界面でX線は全反射する。全反射条件下のX線はその界面において完全に反射するだけでなく、下部層に数nm程度しみ出すエバネッセント波として振る舞い、入射角調整によってその深さを制御できる。それゆえ、前者では有機薄膜の表面近傍の構造を、後者では基板ノイズを低減した有機薄膜全体の平均構造を高S/N観測できる。もちろん、電子数密度の大小関係を満たせば無機ヘテロ多層膜の測定も可能である。

X線全反射現象を薄膜評価に適用するには「角度分散方式」でなく「エネルギー分散方式」による信号検出が必要となる。単色X線を用いる従来の角度分散型X線回折法では、試料と検出器の θ - 2θ 走査の必要性から常に全反射下で測定を行うことは不可能である。一方、白色X線を用いるエネルギー分散型X線回折法では θ - 2θ を固定した測定が可能であり、入射X線の全反射条件を保持したままで回折測定が行える。この点が角度分散方式との決定的な違いであり、ノイズに弱い薄膜の解析に有効たる由縁である。また、 θ - 2θ 走査が不必要なことを生かして超高真空、超高圧などの広い角度範囲にX線窓を設けられない試料槽に対しても、特定の回折角に小型窓を設けることで回折線の*in-situ*観測が行えるという特徴を持つ³⁾。

その際、回折X線のエネルギー E_{hkl} はブラッグの条件式 ($2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$) とエネルギーと波長の関係 ($E=h\nu$) から以下の式で表せる。

$$E_{hkl} = \frac{hcn}{2d_{hkl}\sin\theta} = \frac{6.200}{d_{hkl}\sin\theta} \quad (1-1)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 d_{hkl} は hkl 面での格子面間隔、 θ はブラッグ角、 n は反射の次数である。エネルギー分散方式では 2θ は任意の値に固定するので、回折ピークのエネルギー値から算出した面間隔より指数付けを行う。

2.2 装置構成

Fig. 1にエネルギー分散型全反射X線回折計の基本構成を示す。エネルギー分散方式ではラウエ法と同じく入射線源として白色X線を用い、反射した回折X線を任意の回折角に固定した半導体検出器 (Solid State Detector; SSD) でエネルギー分析する。本手法は原理的に薄膜のラウエ斑点をスペクトル分析しているのでカラーラウエ法とも別称される⁴⁾。

X線源には強力かつ平坦な白色部を持つ放射光を用いるのが理想であるが、一般には封入式X線管や回転対陰極の白色X線を使用する。発生源からの白色X線は制限スリットと全反射ソーラススリットを経て、基板に極低角 ($\sim 0.1^\circ$) で入射する。全反射ソーラススリットは発散角制御と同時に高エネルギーX線をカットするローパスフィルターとして機能する。ディテクターであるSSDは水平 (θ_H)-垂直 (θ_V) 走査用のゴニオメータームに保持し、空間的な位置制御を行う。その際、受光側のソーラススリットは設定した散乱面に常に垂直にな

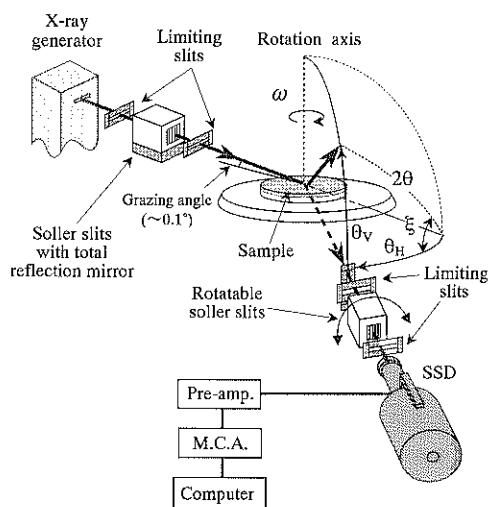


Fig. 1 Schematic diagram of an energy dispersive-total reflection X-ray diffractometer.

るよう SSD の空間走査に同期して回転 (ξ 走査) する。SSD 内に飛び込んだ回折 X 線は前置増幅・AD 変換された後に多重波高分析器でチャンネルとカウントに変換されてエネルギー分析される。エネルギー分散方式は角度分散方式と比較して分解能 $| \Delta d/d |$ が若干低いので、フィッティング等の統計処理により精度を向上させる必要がある。

2.3 回折光学系とエピタキシャル成長の評価

Fig. 2 には、エネルギー分散型全反射 X 線回折法における代表的な 3 つの回折光学系を示す。ここであげた積層方向、面内方向、3 次元逆格子空間での回折測定は互いに相補的な情報を与え、薄膜の構造・分子配向を完全に理解するには不可欠な測定である。

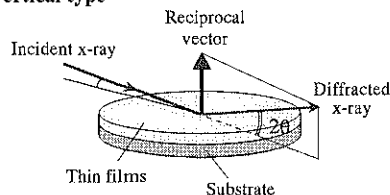
(積層タイプ)

入射 X 線と回折 X 線を含む散乱面は基板に垂直であり、従来の X 線回折装置と同様に基板に対する薄膜の積層構造を評価する。

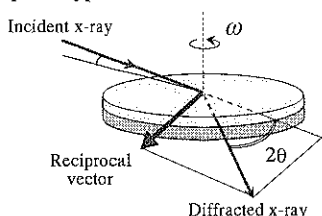
(面内タイプ)

X 線の入射角を極低角として、回折角 $2\theta_B$ を基板と平行に設定することで散乱面は基板にほぼ平行となり、

(1) Vertical type



(2) In-plane type



(3) 3D reciprocal space type

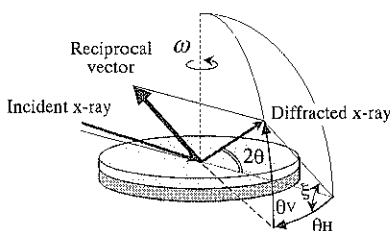


Fig. 2 The X-ray diffraction geometry with Ewald's construction in the ED-TXRD system.

薄膜の面内凝集構造を評価できる。

(3 次元逆格子空間タイプ)

積層タイプ、面内タイプを含めた総合システムで、X 線を極低角入射し、検出器を水平・垂直移動して空間的に配置することによって任意の散乱面を設定できる。つまり、薄膜構造を全逆格子空間内で測定できる。この場合、回折角 $2\theta_B$ は立体角として定義され、入射角 $\phi \sim 0^\circ$ の条件下で

$$\tan \theta_v = \cos \xi \cdot \tan 2\theta_B \quad (2-1)$$

$$\cos 2\theta_B = \cos \theta_h \cdot \cos \theta_v \quad (2-2)$$

が成立する。ここで、 ξ は散乱面方位角である。

単色 X 線を用いた薄膜、表面の構造評価法としても極低角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction; GIXD) 法が存在する^{5~7)}。その基本的な概念は同様であるが、本 ED-TXRD 法と GIXD 法との相違点としては、

(1) 面内だけでなく 3 次元的な構造評価の場合にも入射 X 線を常に全反射条件に保持して測定が行える、(2) *in-situ* 測定への拡張が容易である、などがあげられる。

薄膜のエピタキシャル成長は、基板を方位角 (ω) 回転して測定した薄膜回折強度の分布特性から解析する。つまり、 $\xi \neq 90^\circ$ なる散乱面でのロッギングカーブ測定からエピタキシーを評価することになる。薄膜が多結晶成長している場合には薄膜の回折強度は基板方位角によらず一定であるが、エピタキシャル成長している場合には基板の特定方位角に対して明確な増減を示し、その強度分布からエピタキシャル構造を解析する。

3. エピタキシャル有機薄膜の構造および配向特性

近年、有機材料は工業的にもその重要性を増しつつある。有機分子は立体構造に起因した異方的な光・電子物性を有することが多く、その機能発現、効率化には構造と配向の制御が必要とされる。そこで、本章ではエピタキシャル法による有機薄膜の配向制御と ED-TXRD による構造、配向解析について紹介する。

3.1 フッ素系鎖状分子のエピタキシャル成長

絶縁性、耐薬品性など優れた表面特性をもつポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のオリゴマー体であるパーフルオロ-*n*-アルカン ($n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$) の真空蒸着薄膜を作製し、そのエピタキシャル成長について検討した。基板には KCl(001) を用い、真空度: 10^{-7} Torr, 基板温度: -30°C の条件下で膜厚 10 nm の蒸着膜を作製した。Fig. 3 に面内タイプ TXRD で測定した X 線回折プロファイルの基板方位角依存性を示す。なお、 ω は基板方位角回転角であり、KCl 基板の 220 反射が最大強度となる角度を原点 ($\omega = 0^\circ$) とした。 $\omega = 0^\circ$ では、KCl 220 反

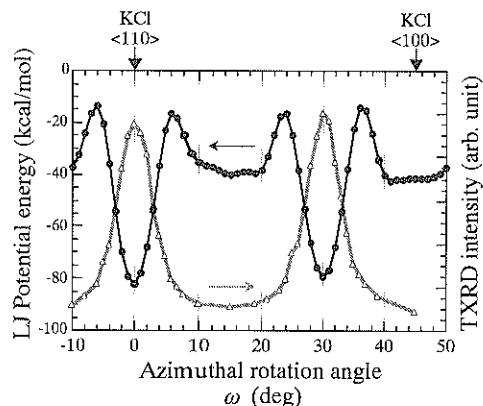


Fig. 5 Angular variation in the relative intensities of $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ 100_{max} reflection and the Lennard-Jones potential energy at different azimuthal rotation angles.

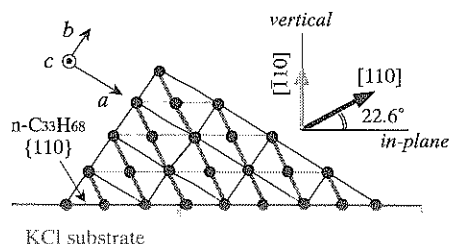


Fig. 6 The molecular orientation of the $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ thin films evaporated on $\text{KCl}(001)$ substrate. The $[1\bar{1}0]$ and $[110]$ directions are normal and tilted 22.6° to the $\text{KCl}(001)$ surface, respectively.

る。このように、垂直配向した $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ 分子では基板との相互作用が末端鎖付近に限られるにもかかわらず、結晶場の影響を受けてエピタキシャル成長している事実は、面内配向さえも制御した層状成長膜の作製を期待させるものである。

3.2 n-アルカン分子のエピタキシャル成長

鎖状分子として最も典型的な分子構造をもつ n-アルカン ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$) のエピタキシャル成長について検討した。 $\text{KCl}(001)$ 上に真空度: 10^{-7} Torr, 基板温度: 室温の条件下で膜厚 50 nm の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 薄膜を作製し、その構造・配向特性を全逆格子空間タイプ TXRD により測定した。これまでの研究によると¹⁰⁾, $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 薄膜は Fig. 6 に示すように最密原子面 $\{110\}$ で基板と接合し、その分子軸は基板に平行配向することが知られている。このモデルから考えると、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 薄膜のエピタキシャル成長を解析するには、基板平行方向から 22.6° 傾いた $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}[110]$ 逆格子ベクトルを測定する必要がある。Fig. 7 (a) には、3 次元逆格子空間タイプ TXRD で観測した

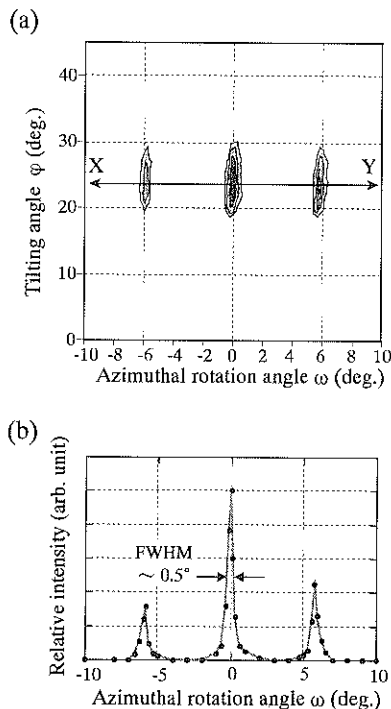


Fig. 7 (a) Contour plot of the $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 110 intensity in the $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ thin films evaporated on a $\text{KCl}(001)$. (b) Angular variation in the relative intensities of $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 110 reflection observed at different azimuthal rotation angles.

$n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 110 反射の回折強度分布マップを示す。なお、基板方位回転角 ω の原点 ($\omega = 0^\circ$) は $\text{KCl}\langle 110 \rangle$, 測定した逆格子の傾き角 ψ の原点 ($\psi = 0^\circ$) は基板水平方向と各々定義した。 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 110 反射は $\omega = 0^\circ$ および $\omega = \pm 5.8^\circ$ 近傍に強く分布しており、膜の配向成長が示唆される。Fig. 7 (b) には X-Y における相対強度分布を示すが、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 110 反射は $\omega = 0^\circ$ で最大値を示し、緩やかな減衰の後に $\omega = \pm 5.8^\circ$ でサブピークを形成している。また、その回折強度分布の半値幅は約 0.5° と小さい。これらの結果より、 $\text{KCl}(001)$ 基板上の大部分の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 分子が分子軸を $\text{KCl}\langle 110 \rangle$ に揃えてエピタキシャル成長しており、その配向分布が非常に鋭い (約 0.5°) ことがわかる。しかし、 $\omega = \pm 5.8^\circ$ におけるサブピークの存在は、その一部が分子軸を $\text{KCl}\langle 110 \rangle$ から約 5.8° 傾けていることを示している。そのエピタキシャル成長モデルを Fig. 8 に示す。これは薄膜/基板間の格子ミスフィット等により導入された薄膜結晶内の応力を解放するために生じた一種の配向緩和現象であろう。この緩和現象は成膜後の時間経過と共に起こることが *in-situ* TXRD 観測から確認されている¹¹⁾。また、この配向

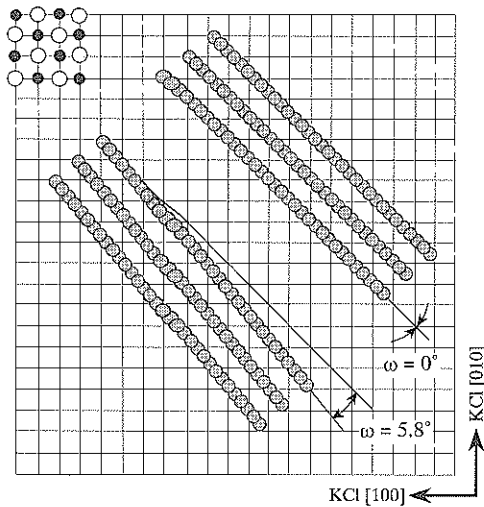


Fig. 8 Schematic drawing of the molecular arrangements of $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ molecules adsorbed on $\text{KCl}(001)$ for $\omega = 0^\circ$ and $\omega = \pm 5.8^\circ$.

緩和構造には基板依存性があり、 $\text{NaCl}(001)$ 基板の場合には $\text{NaCl}\langle 110 \rangle$ から約 3° 傾いたところで観測された。このような配向緩和現象は人為的に作製した膜構造の安定性を追求する上で克服すべき重要課題の1つであり、より正確な構造制御を必要とする量子デバイス等の開発では特に注意が必要である。

4. ま と め

本稿においては、「エネルギー分散方式」と「X線の全反射現象」を組み合わせた新規の薄膜構造、配向評価手法である ED-TXRD 法とその測定例として単結晶基板上の有機分子のエピタキシャル成長について紹介した。「エネルギー分散方式」の利用は通常の方法と比較して強度および分解能の点で一見不利であるもの

の、(1) X線全反射条件下での超高感度観測、(2) 3次元逆格子空間内での構造・配向評価、(3) 動的観測、*in-situ* 観測などの大きな特色を与えている。また、本稿では紙面の都合上割愛したが ED-TXRD 法では回折法だけでなく蛍光X線による微量組成分析¹²⁾や反射率測定による膜厚、密度、表面粗さ評価²⁾も行える。今後の構造・配向の深さ分析や2次元マッピング、*in-situ* 観測などへの応用展開も踏まえて、超薄膜および表面を対象にした総合的な評価手法として発展することが期待される。

文 献

- 1) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 1839 (1987).
- 2) T. Horiuchi, K. Ishida, K. Hayashi, K. Matsushige and A. Shibata: Advances in X-Ray Analysis **39** (1995).
- 3) K. Hayashi, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 4081 (1992).
- 4) 堀内俊寿, 松重和美: 理学電機ジャーナル **24**, 14 (1993).
- 5) W.C. Marra, P. Eisenberger and A.Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).
- 6) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber and H. Möhwald: Phys. Rev. Lett. **58**, 2224 (1987).
- 7) P. Dutta, J.B. Peng, B. Lin, J.B. Ketterson and M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich: Phys. Rev. Lett. **58**, 2228 (1987).
- 8) K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 240 (1995).
- 9) K.A. Mauritz, E. Baer and J. A. Hopfinger: J. Polym. Sci. Macromol. Rev. **13**, 1 (1978); Y. Uyeda: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 3775 (1986).
- 10) Y. Uyeda: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 3775 (1986).
- 11) K. Ishida, K. Hayashi, Y. Yoshida, T. Horiuchi and K. Matsushige: J. Appl. Phys. **73**, 7338 (1993).
- 12) Y. Yoneda and T. Horiuchi: Rev. Sci. Instrum. **42**, 1069 (1971).