

X線散乱法による有機半導体の膜成長・構造の研究

(岩手大工¹, Uni. Tübingen²)○細貝拓也^{1,2}, A. Gerlach², A. Hinderhofer², 渡辺剛¹, 吉本則之¹, F. Schreiber²

【序】

鏡面反射条件下で単色化した平行 X 線の散乱強度を測定することを X 線反射率法(XRR)と呼ぶ。XRR は基板上に堆積したターゲットの表面モルフォロジーや電子密度、周期構造に依存し、X 線回折法(XRD)と同様にその場実時間観測が行えることから膜成長ダイナミクスの研究に広く用いられてきた。一方、我々はこれまでに有機半導体薄膜の基板上第一層目からの膜成長機構、または膜構造と光物性の関係を明らかにするため、真空蒸着中に実時間で 2D-XRD の測定および XRR と光反射吸収法(DRS)の同時測定が可能な真空蒸着装置(Fig. 1)を作製し、実時間観測の研究を行ってきた[1,2]。本発表ではまずこれらの測定手法を紹介し、シリコンウエハー上のフッ素化銅フタロシアニン(F₁₆CuPc)の実験結果を中心として最近の我々の研究結果を報告する。

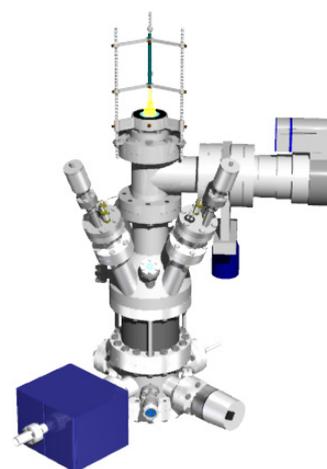


Fig. 1 Real-time XRR/DRS 測定装置のデザイン[1].

【実験】

本実験はフランスの第3世代放射光施設(European Synchrotron Radiation Facility: ESRF)のビームライン ID10B で行った。超高真空下で加熱清浄化した native SiO₂/Si ウエハー上に昇華精製法で純化した F₁₆CuPc を速度 0.1-0.2 nm/min で蒸着した。XRR および DRS の測定の詳細は文献[1]を参照頂きたい。

【結果と考察】

Fig. 2(a)に実時間 XRR の 3 次元プロット図を示す。X 線の入射角度 θ は基板法線方向の散乱ベクトル $q_{\perp}(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ で表した。蒸着時間に依存して現れた反射率の振動は入射光と 3 次元成長した薄膜(と基板)からの反射光との干渉に起因する。 $q_{\perp}=0.42 \text{ \AA}^{-1}$ の回折ピークは 1.50 nm の格子周期に対応し、これまでに報告されている F₁₆CuPc が基板法線方向に傾いた配向のものと大体一致している[3]。Fig. 2(b)にこの回折周期の半分の散乱ベクトル(anti-Bragg point)点における反射率の膜厚依存性を示す。膜厚増加に伴う強度振動の大きな減衰は表面ラフネスの増加に対応し、初め 0.7 nm で見られた dip(I)以降の振動周期は上記の傾き配向の格子定数とほぼ一致している。初めの 0.7 nm は、分子が π 共役面を基板に平行に配向し 2 分子層の厚さに良く対応し、Oteyza らが以前に指摘した吸着初期における平行配向の結果[3]を再現している。ただし、面内回折測定の結果から、この平行配向の層はアモルファス状態であることが分かった。これらの結果は後で述べる光吸収スペクトルの結果を良く説明する。

Fig. 3(a)に XRR で決定した各膜厚の DRS スペクトルを示す。図の Interface スペクトルは Fig. 2(b)の最初の 0.7 nm の膜厚、それ以降の ML は傾き配向の分子層数に対応している。Interface スペクトルは溶液中に分散させたものと大きな共通点がある一方、1 ML とそれ以降のものとで異なった構造を示している。Oteyza ら[3]による 1 ML 以降の面内パッキング構造変化(Fig.3 (b))と Kasha ら[4]による励起子理論を考慮するとこれらのスペクトル変化はよく説明できる。すなわち、初めの平行配向の 2 分子層はアモルファス状態であるため溶液中で分散した単分子の光吸収スペクトルと類似しており、傾き配向の 1 ML は分子の遷移双極子モーメントが head-to-head 配置、2 ML 以上では head-to-tail 配置に近いためにそれぞれ溶液の極大吸収エネルギーから高エネルギー側また低エネルギー側にピークが現れたと解釈できる。

以上に示したように、実時間 XRR/DRS 測定は有機薄膜の一層目からの膜構造・成長および光物性を研究するツールとして非常に有効である。筆者らは今後、これらの手法をその他の分子の系や溶液成膜に展開することを考えている。本発表では時間が許す限り、その他の我々の結果(1) 2D-XRD による有機半導体薄膜の実時間膜成長観察[2a]、(2)有機ヘテロ接合系における下地薄膜の役割 [2b]、(3)有機共蒸着膜の混晶 [2c]、について紹介するつもりである。

【参考文献】

- [1] T. Hosokai, et al., APL., **97**, 063301 (2010).
 [2] (a) 渡辺剛：リアルタイム 2D-GIXD によるオリゴチオフェン蒸着膜の形成過程の観察、第 71 回応用物理学学会学術講演会: (b) A. Hinderhofer, et al., J. Phys. Chem. C in print : (c) A. Hinderhofer, et al., J. Chem. Phys., 134, 104702 (2011).
 [3] D. G. de Oteyza, et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 15052(2006).
 [4] M. Kasha, et al., Pure Appl. Chem. 11, 371 (1965).

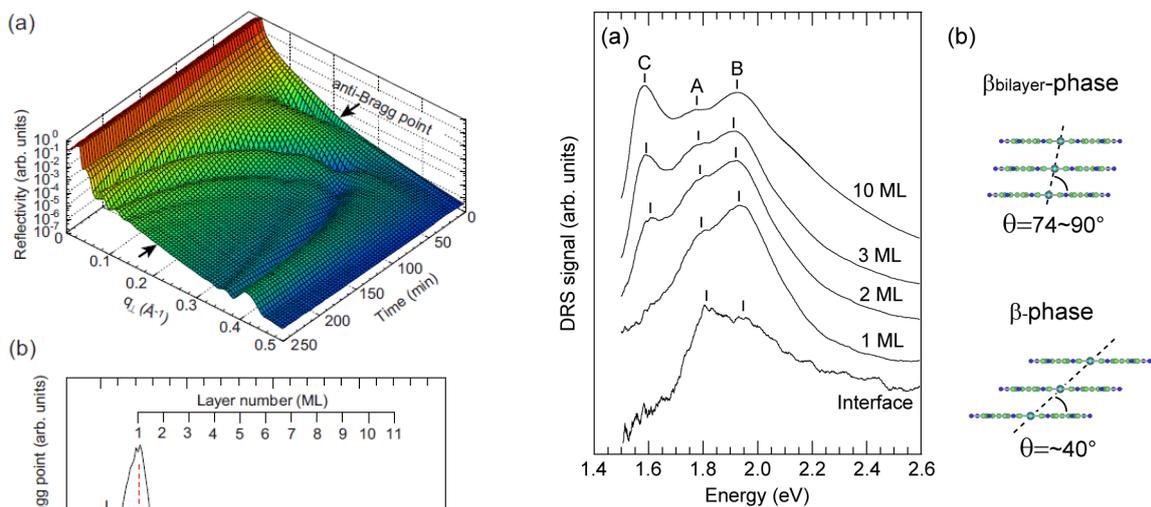


Fig. 2 F₁₆CuPc/nSiO₂の(a)実時間 XRR と (b)anti-Bragg point の強度振動パターン

Fig. 3 (a) DRS スペクトルの膜厚依存性。それぞれのスペクトルは XRR と同時に実時間で測定され、interface は Fig. 2(b)の最初の 0.7 nm の膜厚、それ以降の ML は傾き配向の分子層数を示す。(b) F₁₆CuPc(>1 ML)が取り得る二種類の面内パッキング構造 [3]。