

3 次元的に配向させた有機薄膜の X 線回折測定

稲葉 克彦

株式会社リガク X 線研究所
〒198-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12
e-mail: inaba@rigaku.co.jp

XRD Study of Organic Thin Films with 3-Dimensional Preferred Orientations

Katsuhiko INABA

X-Ray Research Laboratory, Rigaku Corp.
3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo, 198-8666, Japan

Cu-Phthalocyanine films on rubbing-treated glass substrates were analysed with Out-of-Plane and In-Plane X-Ray diffraction techniques. Three-dimensional preferred orientation of Cu-Phthalocyanine films of 10 to 100 nm in thickness was confirmed as followed; *a*-axis is parallel to surface normal direction, and *b*-axis is aligned to the rubbing direction within surface planes. Crystallite sizes of these films are constant along *b*- and *c*-axis, though crystallite size along *a*-axis is the same as film thickness.

1. はじめに

近年の薄膜材料の成膜技術開発の速度は目覚しく、結晶性の向上、複雑な多層構造化、などその技術進歩は日々向上の一途にある。

また、10 年前頃であれば、結晶性の良い薄膜 = 半導体といった図式も確かに成り立っていたと思われる。それは、結晶構造の類似性に起因するエピタキシャル成長を実現することがポイントであった。しかし、最近においては、Si や GaAs を代表とする半導体を中心ではあるものの、それらを含めた多様な基板の上に複雑で多機能なデバイスを作成するべく、様々な物性の薄膜が形成されるようになってきている。こうした薄膜材料の評価にはデバイスと直接関連する電気的・磁気的な物性評価の他に、結晶性や生成相の評価には X 線回折法が、多層膜の膜構造の評価には X 線反射率法が良く用いられている。

一方で、次世代の薄膜材料の中で注目される系のひとつに有機薄膜がある⁽¹⁾。この材料分野においては、作成方法の手軽さや原料コストの安さといった魅力や、その物性の多様性といったデバイス面での期待の他に、無機材料と有機材料という全く異種の材料系の接合という材料科学的な興味もつきない。

今回対象として評価を行ったのは、銅フタロシアニン (Copper-Phthalocyanine, 以下 CuPc と略す) 薄膜である。金属フタロシアニンは金属イオン (本材料系では銅の 2 価イオン) を中心に据えた π 共役系の平面分子構造を基本単位とした低分子系の有機物質である。

Fig. 1 にその分子構造を示す。化学的安定性が高いことや、比較的合成が容易であることから、古くから青色の色素材料として用いられてきた。近年では光導電性、Electro-luminescence に着目した応用展開が精力的に研究されている。電気伝導性を考えた時、 π 軌道を通しての電子の流れが有効であると考えられるため、平面状の分子同士の積層距離、および方向が重要となってくる。個々の平面分子が積層することでカラムが形成され、そのカラムの凝集様式により、いろいろな結晶構造の報告がある。今回は、 α 相を対象として膜作成を行った。 α 相の結晶構造は単斜晶系、空間群 $C2/c$ に属し、格子定数は、 $a=25.92 \text{ \AA}$, $b=3.790 \text{ \AA}$, $c=23.92 \text{ \AA}$, $\beta=90.4^\circ$ である⁽²⁾。Fig. 2 に、結晶構造模式図を示す。分子カラムは *b* 軸と平行であり、個々の分子の平面法線はそのカラム (*b* 軸) から 25.3° だけ *c* 軸

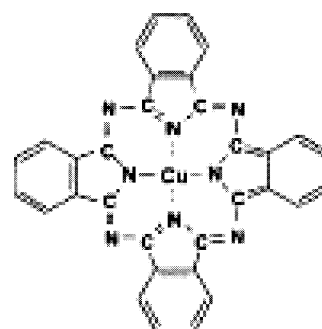


Fig. 1. Atomic configuration of a Cu Phthalocyanine molecule.

方向に傾いている． $\beta=90.4^\circ$ とほぼ 90° に近いことから，以下，擬似的に斜方晶として扱うこととする．

本報告においては，表面に細工を施したガラス基板の上に成膜し，3 次元的な配向性を制御することができた CuPc 薄膜の X 線回折法による配向性や結晶性評価の結果を報告するものである^{(3),(4)}．

2. 実験

2.1. 成膜実験

原料試料は，市販の粉末試料（Aldrich，純度 97%）を Ar ガスをキャリアガスとする昇華装置により精製し，回収した針状結晶を成膜原料とした．

基板は市販のスライドガラスを界面活性剤アルカリ性水溶液に浸し超音波洗浄後，蒸留水ですすぎ，高純度窒素とヘアドライヤーによりクリーンルーム内で乾燥させた．

CuPc 膜の 3 次元的な配向を実現するために，基板表面にラビング (rubbing) 処理を施した．この手法は，液晶配向膜の作成の際に良く用いられる手法で，綿布を巻きつけたローラーの下を基板が一方方向に通過させて基板表面を擦るものである．また，ローラー高さを調整することにより，ローラーの押し込み量を調整す

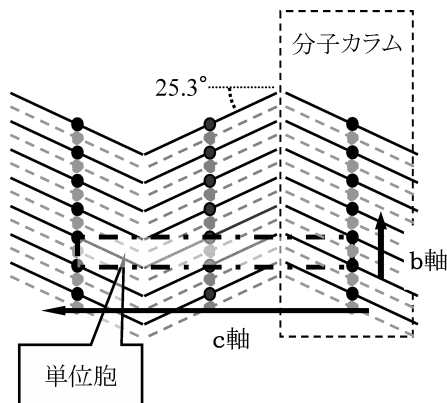


Fig. 2. Crystal structure of α -Cu Phthalocyanine.

(100) に投影したもの．平面状の分子面を横から見ており，線で模式的に表した．分子中央の丸は Cu イオン．灰色破線で示した分子は， a 軸方向の高さが $1/2a$ だけずれていることを意味する．1 点鎖線で囲った領域が単位胞．

ることができる．本研究では清浄ガラス基板を強くラビングすることで CuPc が配向することを利用している．Fig. 3 にラビング処理装置の概要を示す．尚，ラビング処理は全て，長方形（約 $15\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ ）のガラス基板表面の長手方向に統一した．

このようにして得られたラビング処理ガラス基板の上に CuPc 膜を真空蒸着により作成した．成膜条件は，基板温度 160°C ，真空ベース圧 $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ ，蒸着速度は $0.5 \sim 0.75\text{ \AA/s}$ で行った．成膜膜厚は，10 nm, 20 nm, 50 nm, 100 nm の 4 種類を準備した．尚，膜厚計測に関しては，レファレンス試料を成膜し，触針式膜厚計により水晶振動子膜厚計の校正を事前に行った．

2.2. X 線による評価

X 線による評価は主として理学電機製薄膜多目的 X 線評価装置 ATX-G を用い，比較実験として．ビルドアップ型多機能 X 線回折装置 Ultima-III（In-Plane 測定アタッチメント付き）を用いての測定も行った．特に注記しない限り，データは ATX-G によるものである．両装置とも，試料表面法線方向（Out-of-Plane 方向）の回折信号を測定する $2\theta/\theta$ 測定と表面面内の回折信号を測定する In-Plane 回折測定が可能である⁽⁵⁾．ATX-G の X 線源は銅製回転対陰極（出力 $50\text{ kV} - 300\text{ mA}$ ）であり，後段に放物面人工多層膜ミラーが搭載されている．放物面人工多層膜ミラーの導入目的は，単色化と，試料表面法線方向の角度発散（ $\sim 0.04^\circ$ ）の抑制である⁽⁶⁾．入射光学素子としては，Out-of-Plane 回折測定の際には Ge(111) チャンネルカットモノクロ結晶を導入し分解能を上げ，In-Plane 回折測定の際にはチャンネルカットモノクロ結晶と交換でソーラスリットを導入した．ソーラスリットは，試料表面面内方向の角度発散（ 0.48° ）の抑制が目的である．どちらの測定の場合にも，試料前のビーム整形スリットは，幅 0.1 mm ，高さ 10 mm のものを用いた．受光光学素子としては，Out-of-Plane 回折測定の際には一枚の幅制限スリット（幅 0.2 mm ）だけであるが，In-Plane 回折測定の際にはソーラスリット（発散角度 0.41° ）を用いた．Fig. 4 に装置模式図を示す．

ここで，読者にはあまり聞き馴染みのないと思われる In-Plane 回折について簡単に述べる．この手法は，

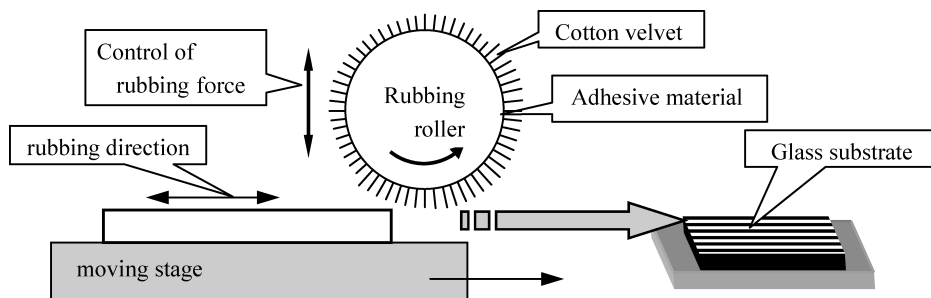


Fig. 3. A schematic illustration of rubbing apparatus.

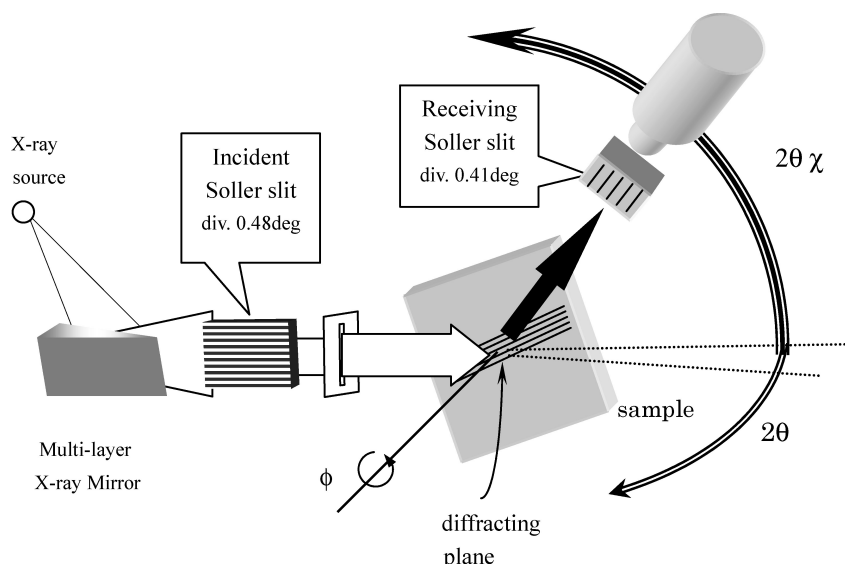


Fig. 4. A schematic view of the goniometer setup for “In- Plane” XRD analyses.

物質表面に極低角度で入射された X 線が全反射現象や屈折の効果により試料表層部のみを X 線が伝播する現象を活用するものであり、表面に直交する格子面からの回折信号を測定するものである。それゆえ、表面 (X 線) 回折, X 線エバネッセント回折法⁽⁷⁾ などとも呼ばれることがある。表面に照射されるべき X 線の入射角度は、測定に使用する X 線の波長と、表面を構成する原子の組合せによって異なるが、Cu の $K\alpha$ 線を入射光とした場合、一般的な有機物で $0.15\sim 0.20^\circ$ 、Si や硝子は 0.23° 、Fe, Co, Ni などの遷移金属では 0.40° 、重元素の Au で 0.55° 程度である。

この測定手法の特徴を以下に列記する。

表面に直交する格子面からの回折信号を取得できること。

表面近傍に入射 X 線を局在化させるので、極薄膜表面からの微弱な信号を観察できること。

基板からの信号をさけることができること。

入射角度の調整により、非破壊で深さ (厚さ) 方向の変化が観測可能であること。

特に は、非破壊評価法である X 線回折測定ならではの特徴であるが、それには、試料表面法線方向の入射 X 線の発散角が抑制された平行性の高い試料回転軸と X 線入射角調整軸が直交独立であることが重要である。

しかし、表面に敏感なこの手法の特徴を活かすには、試料の面内回転の際に表面入射角度が変わってしまっは意味が無い。今回測定に用いた ATX-G 及び Ultima-III においては、その点に、特に留意された装置構成となっている。それと同時に、試料表面法線が試料面内回転軸である ϕ 軸と精度良く一致していなくてはならない。今回の測定では、本装置の制御ソフトウェアに搭載されている、自動アライメント機能を用いて

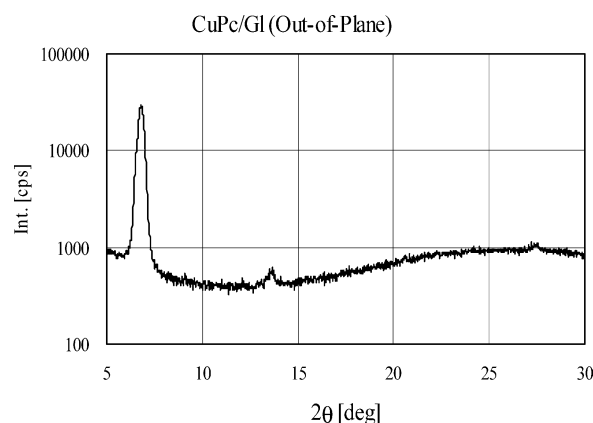


Fig. 5-1. A typical “Out-of Plane” XRD profile for CuPc on a rubbed glass substrate.

入射光学系は、多層膜ミラーのみ。

表面軸立てを行った。

最近、この手法に関するレビューがまとめられているので過去の研究事例と共にご覧いただきたい⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

3. 測定結果および考察

3.1. Out-of-Plane 回折測定結果

まず試料表面に平行な格子面の情報を Out-of-Plane 回折測定から評価した。Fig. 5-1 に得られた典型的な回折プロファイルを示し、Fig. 5-2 に膜厚の異なる試料 4 点の回折プロファイルの $2\theta=6.8^\circ$ 近傍の拡大図を示す。

Fig. 5-1 では、 α -CuPc の $(h\ 0\ 0)$ 反射の他に下地であるガラス基板からのハロー信号が顕著に現れており、入射された X 線の多くは CuPc 薄膜を通過し、基板に到達していることが判る。またの $(h\ 0\ 0)$ 反射以外の α -CuPc の回折信号や、CuPc の多形のピークも観測されておらず、 a 軸配向した α -CuPc 単相の薄膜作成がで

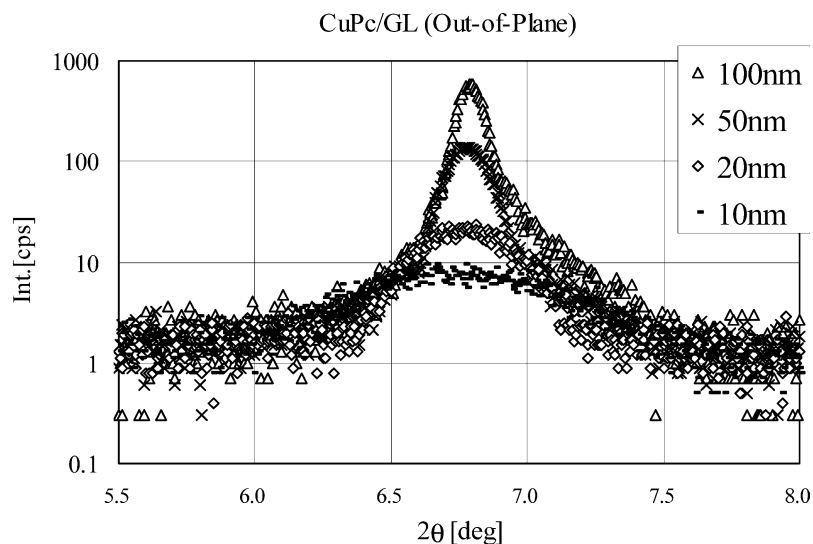


Fig. 5-2. A close-up view of “Out-of Plane” XRD profiles around $2\theta=6.8$ deg.
縦軸は対数表示強度 (cps) . 入射光学系は、多層膜ミラー + Ge チャンネルカットモノクロ結晶 .

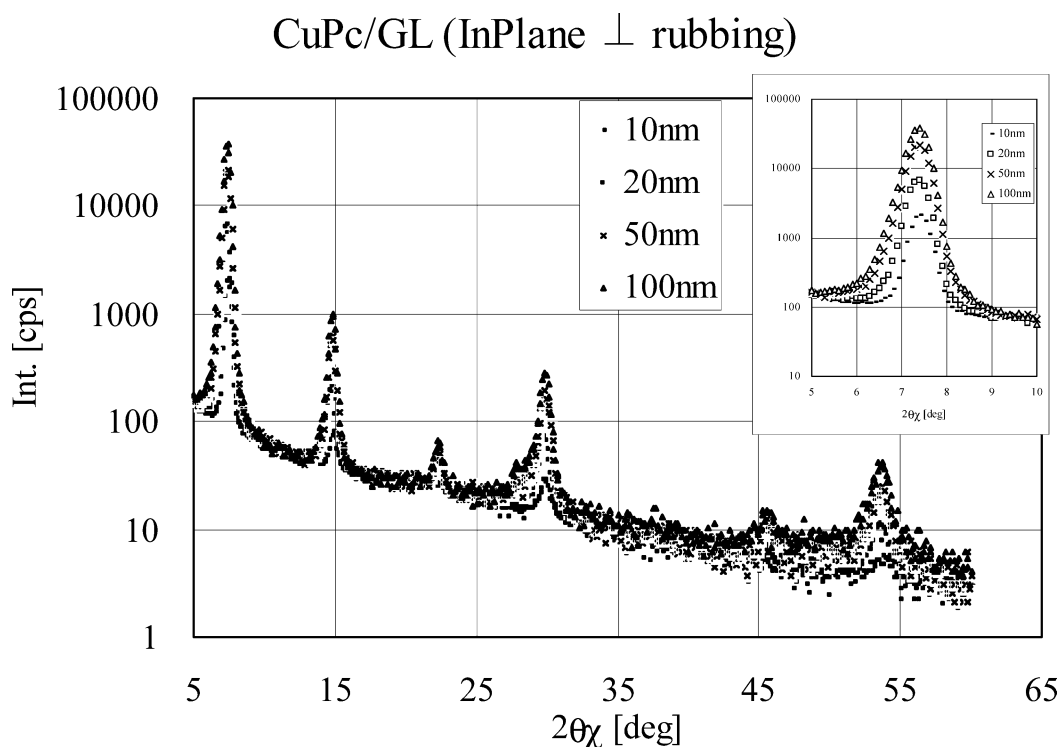


Fig. 6-1. “In-Plane” X-Ray Diffraction profiles around $2\theta=6.8$ deg.
横軸は検出器位置 ($2\theta_\chi$) . 縦軸は対数表示強度 (cps) . X 線の表面入射角度は 0.2° . 右上の挿入図は、 $2\theta_\chi=7^\circ$ 付近の拡大図.

きたことが判る .

Fig. 5-2 は α -CuPc の (200) 反射近傍に相当する . 異なる膜厚に対するピーク位置と半値幅 (FWHM) の値を Table 1 に示す . 膜厚の増加とともにピーク幅は狭くなっている . この半値幅から Scherrer 法により結晶子サイズを見積もるとほぼ膜厚値と一致しており、今回作成された CuPc 膜は、基板界面から膜表面まで連続した結晶格子から形成されていることが判る . また、

Table 1. A list of peak positions and FWHM values of α -CuPc (200) peaks.

膜厚 (nm)	ピーク位置 (2θ : $^\circ$)	ピーク半値幅 (FWHM: $^\circ$)
10	6.73	0.77
20	6.77	0.40
50	6.78	0.17
100	6.79	0.11

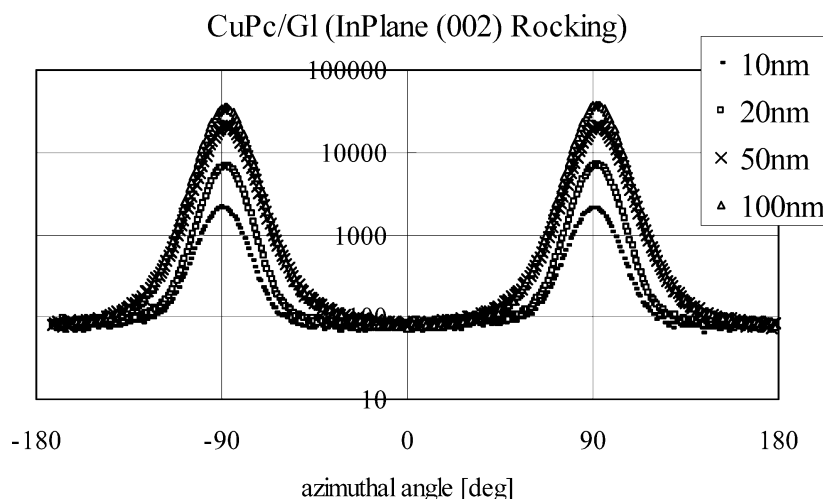


Fig. 6-2. “In-Plane” Rocking scan profiles for α -CuPc (002), @ $2\theta\chi=7.3$ deg.
横軸は面内方位角度で、 0° がラビング方向に対応．縦軸は対数表示強度 (cps)．X 線の表面入射角度は 0.2° ．

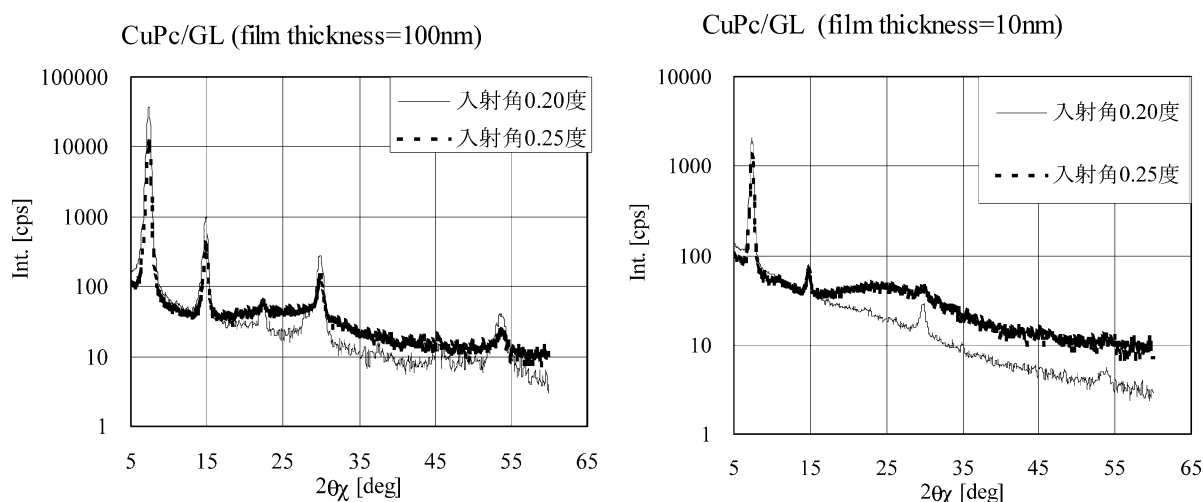


Fig. 6-3a,b. “In-Plane” XRD profiles for 100 nm- and 10 nm-thick α -CuPc films with different incident angles of X-Ray.
横軸は検出器位置 ($2\theta\chi$)．縦軸は対数表示強度 (cps)．回折ベクトルの方向はラビング方位に垂直．細実線が入射角度 0.20° の場合で、太破線が入射角度 0.25° の場合．左図の Fig. 6-3a は膜厚 100 nm の試料、右図の Fig. 6-3b は膜厚 10 nm の試料の場合．

薄い 10 nm 厚の試料においては他の膜厚の試料の場合より僅かに格子定数大きい．厚さ 20~100 nm の試料の格子定数がほぼ文献値と一致することから、成長初期ないしは、極薄膜の場合には、 a 軸方向の積層に関しやや膨張した格子を形成している可能性がある．もしこれが応力緩和によるものであるとすると、臨界膜厚は 10~20 nm の間となり、CuPc の分子サイズから考えてもかなり大きい値と言える．

3.2. In-Plane 回折測定結果（ラビングに平行な格子面の観察）

次に、表面に直交する格子面の観察結果を示す．In-Plane 回折測定においては、X 線の入射角度は ω 軸、試料面内回転は ϕ 軸、検出器位置は $2\theta\chi$ 軸により操作される．前段にて述べた様に、成膜される CuPc の

成長テンプレートとなるガラス基板表面には一方向にラビング処理が施されており表面面内の配向異方性が期待されるため、ラビングに直交方向、及び平行方向のそれぞれの回折測定から行った．

尚、常に一定方向の回折信号を取得するためには、試料回転と検出器移動は 1:2 の移動速度でカップリングさせて動かさなければならず、その回折ベクトル方向を所定の方位に一致させておかなければならない．そのため、試料設置は、 $\phi=0^\circ$ の時にラビング方向が X 線入射方向と直交するように配置し、個々の測定開始時にカップリング原点 ($2\theta\chi, \phi$ それぞれ開始位置) に移動した後にスキャンを開始した．ATX-G 制御ソフトウェアでは、各測定開始位置を入力できるようになっており、PC 制御にて設定・駆動できる．

Fig. 6-1 に、回折ベクトルがラビング方向に直交 (= 測定格子面はラビング方向に平行) である試料方位の In-Plane 回折プロファイルを示す。

Fig. 6-1 に見られるピークは、 α -CuPc の (001) 反射系列だけであり、 α -CuPc は表面面内においても、c 軸がラビング方向に直交した配向性を有していることが判る。再び、ピーク半値幅から、Scherrer 法により結晶子サイズを見積もると、膜厚に依存せずほぼ一様に

20 nm 程度であった。

次に、検出器位置を α -CuPc の (002) 反射 ($2\theta\chi = 7.3^\circ$) に固定し、試料のみを表面面内回転させて強度分布測定を行った。この測定は、In-Plane ロッキングスキャン (azimuth scan と呼ばれる) と呼ばれ、表面面内での結晶方位分布を評価するものである (脚注を参照のこと)。Fig. 6-2 に各試料のデータを示す。全ての試料において、2 回対称の分布であり、その極大は

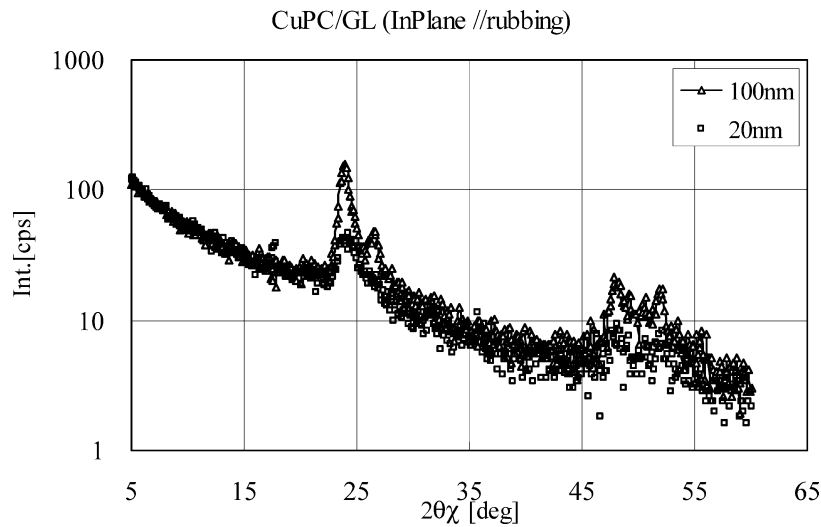


Fig. 7-1. “In-Plane” XRD profiles for 100 nm-thick α -CuPc.

横軸は検出器位置 ($2\theta\chi$)、縦軸は対数表示強度 (cps)。回折ベクトルの方向はラビング方位に平行。X 線の入射角は 0.20° 。

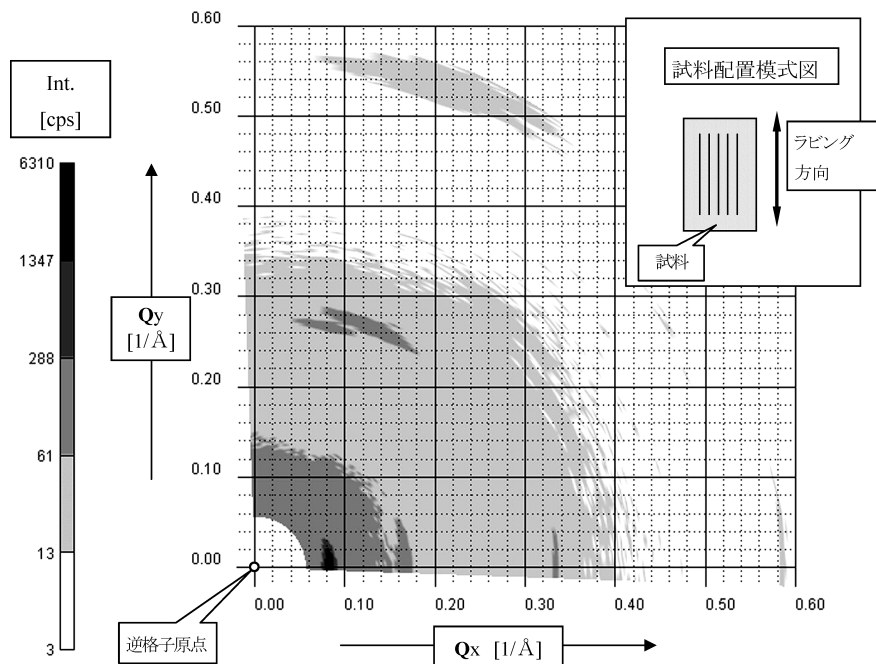


Fig. 7-2. “In-Plane” Reciprocal Space mapping for 20 nm-thick α -CuPc.

横軸はラビングに直交する方位、縦軸はラビングに平行な方位。両軸とも、 $1/d (= 2 \sin(2\theta\chi/2)/\lambda)$ で規格化されている。単位は $[1/\text{\AA}]$ 。強度は図左にある凡例の色別に対数表示 (cps) されている。X 線の入射角は 0.20° 。右上の挿入図は、試料表面面内でのラビング方位との方位関係の模式図。

面内方位が $\pm 90^\circ$ （ラビング方向と直交する方向）であることが判る．また面内方位が 0° ，または 180° の方向の強度はほぼバックグラウンドレベルに等しく，面内は c 軸がラビング方向に直交した成分のみからなると言える．また，Fig. 6-2 の半値幅は膜厚によらず約 17° と一定であり，膜厚変化に対し，面内配向の程度に変化は起こっていないと言える¹．

次に，In-Plane 回折に特徴的であると紹介した，入射 X 線の表面入射角依存性について調べた．Fig. 6-3a, b は膜厚 100 nm, 10 nm の試料のラビング方向に垂直な方向の In-Plane 回折に関し，入射角度を 0.20° の場合と 0.25° の場合で測定したものである．これらのプロファイルでは α -CuPc の (001) 反射に関しては，光学系に用いたソーラスリットの分解能の範囲で，ピークシフトや半値幅の変化が観察されず， α -CuPc については厚さ（深さ）方向に関してほぼ一様であると予想される．しかし，入射角 0.25° のプロファイルにおいては，ガラス基板からのハロー信号がはっきりと観測されるのに対し，膜厚 100 nm, 10 nm の両試料において，入射角度 0.20° のプロファイルにはハローが観測されないことにご留意願いたい．

この違いを生じた背景を考えてみる．入射角 0.20° の条件は，CuPc 膜については全反射臨界角を僅かに超えている（計算上，CuK α の特性 X 線に対する CuPc の全反射臨界角は 0.18° ）ため，入射された X 線は CuPc 薄膜内部で屈折しほぼ表面近傍を進むこととなる．しかし，基板であるガラスについての全反射臨界角は 0.23° であるため，ガラス基板まで到達した僅かな X 線も全反射現象によりガラス基板内部には入り込めない．一方，入射角 0.25° の場合にはガラス基板まで到達する X 線の量も増え，かつガラスの全反射臨界角よりも大きな角度で入射されているために，ガラス基板内部まで侵入し，ハロー信号を生じてしまっていると考えられる．

3.3. In-Plane 回折測定結果（ラビングに直交する格子面の観察）

3.1，及び 3.2 の観察結果から，CuPc 膜は 3 次元的に配向し，ラビング方向に b 軸が揃っていることが予想される．Fig. 7-1 に，膜厚 100 nm と 20 nm の試料の，ラビング方向に直交する格子面の In-Plane 回折プロファイルを示す．

¹ 面内方位を azimuth 方位と呼び代えているのは，面内回転角 ϕ と azimuth 方位角 β とが一致しないため混乱をさけるためである．3.2 章の冒頭にコメントしたように，特定方位の回折信号を測定するためには，試料回転が検出器回転の半分だけ移動していかなくてはならない．つまり， $\beta = \phi - 2\theta\chi/2$ の関係で結ばれている．よって，本試料のように面内配向性を議論する場合や，エピタキシャル成長した薄膜を測定する場合には注意を要する．無論，面内無配向である場合には問題にならず，試料表面積の効果を無視すれば，どこで $2\theta\chi$ と ϕ をカップリングしてもよく，測定は $2\theta\chi$ 単独スキャンでも良い．

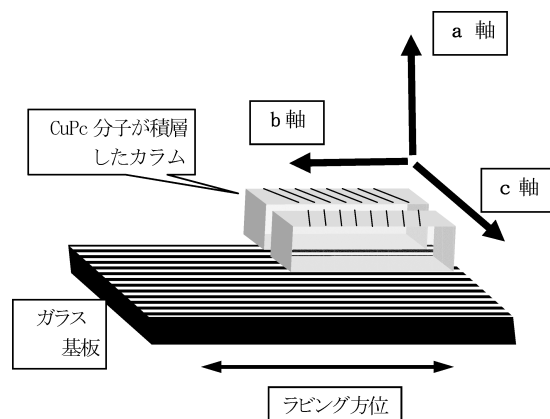


Fig. 8. Crystallographic orientation of α -CuPc film on rubbed glass substrate.

Fig. 7-1 のプロファイル中には， α -CuPc の (0 k 0) の他に，(0 k l) 系列の反射も観測されている．これは，Fig. 6-2 の面内分布評価結果からも推測できるように，異なる方位の反射のピーク裾野を拾っているためであると予想される．それを確かめる目的で，In-Plane 逆格子マップ測定を行った．In-Plane 逆格子マップ測定とは，面内方位を少しずつ代えて $2\theta\chi/\phi$ のカップリング測定を行い，それらをつなぎ合わせて面内方位と観測される指数の格子定数の，表面面内の 2 次元的な関係を見るものである．

その結果を Fig. 7-2 に示す．図の左下の原点から放射状に横切って得られるプロファイルが $2\theta\chi/\phi$ のカップリングスキャンであり，図の鉛直方向がラビング方向に平行方向に，水平方向がラビングに垂直方向に一致する．また，原点から一定距離離れた位置の扇型の弧に沿って得られるプロファイルが Fig. 6-2 に示した，検出器を固定して面内分布を測定する In-Plane ロッキングスキャンプロファイルに相当する．この図からも明らかな様に各反射は緩やかな面内分布を持っており，Fig. 7-1 で観測された (0 k l) 反射は，面内方位の異なる反射の裾野を観測したものであることが確認できた．

4. 考察に代えて

4.1. ラビング処理と配向の起源について

今回評価した，ラビング処理ガラス基板上的 α -CuPc 膜の結晶学的な方位模式図に Fig. 8 に示した．分子面は基板表面に直交し，かつ分子の積層したカラムがラビング方向の揃っていることが判る．

ラビング処理によってガラス基板表面にグルーブ傷（擦痕）の様な組織が形成されるとは考え難い．まだ詳細についてははっきりとしないが，現状の予想は，ラビング処理時にラビング布に含まれる補強剤（ポリ酢酸ビニル）がガラス基板上に転写され，ラビング方向に面内配向してテンプレートとなっていることを考えている．今後は，この点について検討を進めて行く考

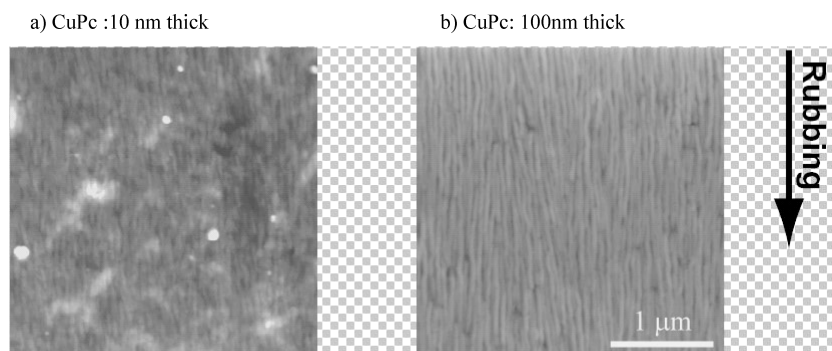


Fig. 9-a, b. AFM observations of CuPc films
a) CuPc 膜厚 10 nm, b) CuPc 膜厚 10 nm

えである。

今回の CuPc 膜の様に、基板と膜の間に格子定数の整合関係が無く 3 次元的な配向組織をもって成長する様式は、擬エピタキシー (quasi-epitaxy: QE) と呼ばれ、格子整合に由来するエピタキシーとは区別して分類されている⁽¹²⁾。

4.2. 原子間力顕微鏡観察結果との比較

薄膜表面の形状 (morphology) 観察を高い空間分解能で行える手法として、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy, 以下、AFM と略す) による観察が薄膜評価の中で頻繁に見られる。本試料についても AFM 観察を行い X 線回折測定結果との比較を行った。装置は東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻所有のセイコー電子工業社製 SPA-300/SPI3700 を用い、操作は同専攻の大藤氏に行っていた。

AFM 観察結果では、ラビング方向に伸長した細長い縞状の組織が観察され、その長さは試料膜厚が厚いほど長く 100 nm 以上あった。一方、ラビングに垂直方向の縞幅の変化ははっきりと確認できず、ほぼ一様であった。(Fig. 9-a, b.)⁽⁴⁾

In-Plane 回折測定の結果からは、Fig. 6-1, Fig. 7-1 で示した様に膜厚の変化に対してラビングに垂直/平行のどちらについてもその結晶子サイズの変化は見られず、その値も 20 nm (ラビングに垂直方向) と小さい。この両観察結果の差異が生まれた理由としては、X 線回折が格子面の連続性を観測しているのに対し、AFM 観察では試料表面外形の凹凸を感度よく観察している。よって、AFM 観察で見られた縞状の組織は、結晶子サイズ 20 nm 程度の微結晶の集合体が、*b* 軸方向 (= ラビング処理方向) に長く連なったものと考えられる。この様に、X 線回折 (特に In-Plane 回折) と AFM からは相補的な情報を得ることができる。

4.3. X 線回折法と電子線回折法の比較について

次に、結晶構造に関する情報を取得する代表的な評価手法として、X 線回折と電子線回折を簡単に比較しておきたい。

物質中の電子との相互作用の強い電子線回折は、真空下という作業環境の制約や被検試料の準備に手間がかかる場合があるといった問題があるものの、極表面からの微弱な回折信号を取得できること、電磁レンズによる集光が可能であるために照射域を小さくでき、かつそれでも観測に足る十分な信号強度が得られること、などから薄膜極表面の観察において活躍している。しかし、電子との相互作用が強いことはすなわち電子線照射による損傷 (化学結合の変化や揮発性元素の離脱など) や、温度上昇が深刻となる場合がある。準安定構造相の観察や結合性の弱い物質系 (例えば、ハロゲン化合物や有機材料一般) においては特に注意が必要である。

一方で大気中やガス雰囲気制御下でも測定可能な X 線回折は、X 線と物質中電子との相互作用は電子線に比べて弱い。また、集光も容易ではないために局所情報の取得はあまり得意ではなく、むしろ平均構造の情報を提供される。しかし、本報告で紹介した In-Plane 回折を用いれば、構成元素が軽く電子密度の小さな有機材料の極薄膜 (本報告では膜厚 10 nm) であっても回折信号が観測できる。LB 法により作成された、有機単分子膜 (厚さ 2 nm 弱) の実験室レベルでの X 線回折測定報告の事例もある⁽¹¹⁾。また、本試料系において、X 線照射による試料損傷の兆候も全く見られていない。

さらに、物質中に埋もれた界面や、試料内部の情報を取得しようとした場合、電子線回折では試料切断などの処理を施さなくてはならないが、物質中電子との相互作用の弱い X 線をプローブとした In-Plane 回折であれば、入射角制御により非破壊で物質内部の情報を取り出し、深さ方向の変化を観察することも可能である。

Table 2 に両手法の特徴をまとめた。

4.4. Ultima-III による測定結果

本報告の最後に、試料水平配置のために試料保持の扱いが簡単である、In-Plane アタッチメントを搭載し

In-Plane XRD with Ultima- III

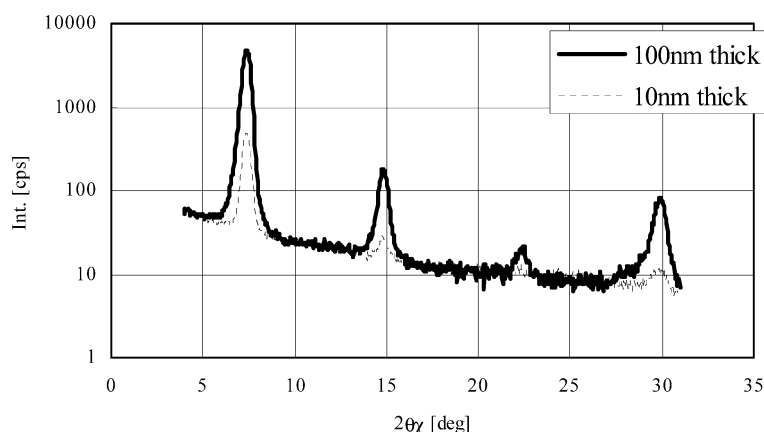


Fig. 10. “In-Plane” XRD profiles for 100 nm- and 10 nm-thick CuPc films using Ultima-III. 横軸は検出器位置 (2θ) . 縦軸は対数表示強度 (cps) . X 線の表面入射角度 0.20° .

Table 2. Comparison with X-Ray Diffraction technique and Electron-beam diffraction technique.

特 徴 \ 手 法	X 線回折	電子線回折
物質（電子）との相互作用	弱 い	強 い
照射による物質の損傷効果	小さい	大きい
局所情報の取得	比較的苦手 (広い面積の平均情報)	比較的容易 (局所や極表面の評価に有利)

た封入管銅製 X 線源 Ultima-III を用いて ATX-G の測定結果との比較実験を行った . X 線源の出力 (40 kV–30 mA) は回転対陰極を用いた ATX-G の場合に比べて一桁弱い が、線源 – 試料 – 検出器までの距離が短く空気散乱による強度減衰が抑えられていることや、受光光学系に改良が加えられているので、強度利得が期待される . Fig. 10 に膜厚 10 nm と 100 nm の CuPc 膜について、回折ベクトルがラビング方向に直交する方位のプロファイルを示す .

入射、および受光光学系の分解能（人工多層膜ミラーとソーラスリットの発散角度）は ATX-G とほぼ同じである .

5. まとめ

ラビング処理されたガラス基板上に成膜された膜厚 10–100 nm の CuPc 有機薄膜の 3 次元的な配向に関して、Out-of-Plane、In-Plane X 線回折法を用いて評価を行った .

CuPc 膜は表面法線方向に a 軸が、またラビング方向に垂直に c 軸が一致していた . c 軸の面内分布は膜

厚保によらず半値幅が約 17° であった . 積層方向の a 軸方向の結晶子サイズはほぼ膜厚と一致しており、この方向に関して格子面連続した膜であることが判った . 表面面内の c 軸方向に関しては膜厚によらず結晶子サイズはほぼ 20 nm と一定であった . このことから結晶成長は a 軸方向（積層方向）に卓越していることが判った .

謝辞

本報告は東京工業大学大学院理工学系研究科有機・高分子物質専攻竹添・石川研究室殿との共同研究として学会発表・論文発表された結果の一部をまとめさせていただいたものです . 試料作成から各種評価測定を行っていただき、ならびにご指導・ご鞭撻をいただいた、同研究室の高西先生、大藤様に心より感謝致します . また、常日頃より議論を交わし暖かい励ましと協力をいただいております、理学電機株式会社の X 線研究所の全メンバー、応用技術センターの方々、そして全社の皆様に御礼を申し上げます .

参考文献

- (1) 例えば, C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: Adv. Mater., **14** (2002), 99; S. R. Forrest: Chem. Rev., **97** (1997), 1793.
- (2) M. Ashida, N. Uyeda, and E. Suito : Bull. Chem. Soc. Jpn., **39** (1966), 2616.
- (3) M. Ofuji, K. Inaba, K. Omote, H. Hoshi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezo: Jpn. Jour. Appl. Phys., **41** (2002), 5467.
- (4) M. Ofuji, K. Inaba, K. Omote, H. Hoshi, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezo: Jpn. Jour. Appl. Phys., **42** (2003), 7520.
- (5) K. Omote and J. Harada: Adv. X-Ray Res., K. Omote, and J. Harada: Advances in X-ray Analysis, **43** (2000), 192.
- (6) 表 和彦, 藤縄 剛: X 線分析の進歩, 30

- (1999), 165 ; 原田仁平：日本結晶学会誌，45 (2003) 306.
- (7) 木村正雄：理学電機ジャーナル，29 (1998), 17.
- (8) 桜井健次，L. Ortega: ぶんせき，(1998), 164.
- (9) 表 和彦，稲葉克彦：ぶんせき，11 (2002), 623.
- (10) 表 和彦：ぶんせき，1 (2004), 33.
- (11) 表 和彦；応用物理，69 (2000), 1441.
- (12) S. R. Forrest: Chem. Rev., 97 (1997), 1793.



稲葉 克彦 (いなば かつひこ)
(株)リガク X線研究所
専門分野「材料科学」