

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月28日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20246139

研究課題名（和文）ナノ配向マッピング手法の開拓

研究課題名（英文）Development of the method for the orientation mapping in nano-meter scale

研究代表者

関口 哲弘（SEKIGUCHI TETSUHIRO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：20373235

研究成果の概要（和文）：

種々の直線偏光角度をもつ X 線放射光照射下において有機半導体薄膜の光電子顕微鏡 (PEEM) 観測と微小領域における X 線吸収スペクトルを測定することのできる回転型 PEEM 超高真空装置、及び直線偏光化素子を合わせもった真空紫外光源を設計・製作した。種々の化学構造をもつシリコンフタロシアニン有機半導体分子薄膜を真空蒸着法及び溶液法により様々な基板上に作成し、角度分解 X 線吸収スペクトル測定及び PEEM 観察を行った。分子配向に対する基板依存性、膜厚依存、加熱による拡散効果を見出した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed the instrument which allows to measure angle-resolved X-ray absorption spectra of organic-semiconductor thin films in nano-meter scales by means of a combination of a rotatable Photo-Electron Emission Microscope (PEEM) and linearly polarized X-ray synchrotron radiation as an excitation source, working under ultra vacuum condition. Also development is the vacuum ultra violet light source with linear polarizer.

The thin films of various Silicon phthalocyanine molecules, which are semi-conductors, were prepared by the vacuum deposition, the cast, and the spin-coating methods. We have investigated orientation effect and molecular diffusion upon annealing by angle-resolved X-ray absorption spectroscopy and PEEM. We found there is an effect of molecular orientation on substrate and film thickness.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	31,200,000 円	9,360,000 円	40,560,000 円
2009年度	3,400,000 円	1,020,000 円	4,420,000 円
2010年度	1,300,000 円	390,000 円	1,690,000 円
2011年度	1,300,000 円	390,000 円	1,690,000 円
年度			
総計	37,200,000 円	11,160,000 円	48,360,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：光電子顕微鏡，放射光，有機半導体，有機薄膜，直線偏光，ナノ材料，X 線吸収分光

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体は有機物を材料とするため、無機半導体と比べて物性の多様性と安価さが

期待される次世代デバイスである。しかしながら、無機半導体に比較し有機半導体のキャリア移動度は一般に小さく実用化に至って

いない。近年、良く分子配向した酸化バナジウムフタロシアニン (VOFc) 有機半導体において3桁も高いキャリア移動度をもつことが見出され、良配向した有機半導体の薄膜作製技術が望まれていた。薄膜の初期成長過程において良配向膜はナノメートル領域において微結晶核のような領域から成長し始めると考えられる。しかし、電子顕微鏡のような電子源を使う分析法では有機物は損傷を受け測ることができない。その点、X線吸収スペクトルの直線偏光角度依存性を測定すれば分子の向きが分かる。そして、光電子顕微鏡 (PEEM) 手法を組み合わせることによりナノメートル領域におけるX線吸収の測定が可能となる。以上のような背景から種々の直線偏光角度の放射光X線励起下において有機半導体薄膜のPEEM像を観測することのできる測定システムの開発を行った。

良く配向した有機半導体薄膜を得る戦略の一つとしてジヒドロキシシリコンフタロシアニン (SiPc(OH)<sub>2</sub>) 単分子の良く配向した薄膜を作製し、加熱により脱水縮合させ一次元積層分子 ([SiPcO]<sub>n</sub>) を得る技術の確立を目指した基礎研究を行った。

## 2. 研究の目的

(1) 大きな目的は微小領域の角度分解X線吸収スペクトル測定を行うことのできる光電子顕微鏡 (PEEM) 装置の設計・製作を行うことである。

(2) 有機半導体薄膜試料を作製し、PEEM法と角度分解X線吸収スペクトル法を組み合わせることにより有機半導体分子の配向過程を研究する。

## 3. 研究の方法

(1) 回転可能な光電子顕微鏡装置の開発：光電子顕微鏡 (PEEM) 装置設計にあたり、下記の諸性能が不可欠である。

- ① 回転可能な超高真空分析容器、
- ② 試料転送系、
- ③ 振動除去・無振動排気系、
- ④ 赤外線除去、
- ⑤ 直線偏光性真空紫外光源、

PEEM装置は試料基板表面と顕微鏡最前段の拡大レンズ電極との間に非常に高い電位をかけて顕微鏡測定を行う。放電を避けるため超高真空を必要とし、かつ顕微像を歪ませないためには試料表面に対し真垂直方向にPEEM分析管を置く必要がある。また放射光の直線偏光の電場ベクトルは実験床に水平である。そのためPEEMを組み合わせるX線吸収の直線偏光角度依存性を測定するためには試料回転に伴いPEEM分析器を回転させる必要がある。そのため、回転可能な超高真空容器をもつ測定システムの開発が必要である。

重量のあるPEEM装置全体を回転させ、かつ10<sup>-9</sup> Torr台の超高真空環境を維持させなければならない。

## (2) 試料作製、測定方法、解析方法：

試料は有機半導体分子として種々の化学構造をもつシリコンフタロシアニン分子類の超薄膜を基板 (高配向グラファイト、銅、酸化亜鉛、金) 上に作製したものである。薄膜作製法として、真空蒸着法と溶液法 (キャスト分散法、スピンコート法) を行った。試料の膜厚みは膜厚計及びX線光電子分光 (XPS) 法により評価した。アニーリング効果を調べるため真空中レーザー加熱法もしくは大気中ホットプレートにより試料加熱を行った。作製した薄膜試料について角度分解X線吸収スペクトル測定及びPEEM顕微鏡観察を行い薄膜分子の配向効果及び熱拡散過程を研究した。

角度分解X線吸収データから分子配向を調べるためにはX線吸収の解釈、即ち、スペクトルに見られる共鳴ピークの起源となる励起分子軌道の形状を知ることが不可欠である。そのため等価核 (Z+1) 近似に基づく分子軌道計算を行い、比較的大きな分子である有機半導体においてX線吸収のシミュレーションを試みた。

## 4. 研究成果

### (1) 回転可能な光電子顕微鏡装置の開発：

図1に作製した回転ステージ付光電子顕微鏡 (PEEM) 装置の写真を示す。図1の左方向が放射光ビームラインの上流側であり、そこからX線が主分析用超高真空容器へ入射される。容器の両端にある2つ回転ステージに支えられ10<sup>-9</sup>Torr台の超高真空度を保ったまま試料基板とともにPEEM管を回転させることができる。試料基板の面内回転及び位置調整はx-y面内に10nm分解能をもつx-y-z-θステージにより行う。

通常、試料転送システムを使って試料導入用真空容器 (図1の右手前側に接続されている) からゲートバルブを介して試料を輸送する。しかし、主分析を行う超高真空容器が回転するため試料転送系も回転するのは問題である。そこで試料転送の時だけ転送系を接続し、それ以外の測定実験時 (即ち試料を分析容器に転送した後) には転送系を切り離し、回転及びPEEM観測の実験を行うことのできる計測システムを考案した。

超高真空を維持させるために高排気量なロータリーポンプとターボ分子ポンプを使用するが、いずれも回転機構をもつため大きな振動を発生し顕微鏡の分解能を著しく悪化させる。そのため、非機械式の吸蔵式ポンプを用いた。吸蔵式ポンプだけでは排気量とガス貯め込み容量が小さいため到達真空度

は不十分であるが、1200L/s の高排気容量をもつ差導排気系 (図 1 の左方) を接続することにより到達真空度は  $10^{-9}$  Torr 台に達する。差導排気系との間のベロー支柱は振動が伝わりにくいゴムで接続されている。回転装置全体は光学除振台 (図 1 の下方) に乗り振動除去される。

放射光実験時間は大変短いので事前の調整にあまり時間を割くべきでない。そのため PEEM 装置を日々調整評価するためには実験室励起光源が不可欠である。特に本装置には直線偏光励起光源が必要である。更に、有機分子は一般にイオン化エネルギーが高く、高エネルギー光子の真空紫外光源が必要である。そこで重水素ランプからの真空紫外 (VUV) 光を MgF<sub>2</sub> 製レンズにより集光させ MgF<sub>2</sub> 偏光プリズムにより直線偏光化させた。試料上のフォーカス位置微調整を行うことができる。

ランプ光源には赤外光も混ざっており、基板の温度上昇 (約 100° C に達する) の原因になる。特に真空下では昇華温度が低くなるので有機半導体が熱により蒸発気化して無くなるおそれがある。そのため熱赤外線を除去し短波長成分だけを通過する赤外カットミラー素子を製作導入した。

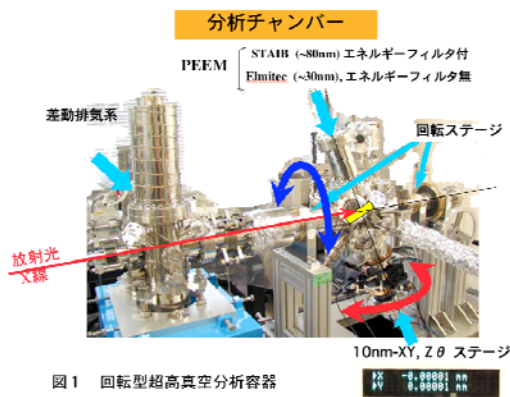


図 1 回転型超高真空分析容器

このような新規な装置は世界にも前例がない。丁度同じ時期にフランスとハンガリーのグループがナノメートル領域で分子配向を測定できる光電子顕微鏡装置の開発研究を開始した。本研究課題により日本の独自性を世界に示すことができた。近年、国内において偏光角度可変挿入光源という大型 X 線光源が開発された。これと PEEM 装置を使うことによりナノメートル領域の分子配向の測定が可能となりつつある。

(2) 有機半導体薄膜試料の作製と角度分解 X 線吸収スペクトル測定：  
真空蒸着法及び溶液法 (キャスト法、スピコート法) により分子配向薄膜の作製に成功した。また、配向度は膜厚み、溶液濃度、基

板の種類、加熱温度などによく依存することが見出された。このことは逆に分子配向が実験条件によってある程度制御可能であることを示している。

以下 X 線吸収スペクトル測定を溶液法の結果を例に説明する。図 2 (b 上) にはシリコンフタロシアニン二塩素化物 (SiPcCl<sub>2</sub>) をグラファイト基板上に溶液分散した (加熱前の) 薄膜試料の Si K 吸収端における X 線吸収スペクトルを示す。図 2 (b 下) には同じ試料を約 400°C に加熱した後のスペクトルを示す。スペクトルは試料加熱後はっきり変化を示した。加熱後に X 線入射角度に依存することから分子配向していると結論した。図 2 (a 上) にジヒドロキシシリコンフタロシアニン (SiPc(OH)<sub>2</sub>) 粉試料のスペクトルを示す。このスペクトルの 2 つの特徴的なピークが図 2 (b 下) の加熱後のスペクトル (入射角度 20 度) によく一致していることから、加熱により Si-O 結合をもつ積層分子 [(PcSiO)<sub>n</sub>] が生成されたと推測した。図 2 (a 下) に Z+1 近似分子軌道法に基づく理論計算スペクトルを示す。理論結果から高エネルギー側 (右側) のピークは Si-O 結合に由来する  $\sigma^*$  軌道への電子遷移であることが明らかになった。小さい入射角においてこのピークの吸収強度が増していることから、Si-O 結合を基板垂直にして分子配向していることが明らかとなった。

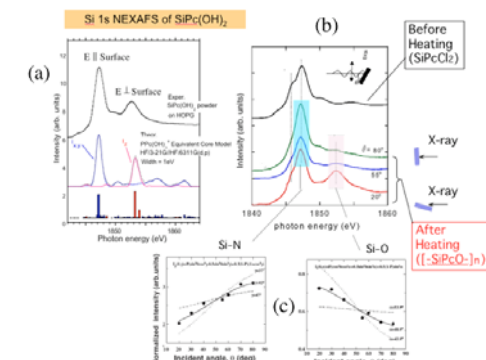


図 2 ジヒドロキシシリコンフタロシアニン (SiPc(OH)<sub>2</sub>) 薄膜の Si K-X 線吸収スペクトル : (a) SiPc(OH)<sub>2</sub> 粉の実験スペクトル、(a') SiPc(OH)<sub>2</sub> の理論スペクトル、(b) 過熱前の塩素体 (SiPcCl<sub>2</sub>)、(b') 過熱後の X 線吸収の偏光依存性、(c) Si-N 吸収強度の偏光角度依存性

シリコンフタロシアニン二塩素化物 (SiPcCl<sub>2</sub>) 分子を金基板上へ格子パターン蒸着した薄膜試料において Si K-吸収端における放射光励起 PEEM 像の観測、及び一連の顕微イメージの X 線励起エネルギー依存性の測定に成功した。この系は 240°C の加熱により分子の表面拡散が起こることが観測された。即ち、真空蒸着により厚膜生成された SiPcCl<sub>2</sub> 分子の一部が清浄な金表面へ拡散移動する。直線偏光依存性を考慮すると拡散移動した分子はフタロシアニン分子平面を基板垂直に配向するという現象が見出された。一方で真空蒸着により堆積した厚膜領域に

おける分子はフタロシアニン分子平面を基板平行に保ち配向し続けている。よって、得られた結果はパターン蒸着法と加熱による分子拡散により、分子配向のパターン化に成功したと言える。

得られた成果は国内外において研究例はほとんどなく、将来の分子パターン作製技術とその評価方法として貴重な方法であり意義がある。今後の展望として、電子収量測定ができる PEEM の特長を生かし、放射光励起 PEEM 法を用いて、パターン化した基板をテンプレートとした分子パターン化技術の確立を目指した研究へと発展が期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

① 馬場 祐治、放射光軟 X 線光電子顕微鏡による有機分子薄膜のナノ構造観察、触媒誌、査読有、53 巻、2011、160-166

<http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi>

② Norie Hirao, Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Quick observation of photoelectron emission microscopy with focused soft X-rays using poly-capillary lens, Journal of Surface Analysis 誌、査読有、17 巻、2011、227-231、[http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.17\\_3/Vol.17%20No.3/14\\_Hirao\\_r.pdf](http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.17_3/Vol.17%20No.3/14_Hirao_r.pdf)

③ Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Norie Hirao, Surface micro-XAFS and its application to real-time observation of organic thin films, Journal of Surface Analysis 誌、査読有、17 巻、2011、333-336、[http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.17\\_3/Vol.17%20No.3/37\\_Baba\\_r.pdf](http://www.sasj.jp/JSA/CONTENTS/vol.17_3/Vol.17%20No.3/37_Baba_r.pdf)

④ Norie Hirao, Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Microscopic observation of lateral diffusion at Si-SiO<sub>2</sub> interface by photoelectron emission microscopy using synchrotron radiation, Applied Surface Science 誌、査読有、258 巻、2011、987-990、DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.047

⑤ Tetsuhiro Sekiguchi, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Norie Hirao, Ayumi Narita, Juzhi Deng, Surface and Interface Analysis 誌、査読有、42 巻、2010、

863-868、

DOI: 10.1002/sia.3543

⑥ Norie Hirao, Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Chemical-state-selective mapping at nanometer scale using synchrotron radiation and photoelectron emission microscopy, Analytical Science 誌、査読有、26 巻、2010、835-840、

DOI: 10.2116/analsci.26.835

⑦ Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Norie Hirao, Ayumi Narita, Juzhi Deng, Real-time observation on surface diffusion and molecular orientations for phthalocyanine thin films at nanometer spacial resolution, Surface Science 誌、査読有、603 巻、2009、2612-2618、

DOI: 10.1016/j.susc.2009.06.010

⑧ Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Norie Hirao, Juzhi Deng, Ayumi Narita, Chemical-State-Selective Observations on Si-SiO<sub>x</sub> at Nanometer Scale by Photoelectron Emission Microscopy Combined with Synchrotron Radiation, Journal of Physics 誌、査読有、100 巻、2008、012015-012018、

DOI: 10.1088/1742-6596/100/1/012015

⑨ 平尾法恵、馬場祐治、関口哲弘、下山巖、本田充紀、放射光軟 X 線と光電子顕微鏡を組み合わせたナノメートルスケールの化学結合状態マッピング、分析化学誌、査読有、57 巻、2008、41-47、

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/57/1/57\\_1\\_41/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/57/1/57_1_41/_pdf)

⑩ 関口 哲弘、顕微鏡軟 X 線吸収分光法による有機薄膜研究、KEK Internal、査読無、2008-5 M 巻、2008、37-39、<http://ccdb5fs.kek.jp/tiff/2008/0826/0826005.pdf>

[学会発表] (計 19 件)

① Tetsuhiro Sekiguchi, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Norie Hirao, Mitsunori Honda, Juzhi Deng, Molecular orientation of organic thin films studied using synchrotron radiation and photoelectron emission spectroscopy, 14 th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (ECASIA2011)、2011 年

9月6日、Cardiff (Wales)

② 関口哲弘, 馬場祐治, 下山 巖, 平尾法恵, 成田あゆみ, Md Abdul Mannan, K. Rasika Koswattage, 偏光放射光によるナノ領域の分子配向観測、第24回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム、2011年1月9日、つくば市

③ Tetsuhiro Sekiguchi, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Norie Hirao, Ayumi Narita, Md. Abdul Mannan, Rasika K. Koswattage, A rotatable photoelectron emission microscope combined with polarized synchrotron radiation, 37-th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010)、2010年7月15日、Vancouver (Canada)

④ Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Norie Hirao, Ayumi Narita, Application of soft x-ray PEEM to the observations of electronic structure, valence state and molecular orientation at nanoscale, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacific Chem 2010)、2010年12月18日、Honolulu (USA)

⑤ 平尾法恵、馬場祐治、関口哲弘、下山巖、本田満紀、放射光軟X線と光電子顕微鏡を組み合わせたナノメートルスケールの化学結合状態マッピング、第70回分析化学討論会、2009年5月16日、和歌山

⑥ Tetsuhiro Sekiguchi, Yuji Baba, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Norie Hirao, Ayumi Narita, Juzhi Deng, Orientation of silicon phthalocyanine thin films using polarized synchrotron radiation, The 13th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA'09、2009年10月20日、アンタリア市 (トルコ)

⑦ Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, Iwao Shimoyama, Mitsunori Honda, Norie Hirao, Ayumi Narita, Juzhi Deng, Microscopic observation of ordering for organic silicon polymers and related compounds by photoelectron emission microscopy using polarized X-rays, International Symposium on Surface Science and Nanotechnology、2008年11月11日、東京

⑧ Tetsuhiro Sekiguchi, Recent Topics in the Development of Analytical Techniques with Synchrotron Radiation, Seminar on the Development of Nuclear and Technology、2008年6月24日、Fuzhou市 (中国)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関口 哲弘 (SEKIGUCHI TETSUHIRO)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
研究者番号：20373235

### (2) 研究分担者

馬場 祐治 (BABA YUJI)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
研究者番号：90360403

下山 巖 (SHIMOYAMA IWAO)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹  
研究者番号：10425572

本田 充紀 (HONDA MITSUNORI)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・博士研究員  
研究者番号：10435597

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

平尾 法恵 (HIRAO NORIE)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・技術開発協力員  
研究者番号：30600027