有機薄膜の構造の電子顕微鏡による評価

芦 田 道 夫

神戸大学工学部 〒657 神戸市灘区六甲台町

(1986 年 10 月 9 日 受理)

Characterization of the Structure of Organic Thin Films by Electron Microscopy

Michio ASHIDA

Faculty of Engineering, Kobe University
Rokkodai, Nada-ku, Kobe-shi 657

(Received October 9, 1986)

Thin oriented films of some organic compounds can be prepared by either the vacuum-deposition method or the Langmuir-Blodgett method. The characterization of the structure of thin films is carried out by electron microscopy. The orientation of thin films is determined by several experimental methods: electron diffraction, decoration and high resolution electron microscopy for the vacuum-deposited films, and shadowing and replica methods for L-B films.

1. ま え が き

有機薄膜を電子デバイス, 光電変換素子, 記憶素子, センサなどに用いようとする最近の研究は, 新しい機能性材料の開発として注目を集めている。有機分子は大きく分けてパラフィン, 脂肪酸, 高級アルコールなどの鎖状分子と, ナフタリン, アントラセン及びフタロシアンなどの平面環状分子に分類される。このような異方的構造をもつ有機分子が集合して膜を形成するので, 膜の構造や物性は分子の配向に大きく依存している。したがって, 有機薄膜作製には分子配向を制御する技術の確立が必要で, 膜の物性は分子配列と関連して検討されなければならない。

現在分子配向を制御した有機薄膜の製法としてラングミュア・プロジェクト (Langmuir-Blodgett, LB) 法と真空蒸着法とが知られており, 膜の構造を評価する方法には赤外・ラマン分光法¹⁾, X線及び光電子分光法²⁾, 低速電子回折法³⁾, ペニングイオン化電子分光法⁴⁾などのほか電子顕微鏡が用いられている。ここでは電子顕微鏡による蒸着薄膜及びLB膜の構造の評価について述べる。

2. 真空蒸着膜

2.1 電子線回折法

有機化合物を 10^{-2} Pa 以上の真空中で加熱し, アルカリハライドや白雲母などの基板結晶のへき開面に蒸着する。生成膜は炭素蒸着膜で補強し, 水中で基板結晶からはく離して電子顕微鏡用試料とする。電子顕微鏡では膜の形態観察と同時に, その像と対応した制限視野回折像が容易に得られ, 結晶型及び分子配向に関する情報を得ることができる。また, 高分解能回折像により結晶構造をさらに精密に求めることができる。

電子線回折像の解析には逆格子の概念を用いるのが有利である。回折の条件はエwald反射球が逆格子点を切ることであり, 電子線の波長は短かくエwald反射球の半径が大きく, 逆格子点の間隔の数十倍もあるので, 反射球は平面とみなして逆格子面と交差すると考えてよい。逆格子の強度分布は逆格子点の一点でなく三次元にひろがり, 試料の厚さが薄いときは厚さ方向に針状に伸びている。写真フィルム上に現れる回折斑点は逆格子点及び逆格子点ののびと反射球との交点を示しているから, 回折斑点の指数及び強度から電子線の入射方向, すなわち基板の垂直方向と各結晶面との角度を求めることができる。

Fig. 1 Electron micrograph (a) and electron diffraction (b) of hexatriacontane film vacuum-deposited on a (001) plane of KCl crystal which is preheated at 150°C and kept at 20°C.

Fig. 2 Schematic diagram of hexatriacontane vacuum-evaporated on a (001) plane of KCl crystal. (a): The parallel orientation and packing of the chain molecules on the substrate surface, (b): the relative orientation of hexatriacontane crystals and KCl (001) surface.

Fig. 1 は基板の塩化カリウム結晶のへき開面を真空中で 150°C で熱処理した後室温に保ち、ヘキサトリアコンタン ($C_{36}H_{74}$) を蒸着した膜とその電子線回折像である⁵⁾。膜は直角に交わる 2 方向に成長した薄い板状晶から形成されている。膜が多くの微細結晶から形成されて

いるにもかかわらず、回折像は直角に交わる 2 組の単結晶図形に近い回折斑点を与えることより、微結晶はすべて同じ配向をとっていることがわかる。回折斑点の面指数と結晶と基板塩化カリウム結晶との相対的方位より、ヘキサトリアコンタンの鎖状分子は Fig. 2 のように、基板結晶の $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って平行に吸着し、最も密にパッキングした (110) 面を基板に接し板状に成長していることが分かる。他のパラフィン類⁶⁾やメリシン酸メチル⁷⁾及びポリエチレン⁸⁾、ポリプロピレン⁹⁾などの高分子の蒸着膜も同様に、鎖状分子が基板に平行で $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って吸着する平行配向をとる。

金属上のヘキサトリアコンタン蒸着膜は分子が基板に垂直に配列した垂直配向をとる²⁾。また、予熱処理なしの岩塩と塩化カリウム結晶上では、ヘキサトリアコンタン蒸着膜に平行配向と垂直配向とが混合してくる。塩化カリウム結晶上に予め Au を微量蒸着して、Au の微粒子が一樣に分布して局部的に覆っているへき開面上に、ヘキサトリアコンタンを蒸着して膜の配向を調べると、Au による表面被覆率が増すほど分子の垂直配向をとる割合が増加し、分子と基板結晶との相互作用が分子配向に大きく影響を与えていることが分かる¹⁰⁾。ステアリン酸¹¹⁾とステアリン酸カルシウム¹²⁾のアルカリハライド及び白雲母基板¹³⁾上の蒸着膜も、分子が垂直または平行に配

Fig. 3 Electron micrograph (a) and electron diffraction (b) of Cu-phthalocyanine film vacuum-evaporated on a cleavage face of mica kept at 150°C.

向することが観察され、基板温度と蒸着速度の配向に及ぼす影響から、実効過飽和度が配向を支配するとみられている。

銅フタロシアニンのような平面分子は、分子面を 0.4 nm 前後の間隔で平行に積み重ねパッキングしたカラムを形成し、結晶はこのカラム軸方向に成長する。白雲母上の銅フタロシアニン蒸着膜は基板の加熱条件により、**Fig. 3** のような 3 方向、または 1 方向に伸びた板状晶より形成される¹³⁾。これはフタロシアニン結晶がカラム軸を基板に平行にとり、白雲母のへき開面のシリケート層の六方対称か、内部構造による単斜対称の相互作用により、3 方向または 1 方向に配向成長したことを示している。

400°C で熱処理した後、150°C に保った白雲母上に形成した銅フタロシアニン蒸着膜は、**Fig. 4** に示すよう

Fig. 4 Electron micrograph (a) and electron diffraction (b) of Cu-phthalocyanine film vacuum-evaporated on a cleavage face of mica which is preheated at 400°C and kept at 150°C.

に長方形のブロック状結晶から形成され、膜の電子線回折像は白雲母の a 軸と 60° の方向を対称にとる 2 組の層状の網目模様が重なっている¹⁴⁾。逆格子では結晶のカラム軸に対応する逆格子基本ベクトルが他の逆格子基本ベクトルに比べ大きいので、回折斑点は **Fig. 4(b)** のように、同じ逆格子基本ベクトルをもつ逆格子面毎に層状に分かれて現れ解析を容易にしている。塩化カリウム結晶上でも銅フタロシアニン蒸着膜は全く同じ配向をとり¹⁵⁾、回折斑点の指数と強度分布から結晶の基板に対する傾きが求められる。平面分子の結晶内におけるパッキングの形態と対比すると、フタロシアニン分子は **Fig. 5** のように基板の塩化カリウムの (001) 面に平行に接し、ポルフィリン環の窒素原子が K⁺ イオン上に配位して吸着した平行配向をとり、この分子を核として続いて蒸着する分子がカラム状にパッキングして結晶は成長する。

したがって、銅フタロシアニン蒸着膜は基板結晶の種

Fig. 5 The lattice structure of the cleavage face of KCl and the orientation relative to the deposited molecule of Cu-phthalocyanine.

Fig. 6 Schematic diagrams of orientation of Cu-phthalocyanine molecules in the crystal. A: the crystal with the parallel b-axis orientation. B: the crystal with the standing b-axis orientation.

類, 蒸着条件により **Fig. 6** のように, カラムが基板に平行に成長した結晶と, 分子が基板に平行に吸着してカラムが斜立して成長した結晶の2種類の配向をとる。他の金属フタロシアニン^{13,16)}, フラバンスロンやインダンスロンなどの縮合多環芳香族キノンの蒸着膜¹⁷⁾も, 同様な2種類の配向をとることが電子線回折によりみだされている。

2.2 デコレーション法

岩塩へき開面に真空蒸着した Au は, 蒸着初期には表面のステップや欠陥に沿って核を形成し微粒子が一行に並ぶので, 炭素蒸着膜で補強してから岩塩を水で溶解してレプリカ膜とし, Au 微粒子の分散状態から岩塩の表面構造を観察することができる。このような表面レプリカ法をデコレーション法という。有機分子は電子線損傷を受け易く, 薄膜を直接電子顕微鏡で観察するのは困難なことがある。岡田ら¹⁸⁾は直鎖分子のステアリン酸の単結晶上に Ge を真空蒸着し, 炭素蒸着膜で補強した後ステアリン酸を溶解してレプリカ法で観察した結果, **Fig. 7** のように結晶面によって蒸着した Ge 粒子の形態が異なっていることをみだした。結晶の基底面 (001) では蒸着 Ge 粒子は星形状で不連続な島構造をとり, 側面 (110) では Ge は微粒子の連続膜となる。ステアリン酸単結晶の (001) 面は分子末端の CH₃ 基, (110) 面は分子側面の CH₂ 鎖からなり, Ge は CH₃ 基との相互作用が他の金属と異なり星形に成長するものと思われる。ステアリン酸及びステアリン酸カルシウムの蒸着膜中の分子配向が, 蒸着 Ge 粒子の形状から決定されてい

る^{11,12)}。

ポリエチレンを真空中で加熱すると, 基板上に分子量

Fig. 7¹⁸⁾ Morphology of Ge particles vacuum-evaporated on a single crystal of stearic acid. (a): continuous film on stearic acid (110) plane, (b): island structure on stearic acid (001) plane, (c): schematic diagram of basal (001) and lateral (110) planes of stearic acid.

Fig. 8¹⁹⁾ Decorated single crystal of a polyethylene fraction ($M_w=20,000$, $M_w/M_n \approx 1.1$) grown from a dilute solution.

約 3000 に低分子化したポリエチレンの蒸着膜を形成する⁸⁾。Wittmann ら¹⁹⁾は溶液から成長させたヘキサトリアコンタンとポリエチレンの四辺が {110} 面からなる菱形単結晶上に、ポリエチレンを真空蒸着して膜の形態を観察した。単結晶の (001) 面上に微細な一定方向に成長した棒状晶が密に分布して膜を形成する。パラフィン単結晶上では棒状晶の長軸は下地結晶の {110} 成長面に垂直な 2 方向に配向して成長し、交差した編目模様を形成している。一方、ポリエチレン単結晶上では Fig. 8 のように、菱形結晶を 4 分割した三角形の中で蒸着ポリエチレンの棒状晶はそれぞれの (110) 面に垂直に配向して成長している。同じ形の単結晶を形成する両分子とも直鎖状分子であるが、その長さは全く異なり、パラフィン単結晶の表面は末端 CH_3 基の露出面であり、ポリエチレンでは長い鎖の折りたたまれた面である。パラフィン結晶の表面エネルギーの最低位置は $\langle 110 \rangle$ と $\langle 010 \rangle$ 方向に平行にあり、配向成長する結晶の下地との相互作用は低指数の高充てん面の接触が有利であるので、蒸着ポリエチレン分子は $\langle 110 \rangle$ 方向に平行に吸着され、(110) 面を下地結晶と接して成長する。ポリエチレン単結晶の (001) 面は分子鎖の折りたたまれた面であり、配向した鎖セグメントの折りたたみやループのために溝が形成されている。蒸着ポリエチレン分子は溝に沿って付着し、続いて凝縮する分子はその周りに平行に並んで配向した核となり、(310) 面を下地結晶にほぼ平行にとった棒状結晶として成長すると説明している。ポリオキシメチレンの六角板状単結晶上の蒸着ポリエチレン膜は、六角形を 6 等分した各三角形の中で棒状結晶が成長面である辺に垂直に配向して、分子が同じ方向に折

りたたまれている領域と、結晶成長の中心を明らかに示している。このように高分子単結晶上の蒸着ポリエチレン膜は、単結晶表面の分子鎖の折りたたみ方向を示すことから、Wittmann らはポリマーデコレーション法と名付けている。

2.3 高分解能電子顕微鏡法

電子顕微鏡による結像は本質的には光学顕微鏡の場合と変わらず、分解能は Abbe の式で与えられる。

$$\delta = 0.61\lambda/\alpha$$

δ は分解能、 λ は電子の波長、 α は対物レンズの絞りの開口角である。分解能を高めるには散乱する電子を大きい角度でとりいれて結像させるか、波長を短くするため加速電圧を高くすれば良い。しかし、レンズの収差を無くすることは不可能なので、Scherzer らは期待できる分解能を次式で表した。

$$\delta = 0.63C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$$

C_s はレンズの球面収差係数である。達成されている分解能は加速電圧 200 kV で 0.2 nm, 500 kV で 0.14 nm などがある。

塩素化銅フタロシアニン分子は電子線照射に強い有機物で、塩化カリウム結晶上に蒸着すると、平面分子は基板結晶上に平行吸着し、分子面は基板にほぼ垂直に積み重なっている。したがって、膜面に垂直に電子線を入射すると、カラム中の分子が一枚の分子像に重なり合って各原子のコントラストが強まり、直接分子像を得ることができる²⁰⁾。Fig. 9 は植田ら²¹⁾により撮られた塩素化銅フタロシアニンの分子像である。四つ葉のクローバー型の分子形と周縁部の 16 個の塩素原子がはっきりと観察できる。高分解能像のコントラストは撮影条件の僅か

Fig. 9²¹⁾ Molecular image of chlorinated Cu-phthalocyanine.

Fig. 10²²⁾ Molecular image of Pt-phthalocyanine viewed along a perpendicular direction to the molecular column. An edge dislocation indicated by the arrow is formed by insertion of a column.

な違いで大きく変動するので、像の解釈は結晶構造の計算機によるシミュレーション像と比較検討して行わねばならない。Fig. 9 の分子像はシミュレーション像の強度分布とよく一致しており、分子像を直接観察した最初の例である。Fig. 10 は白金フタロシアニンの分子カラムが基板に平行に配向している結晶の高分解能像である。基板面に立っている平面分子がカラム軸に対して斜めに平行に重なってパッキングしていることがよく分かる。また、矢印で示したようにカラムの挿入による刃状転位の存在も明らかである²²⁾。

このように高分解能法は格子像、分子像などの直接観察により分子配列、構造不整などを手早く解明することができる。分子像の観察には分子が照射損傷を受け難いこと、分子像を結像しうるよう分子が適当な配向をとっていることなどの制約があり、現在では適用は一部の分子に限られている。しかし、有機超薄膜の物性は有機分子の配向による異方性に依存しており、薄膜中の分子レベルの構造や欠陥を明らかにするためには、高分解能法による評価が一層重要となろう。電子線による分子の損傷を防ぐためには、電子線量を最小限に制御する最小照射装置を用いたり、極低温に試料を冷却することが試みられている。この方法により気-固相反応の未知生成物の同定と構造の決定も行われている²³⁻²⁵⁾。

3. LB 膜

LB 法は親水基と疎水基をもつ分子を水面上に展開し、圧縮により水面に親水基を揃えて並んだ単分子膜を

形成させ、これを基板上に移しとり単分子膜、または累積膜を作成する有機分子独特の製膜法で、脂肪酸やその金属塩など多くの化合物に適用されている。単分子膜では電子密度が低くて電子顕微鏡像のコントラストが弱いので、検鏡試料は LB 膜を支持膜上に移しとり、Pt や Au の金属を真空中で斜め蒸着する、いわゆるシャドウウイング法により膜表面のステップや欠陥を観察したり、基板上に移した膜を炭素などの真空蒸着膜で覆い、LB 膜を溶解して表面のレプリカ像を観察するレプリカ法が用いられている。LB 膜は基板上に移しとった単分子膜、または累積膜として利用されるので、使用する基板の膜構造について十分知らねばならない。

Ries ら²⁶⁾はコロジオン膜上に移しとったヘキサトリアコンタン酸の LB 膜をシャドウウイング法により初めて観察し、低い表面圧では膜は島状構造をとり、高い表面圧では多数の穴をもつ一様な膜となり、崩壊直前の表面圧で連続した一様な膜が得られると述べている。その後ホルムバル膜上に移したコレステロールの LB 膜にも島状構造を観察している²⁷⁾。Neuman²⁸⁾はコロジオン膜上の単分子膜は表面圧に依存し、低表面圧と中間的表面圧ではコロジオン膜上には部分的にしか単分子膜は移行せず、LB 膜は島状構造であると述べている。Spink²⁹⁾は雲母、ガラス及びコロジオン膜上ではステアリン酸の LB 膜は完全に移行して均一な膜が得られるが、膜には 0.1 mm に達する穴が多数あいていると述べている。このように研究者により異なっている観察結果を踏まえて、Fereshtehkou ら³⁰⁾は表面圧と基板のステ

アリン酸の単分子膜の構造に及ぼす影響について調べ、ホルムバルやコロジオン膜のような低エネルギー表面へは、低または中間の表面圧では単分子層の一部しか移らないが、十分に高い表面圧では定量的に移行する。ステアリン酸のような単分子膜は、付着した表面でかなり不安定で構造的な再配列が生ずる。マイカやガラスのような高エネルギー表面では連続したような膜が得られると述べている。LB 膜の構造は表面圧、移しとる基板の表面エネルギーと表面の粗さに影響を受けるから、LB 膜を用いる研究ではまず膜の構造を確認してかからねばならない。

4. む す び

配向性有機薄膜である真空蒸着膜と LB 膜について、電子顕微鏡による配向の評価方法と、これまでに得られた薄膜の配向を評価した。すでに述べたように、有機分子は電子線損傷を受け易く、熱に弱く、また真空中では昇華し易いなどの性質をもつものが多く、電子顕微鏡による観察には多くの制約がある。さらに検鏡試料は支持膜上に載せねばならず、LB 膜でみたように、使用する基板上での膜構造がそのまま保たれているかどうかという問題もある。有機薄膜では薄いほど分子の配向による異方性が顕著になるので、配向の完全な制御が要求され、またその評価が重要となる。薄膜の電子顕微鏡による観察は微小部分の構造を評価し得る方法であり、超薄膜中では分子レベルでの配向の乱れや欠陥についての情報を与えてくれる。したがって、今後はこれらの制約を克服する技術が進歩し、問題点も十分考慮したうえで、有機薄膜の構造の評価に電子顕微鏡による薄膜の直接観察が益々盛んになるであろう。

文 献

- 1) 竹中 亨: 応用物理 **55**, 903 (1986).
- 2) S. Hashimoto, K. Seki, N. Sato and H. Inokuchi: J. Chem. Phys. **76**, 163 (1982).
- 3) J. C. Buchholz and G. A. Somorjai: J. Chem. Phys. **66**, 573 (1977).
- 4) 原田義也, 増田 茂, 尾崎弘行: 応用物理 **55**, 863 (1986).
- 5) Y. Ueda and M. Ashida: J. Electron Microsc. **29**, 38 (1980).
- 6) M. Ashida and Y. Ueda: "Preprints IVth Int. Confer. on Vapour Growth and Epitaxy" (Nagoya, 1978) p. 286.
- 7) Y. Ueda: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 3375 (1986).
- 8) 服部幸和, 芦田道夫, 渡辺禎三: 日化誌 **1975**, 496 (1975).
- 9) M. Ashida, Y. Ueda and T. Watanabe: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **16**, 179 (1978).
- 10) M. Ashida, Y. Ueda and H. Yanagi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **59**, 1437 (1986).
- 11) F. Matsuzaki, K. Inaoka, M. Okada and K. Sato: J. Cryst. Growth **69**, 231 (1985).
- 12) T. Miki, K. Inaoka, K. Sato and M. Okada: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 672 (1985).
- 13) N. Uyeda, M. Ashida and E. Suito: J. Appl. Phys. **36**, 1453 (1965).
- 14) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2625 (1966).
- 15) M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2632 (1966).
- 16) M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 2616 (1966).
- 17) M. Ashida, A. Hamada and T. Watanabe: Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2312 (1972).
- 18) 稲岡紀子生, 佐藤清隆, 岡田正和: 電子顕微鏡 **13**, 138 (1978).
- 19) J. C. Wittmann and B. Lotz: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **23**, 205 (1985).
- 20) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Hamada and N. Watanabe: J. Appl. Phys. **43**, 5181 (1972).
- 21) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka and Y. Fujiyoshi: Chemica Scripta: **14**, 47 (1978-79).
- 22) T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi and N. Uyeda: Acta Cryst. **A 38**, 356 (1982).
- 23) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka, Y. Fujiyoshi, H. Inokuchi and G. Saito: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. **125**, 103 (1985).
- 24) Y. Ueda, M. Ashida, Y. Fujiyoshi, N. Uyeda and J. R. Fryer: Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto vol. 2, p. 1405 (1986).
- 25) H. Yanagi, Y. Ueda and M. Ashida: Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto vol. 2, p. 1747 (1986).
- 26) H. E. Ries Jr. and W. A. Kimball: Nature (London) **181**, 901 (1958).
- 27) H. E. Ries Jr., M. Matsumoto, N. Uyeda and E. Suito: J. Colloid Interface Sci. **57**, 396 (1976).
- 28) R. D. Neuman: J. Colloid Interface Sci. **50**, 602 (1976).
- 29) J. A. Spink: J. Colloid Interface Sci. **23**, 9 (1967).
- 30) S. Fereshtekou, R. D. Neuman and R. Ovalle: J. Colloid Interface Sci. **109**, 385 (1986).