2 次元 X 線回折/水晶振動子マイクロバランス同時測定による ペンタセン薄膜形成初期過程の in-situ 観察

In-situ observation of pentacene thin film formation by simultaneous measurement using 2D-GIXD and QCM techniques

静大院・総合 [1]，岩手大院・総合 [2]，高輝度光科学研究セ [3]
○尾﨑 幸潤 [1]，松原 亮介 [1]，阿部 優輝 [2]，菊池 護 [2]，
葛原 大軌 [2]，吉本 則之 [2]，小金澤 智之 [3]，久保野 敦史 [1]
Shizuoka Univ.[1], Iwate Univ.[2], JASRI[3], ○Y. Ozaki[1], R. Matsubara[1], Y. Abe[2], M. Kikuchi[2],
D. Kuzuhara[2], N. Yoshimoto[2], T. Koganezawa[3] and A. Kubono[1]
E-mail: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

【緒言】 真空蒸着法を用いた薄膜作製の場合、基板温度や入射分子頻度などの実験パラメータや基板-分子間の相互作用が大きく影響することが知られている。これまでに非破壊かつ高感度で付着量の *in-situ* 測定が可能である水晶振動子マイクロバランス（QCM）を用いて薄膜形成初期過程の解析を行い[1]、絶縁膜上においてペンタセンは安定核の形成前に準安定状態を経ることが示唆されている[2]。しかし、QCM 法で得られる情報は付着量のみであり、構造に関する情報は得られない。そこで本研究では、絶縁膜上におけるペンタセンの薄膜形成過程のリアルタイム二次元すれすれ入射 X 線回折（2D-GIXD）測定[3]および QCM の同時測定を行った。

【実験】 水晶振動子金電極基板（鏡面, 9 MHz）をアセトン中で超音波洗浄および UV-O_3 洗浄し、洗浄後の QCM 基板上にポリイミド（PMDA-ODA）をスピンコート法で成膜した。ペンタセンは圧力 8.4×10^{-4} Pa 以下の真空中で蒸着した。入射分子頻度を水晶振動子膜厚計により 0.08 Å s^{-1} に制御し、測定用 QCM 基板を 39 ℃に制御して付着挙動を観察した。試料の付着量は水晶振動子の共振周波数変化から求め、その時間変化を測定した。リアルタイム 2D-GIXD 測定は X 線透過用 Be 窓を装備した真空蒸着装置と SPring-8 BL19B2 に設置されている多軸回折装置を用いた。検出器は大面積二次元検出器 PILATUS 300K を用い、露光時間を 30 秒とした。X 線の入射角を 0.12°、入射 X 線のエネルギーを 12.4 keV とした。

【結果・考察】 シャッターを開けた時間を 0 秒として、3000 秒までの QCM により測定した膜厚の時間変化、GIXD により測定した X 線の散漫散乱強度（$(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0°, 1.4°)$）および(11*L*)回折における積分強度の時間変化を Fig. 1 に示す。(11*L*)回折が出現する時間を直線外挿により見積もると 90 秒程度であるが、それ以前においても散乱 X 線強度および付着量の増加が観察されている（Fig. 1 挿入図）。このことから、蒸着開始後 90 秒程度はペンタセンの結晶が形成されるまでの誘導時間であり、これまで報告してきた不安定状態および準安定状態に相当する周期構造を持たない構造体が形成されていることが示唆される。詳細な解析については当日報告する。

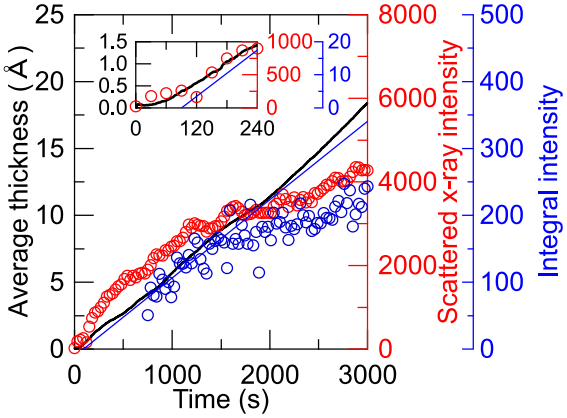

Fig. 1 Time evolution of adsorption of Pentacene molecules (black line), scattered x-ray intensity (red circle, $(2\theta_{xy}, 2\theta_z) = (0°, 1.4°)$) and x-ray integral intensity (blue circle).

[1] A. Kubono, Y. Minagawa and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 020211-1 (2009).
[2] 松原亮介, 羽生大亮, 久保野敦史, 表面と真空, 62 巻, 8 号, 498-503 (2019).
[3] 吉本則之, 渡辺剛, 小金澤智之, 菊池護, 廣沢一郎, 表面科学, 35 巻, 4 号, 190-195 (2014).

© 2020年 応用物理学会