

実験課題番号：2005B0878

実施課題名：自己組織化単分子膜の GIXD 測定

実験責任者所属機関：株式会社リコー 研究開発本部 先端技術研究所

実験責任者氏名：鳥居昌史

使用ビームライン：SPring8 BL13XU

【序】

近年、有機機能性材料の超薄膜を用いた有機電子デバイスが注目されている。これらのデバイスは薄膜の積層構造からなるため、薄膜間の界面制御に自己組織化単分子(SAM)膜を用いた研究が盛んに行われている。これは、自己組織化単分子膜により、大面積かつ、均一な表面を作製できるプロセスメリットに依る。さらに、シロキサン系 SAM 膜は化学吸着法を用いることができるため、LB 法よりも簡便な手法で製膜でき、また、金・チオール系のように基板選択の制限を受けないメリットがある。その一方で、製膜環境により“自己組織化単分子”にならず、異なる膜構造が形成され、界面状態が変化してしまうデメリットも併せ持っている。そこで、製膜条件の検討と単分子膜の構造解析を平行して実施することは必須である。しかしながら自己組織化単分子膜は通常 1~3nm と余りにも薄く十分な構造解析が行われなため、同じ自己組織化単分子膜でも、異なる界面状態が報告されている例がある。

本研究では、実験室における X 線光電子分光法(XPS)による定量評価、赤外吸収分光法(IR)による官能基の特定を行った自己組織化単分子膜に対して、膜構造を直接評価する視斜角入射 X 線回折(GIXD)測定を実施しする構造解析を試みた。

【測定サンプル】

本研究では Si(100) 基板上に作製した Phenyltrichlorosilane (PHTS) からなる自己組織化単分子膜(図 1)をサンプルとして使用した。製膜方法としては、PHTS のトルエン溶液中(5mM)に、酸素プラズマ洗浄を施した Si(100) 基板を 30 分浸漬することにより製膜した。また、この時、室温 22℃、湿度 50% であった。また、PHTS からなる単分子膜は分子軌道計算からその厚さは 5 Å と求められる。

【測定方法】

SPring8 BL13XU を利用し、GIXD 測定を実施した。入射波長は 0.104nm、入射角を有機層と臨界面角である 0.1° とした。入射スリットを用いて $10\text{mm} \times 100 \mu$ に入射光を成形した。検出器にはシンチレーションカウンターを用い、さらに取り出しスリットとして 0.1° ソーラスリットを用いた。装置の概略を図 2 に示す。

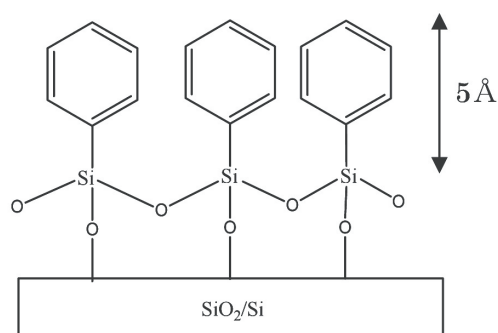


図 1.PHTS の模式図

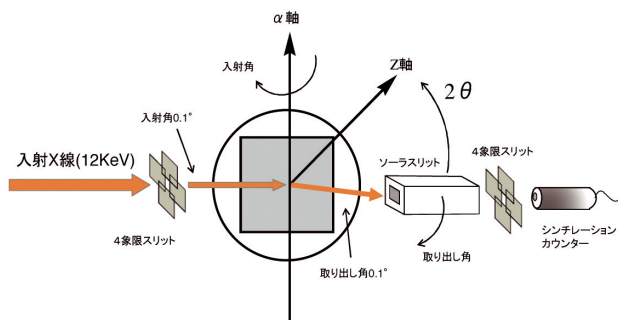


図 2.測定装置概略図

【結果および考察】

図 3 に PHTS の GIXD 測定結果を示す。図 3 中、実線は PHTS、○は使用した Si 基板を用いた測定結果を表す。PHTS からは $q=22.31\text{nm}^{-1}$ にピークが得られた。すなわち、図 4 に示すように、PHTS は Si 基板上に $d=2.9\text{\AA}$ の面間隔を持った周期構造が存在する。 2.9\AA はベンゼン環の $\pi-\pi$ スタック距離よりも短い。すなわち末端シロキサン縮合による束縛によるものと考えられる(図 5)。

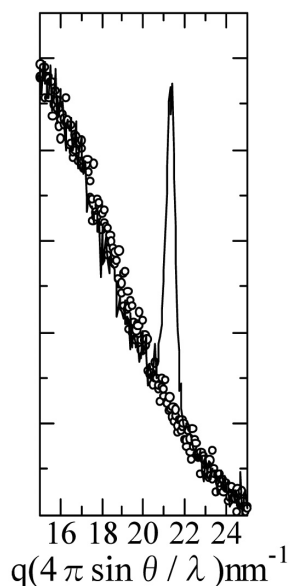


図 3.GIXD 測定結果
○:Si 基板。実線:PHTS

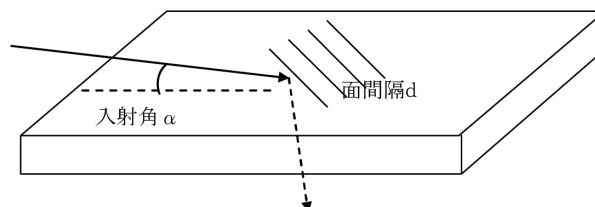


図 4.GIXD 測定概念図(面間隔d)

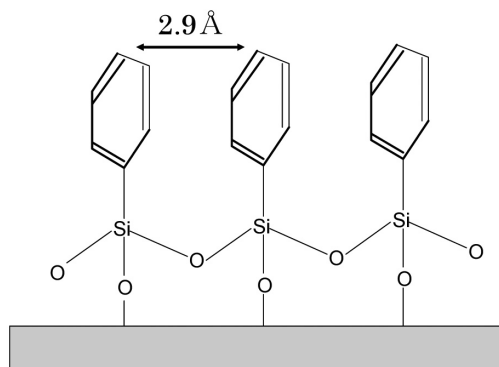


図 5.PHTS の配列

さらに、図 4 に示された面間隔は、図 5 のベンゼン環が垂 PHT 直に立っている場合入射角 0.1° に合わせて取り出し角も 0.1° となる。しかしながら、図 6 に示すように、面が基板面に対して傾斜を持っている場合、傾斜に合わせて入射角が変化するため、取り出し角が変化する。

このように PHTS のチルト角を調べるため、 2θ を $q=22.31$ の位置に固定し、取り出し角を変化させた(図 7)。

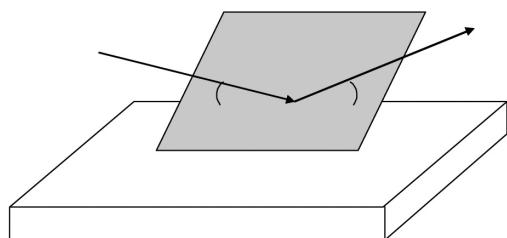


図 6.PHTS チルト角と入射角の取り出し角の関係

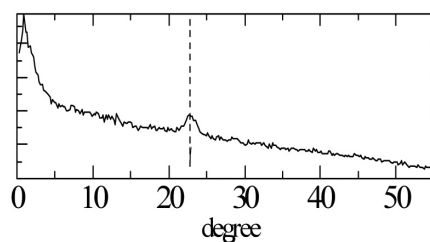


図 7.GIXD ピーク($q=22.31$)の取り出し角依存性

図7に示されるように、取り出し角が 0.9° で最大のピークを持ち、 22.7° にも小さなピークが見られる。これは、多くのPHTSはほぼ垂直に立っているが、末端シロキサンからの束縛のため、本来のベンゼン環の面間隔よりも短い 2.9 \AA となっているため、ひずみが生じ、そのひずみを開放するため、一部、 22° のチルト角を持って存在していると考えられる(図8)。

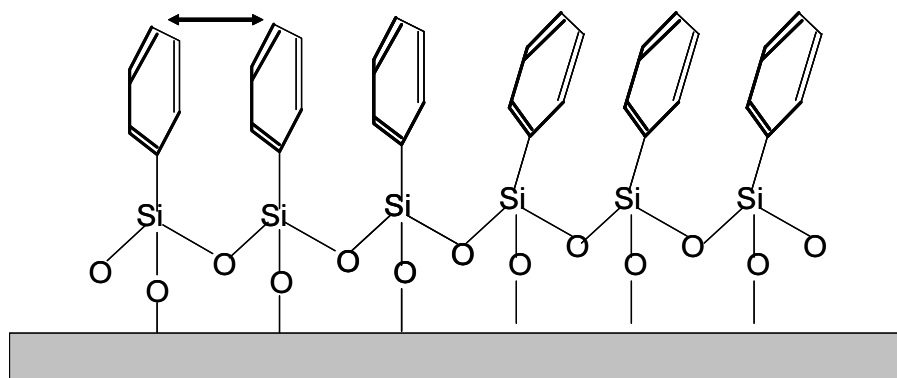


図 8.PHTS 単分子膜の模式図

【まとめ】

膜厚約 5 \AA の自己組織化単分子膜 PHTS の GIXD 測定を実施した。 1 nm 以下の薄膜構造解析としては初めての結果である。さらに、取り出し角依存性を調べることにより PHTS 単分子膜の詳細な構造が明らかとなった。

【今後の展開】

本課題の実験結果から、 1 nm 以下の超薄膜である自己組織化単分子膜の構造解析において、SPring8 を利用した GIXD 測定が極めて有効であるという知見を得た。今後、有機デバイスへ応用展開するための最適化に向け、種々の化学構造を有する自己組織化単分子膜について、SPring8 を有効に利用したいと考えている。

【謝辞】

本課題の測定に際し、財団法人 高輝度光科学研究センター 坂田修身様、佐藤眞直様、北野彰子様、川上修様にご指導頂きました。ここに、深く感謝致します。