

実験課題番号：2006A0191、2006A0245（※）

実施課題名：自己組織化単分子膜の高次構造解析

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：鳥居昌史

共同実験者：加藤拓司、後藤大輔

使用ビームライン：SPring-8 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、薄膜間の界面に着目した自己組織化単分子膜を利用する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、シロキサン系自己組織化単分子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いため、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)測定で実施し構造解析を実施すると共に、有機半導体素子を作製し有機/無機界面制御の有機半導体特性に対する影響を調べた。

## 【測定サンプル】

まずフェニルトリクロロシラン(PHTS)からなるシランカップリング剤溶液に2種類の手法を用いてSi基板を浸漬し、測定サンプルを作製した(図1)。これらの測定サンプルをBL13XUで用いたGIXD測定により構造解析を実施した後、有機半導体材料を製膜した上で、半導体特性評価を行い、分子膜構造の有機半導体特性への影響を調べた。

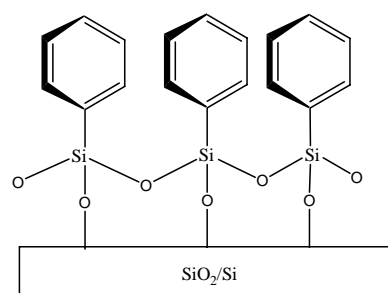


図1:PHTSの模式図

【測定方法】

SPring8 BL13XU を利用し、GIXD 測定を実施した。入射波長は 0.100nm、入射角は X 線反射率測定から有機層の臨界角である 0.1° とした。入射スリットを用いて 1mm ×100 μm 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。

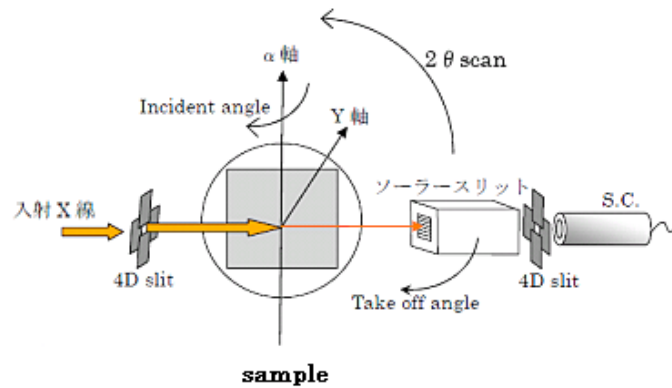


図 2. 測定装置概略図

図 3 に2種類の方法を用いて製膜した分子膜の GIXD 測定結果を示す。サンプル(a)は  $q=22.31\text{nm}^{-1}$  ( $d=2.9\text{Å}$ ) に鋭い回折ピークが確認されており、自己組織化単分子膜が構築されていることが分かるが、サンプル (b) では回折ピークが確認されず単なる表面処理しかなされていない分子膜でしかないことが分かる。それぞれについて水接触角を測定したところ、共に処理を施さなかった場合よりも水接触角が大きくなり、ほぼ同レベルの値を示していることから、マクロ物性としては共に表面処理効果が得られている。

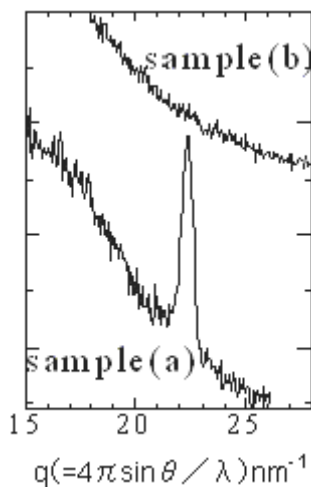


表1: 各サンプルの物性値

	sample(a)	sample(b)	処理なし
水接触角	77.4	74.0	50.3
移動度	2.80E-03	1.30E-03	5.60E-04

図3: 2種類の PHTS の GIXD 測定

一方で図 4 に sample(a)、sample(b)を基板/有機層の界面処理層として用いて、実際の有機半導体素子を作製し、有機半導体特性を調べた結果を示す。また移動度を表1に併記した。横軸はゲート電圧を示し、それぞれのゲート電圧をかけた時のドレイン電流を縦軸に示す。またこの時いずれもドレイン電圧は-20V である。

サンプル(a)、(b)共に水接触角はほぼ同じであった(表1)にも関わらず、移動度ではサンプル(a)、(b)に大きな差が確認され(図 4)、単分子膜の分子レベルでの構造が特性に影響していることが明確に示されている。

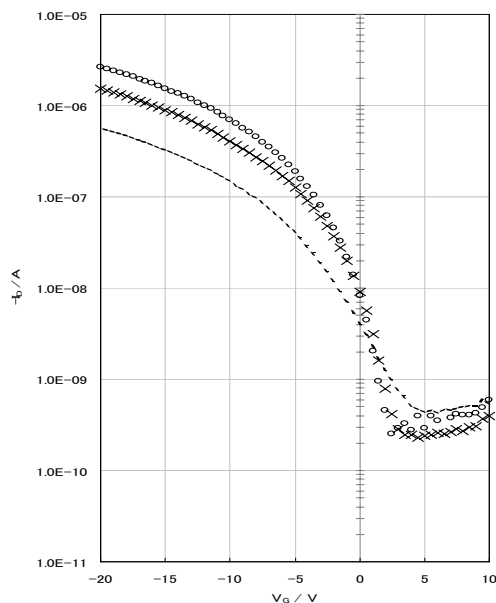


図 4: ○;sample(a)、×;sample(b)を利用した有機半導体特性、点線はいずれの処理も施さなかった場合の結果

### 【まとめ】

近年、自己組織化単分子膜に関する研究が数多くなされ、特にデバイスへの応用に注目が集まっている。しかしながら長らくシランカップリング剤として表面状態をマクロに変化させる目的で使用されてきた歴史的背景もあり、その構造を確認することなく自己組織化単分子膜と称して報告されている例が見られる。本研究で明らかになったように、自己組織化していない単なる分子膜であっても界面特性を変化させることはできるが、GIXD 測定により周期構造が確認できるほどの“自己組織化”単分子膜を構築することにより始めて自己組織化単分子膜の機能を発揮させることができ、注意深く研究を進める必要が明らかとなった。

### 【今後の展開】

自己組織化単分子膜は古くから界面処理剤として利用されてきたが、余りにも薄いことから構造解析が実施されないまま、マクロな物性を用いて評価されてきたため、構造解析を実施されずに報告される例が数多く見られる。SPring-8 を利用することにより数 nm レベルであっても構造解析を実施できることから、今後も SPring-8 を利用した自己組織化単分子膜の構造解析により効率的な自己組織化単分子膜の構造解析を進めていきたい。

また、加熱による構造の変化をはじめ、環境変化による構造変化など詳細な構造解析は装置を若干改造する必要はあるが積極的に進めて行きたいと考えている。

**【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 堀江一之様、坂田修身様、佐藤真直様、北野彰子様、小金沢智之様にご指導頂きました。ここに、深く感謝致します。