

# 自己組織化単分子層の表面回折

## Characterization of self-assembled monolayer by grazing incidence x-ray diffraction

実験課題番号 2004A0335-NI-np-TU

使用ビームライン BL19B2

実験期間 2004/3月18日～ (西暦年)2004/3月20日 (6シフト)

実験責任者所属機関及び氏名 谷 克彦 (Katsuhiko Tani) (株) リコー中央研究所

共同実験者

加藤拓司 (Takuji Kato) (株) リコー中央研究所

鳥居昌史 (Masafumi Tarii) (株) リコー中央研究所

岩田周行 (Noriyuki Iwata) (株) リコー中央研究所

牧田憲吾 (Kengo Makita) (株) リコー中央研究所

佐藤真直 (Masugu Sato) JASRI

### 1. はじめに

近年、有機エレクトロニクス分野で有機単分子層の利用が注目されている。有機エレクトロニクス・デバイスは、軽く薄く携帯性がよい。また、曲がるので取り扱い易くユーザーメリットは大きい。一方、スピノコートなどで簡単に作製できるため、製造コストが安く産業的メリットがある。電気メーカを始め多くの企業で、実用化を目指した研究開発が行われている。特に、自己組織化単分子層の利用は、有機物の欠点であった構造制御を可能にし、劣化低減が期待できる。

有機単分子層の歴史は古く、まず LB 法が利用されて来た<sup>1)</sup>。後に、シリコン基板上にシランカップリング剤を用いる方法(シロキ酸系単分子膜)<sup>2,3)</sup>や、金基板上にチオールを化学吸着あるいは物理吸着させる方法(金-チオール系単分子膜)<sup>4)</sup>などが知られるようになった。金-チオール系単分子層は、STM の登場により、原子像が得られる材料として、測定手段と共に発達し、現在デバイス化を視野に入れた取り組みがなされつつある。ここでは、分子配向・構造評価が常に並行して行われて来た<sup>4,5)</sup>。これに対して、シロキ酸系単分子膜は、Sagiv, Ulman らが中心となり、1980年代から盛んに研究されて来ている<sup>2,3)</sup>。しかし、表面特性(例えば、水接触角)などに注目が集まっていた事もあり、X線反射率による膜厚測定や、視斜角入射 X線回折による面内周期構造だけに限られ、十分な構造評価を行わずに、単分子層の結果として報告される例が数多く見られる。そのため、Sagiv<sup>6)</sup>の指摘にもあるように、報告者によって結果が異なる例が数多い。このような状況を踏まえ、リコーでは、X線反射率、表面回折、などを始めとする構造評価を多角的に行いつつ、有機単分子層の材料開発を進めている<sup>7)</sup>。本課題実験は、表面回折による自己組織化単分子層の二次元配列構造の評価に関する。

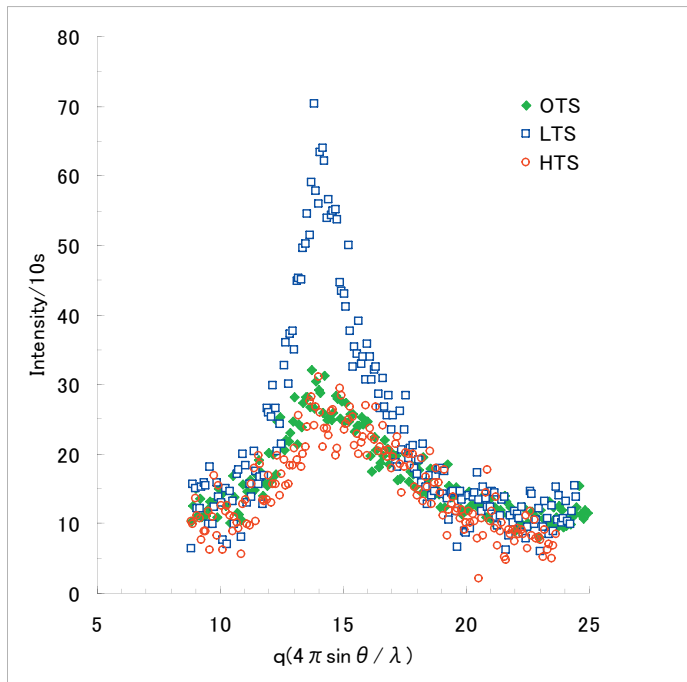
### 2. 実験

測定試料は、OTS (オクタデシルトリクロロシラン)、LTS (ラウリルトリクロロシラン)、HTS (ヘキシルトリクロロシラン) を用いて Si (100) 基板上に作製した単分子層である。

表面回折実験は、SPring8, BL19B2 の多軸回折装置を用いた。光子エネルギーは 10keV、試料表面は水平で上方を向ける。表面回折のため散乱ベクトルは試料表面内(水平面内)にある。入射スリットは 0.03mm (垂直) × 10mm (水平)、シンチレーション検出器の前には、発散角 0.2 度のソーラーズリットを設置した。X線照射時の試料周囲は、He ガスで置換してある。

まず、X線反射率の測定を行い、その結果から、射入射視斜角を、Si 基板の臨界角内の  $\alpha = 0.15^\circ$  に設定し、表面回折の測定を行った。これらの有機単分子層の厚みは、2nm 程度と非常に薄いため、SPring8 を用いてもカウント数が非常に低く測定は非常に困難であった。

### 3. 結果と考察



図は、3種類の自己組織化単分子層からの表面回折結果である。OTS, LTS, HTSとも、 $q(=4\pi \sin \theta / \lambda) \approx 13 \sim 14 [\text{nm}^{-1}]$ , すなわち、 $1/d = 2.23 \sim 2.37 [\text{nm}^{-1}]$  付近に、 $\text{FWHM} \approx 1 [\text{nm}^{-1}]$  程度の、ブロードなピーク（ハローバンド）が観測できた。回折強度は非常に弱いため、高次の反射を観測するのは困難である。1次の回折ピークが、アモルファス様のブロードなハローバンドであるため、2次元面内の格子構造は存在しないと推定される。観測された回折ピークと半値幅から、それぞれの自己組織化層の二次元面内の分子配列の分子間距離とその分布ゆらぎを評価し、OTS:0.45nm ( $\pm 0.05$ ), LTS:0.43nm ( $\pm 0.05$ ), HTS:0.42nm ( $\pm 0.05$ ) を得た。基板面内の種々の入射方向から、 $\theta / 2\theta$  スキャンで、表面回折を測定し、得

られる回折像に変化がないこと、従って、自己組織化層は面内で等方的であることも確認した。

### 4. 参考文献

1. Inorg. Chem., 17, 176 (1978)
2. J. Am. Chem. Soc., 105, 674 (1983)
3. J. Am. Chem. Soc., 110, 6136 (1988)
4. J. Phys. Chem. B, 106, 7139 (2002)
5. Applied Surface Science 144, 430 (1999)
6. “Langmuir”, 18(10), 3916 (2002)
7. 千葉大学共同研究結果報告書 (2004)