

## 有機単分子膜の XANES 測定

加藤拓司<sup>1</sup>、瀬戸山寛之<sup>2</sup>、鳥居昌史<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>(株)リコー 先端技術研究所、<sup>2</sup>SAGA-LS

【序論】近年有機超薄膜を利用した有機電子デバイスの研究が盛んに行われている。特に有機単分子膜による界面制御は電子デバイス特性を大きく左右するが、数 nm と極薄い領域の分析手段を必要とするため、界面制御層を把握することは困難であった。1990 年代後半から SPring8 を始めとする放射光設備の充実により、有機単分子膜の GIXD 測定などの分析手段が実用化され始めたが、結晶部位と非晶部位の切り分けや狙いの元素近傍の影響等詳しく調べる必要がある。そこで SAGA-LS BL12 を用いて Si 基板上に製膜した OTS、PhTS (図 1)、さらに直鎖アルキルを加えた PhC4TS からなる有機単分子膜の XANES 測定をトライアルユースにて実施した。

### 【結果】

OTS、PhTS、PhC4TS それぞれの XANES 測定結果を図 2 に示す。測定方法としては全電子収量法を用いて、 $10^{-9}$  torr の真空下で測定した。また分子軌道計算からアサインされた結果についてもあわせて示す。

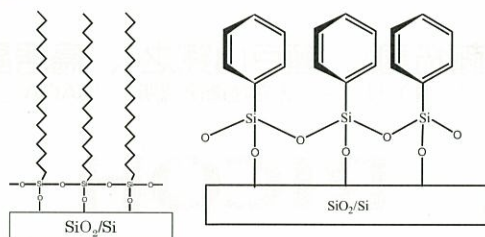


図 1 : OTS、PhTS の模式図

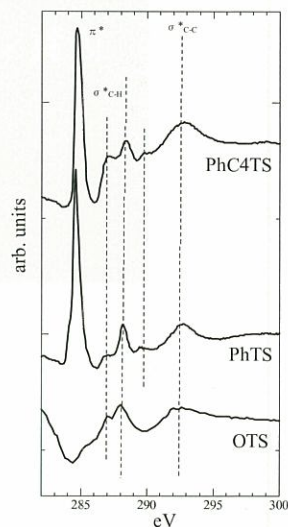


図 2 : 各単分子膜の XANES

詳細な解析結果については当日報告する。

【今後の展開】本実験結果が示すように SAGA-LS BL12 を用いて 1~2nm しかない有機単分子膜の XANES 測定が可能であることが示された。さらに偏向を利用した配向性やチルト角の確認、温度変化などを加えたより詳細な測定を実施していく。

# 佐賀SR-H18年度研究成果報告会

## 有機単分子膜の XANES測定

加藤拓司<sup>1</sup>、瀬戸山寛之<sup>2</sup>、鳥居昌史<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (株)リコー 先端技術研究所、<sup>2</sup>SAGA-LS

**RICOH**

### 目次

1. 背景
  - 1-1: 単分子膜について
  - 1-2: リコーでのこれまでの取り組み
2. 2006年度成果事例
  - 2-1: 有機単分子膜のXANES測定
  - 2-2: 有機単分子膜のGI-XANES測定
  - 2-3: 有機単分子膜のEXAFS測定
3. まとめ
4. 今後の展開

**RICOH**

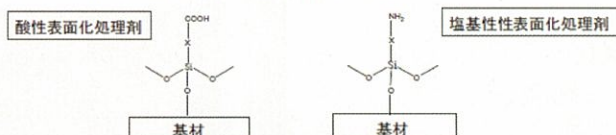
2007.03.20

1

## 単分子膜の歴史

### ①化学吸着(CS)法を用いたシロキサン系単分子膜

シランカップリング剤として古くから表面処理剤として知られている。



### ②LB膜 高秩序構造(1932年Langmuirがノーベル化学賞受賞。。。やっぱり古くから)

### ③LB法、CS法による“自己組織化”単分子膜の構造解析

1980年代～ Sagiv, Ulmannらが中心となって行われる

Sagiv: 報告者によって結果が異なる例が多い、と構造解析と併せた議論の必要性を指摘  
(SPM, XR, XPS, IRなどを用いた手法が中心→構造をマクロ&ダイレクトに評価が必要)  
→でも、数nmしかない。

2000年代～ 九大高原らによりSPRING8を用いたGIXDでOTSの詳細な構造解析に成功

→SPRING8 BL13の利用により2nm～3nmの超薄膜であっても構造解析が可能となった。

## 単分子膜の種類

|          | LB method | chemisorption |                  |
|----------|-----------|---------------|------------------|
|          |           | シロキサン系        | チオール系            |
| 製膜方法の容易さ | ×(工程が煩雑)  | ○             | ○                |
| 基板選択性    | ○         | ○             | ×(金-チオール系に制限される) |
| SAMの確かさ  | ○         | ×(?)          | ○                |

CS法チオール系自己組織化単分子膜、LB膜  
・SPMを用いて直接周期構造の可視化  
(単結晶並みの構造を持つ)  
・SFGなどにより配向性評価  
構造と特性がセットが議論がなされてきている

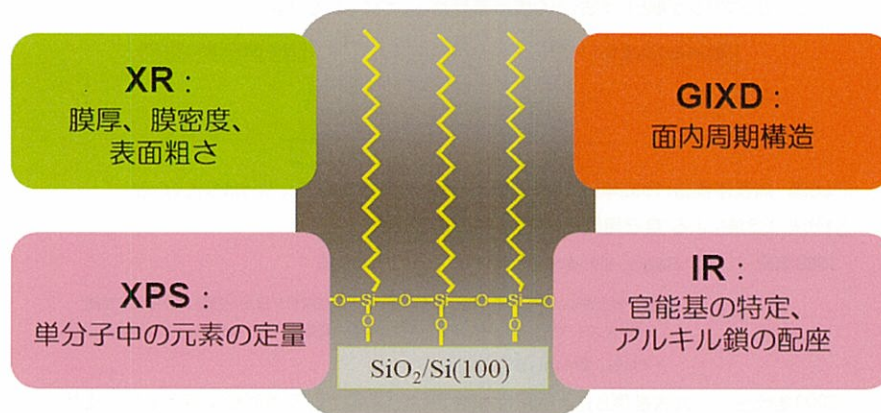
CS法シロキサン系自己組織化単分子膜  
・X線反射率測定による膜厚測定が主  
膜厚が薄い=チルト角??

CS法シロキサン系自己組織化単分子膜のメリット  
簡易操作で大面積、高均一表面の作製

=> 物性評価と構造確認を併せて行う必要がある。

## 背景: リコーでのこれまでの取り組み-1

オクタデシルトリクロロシラン(OTS)のGS法による製膜方法、構造解析手法の検討

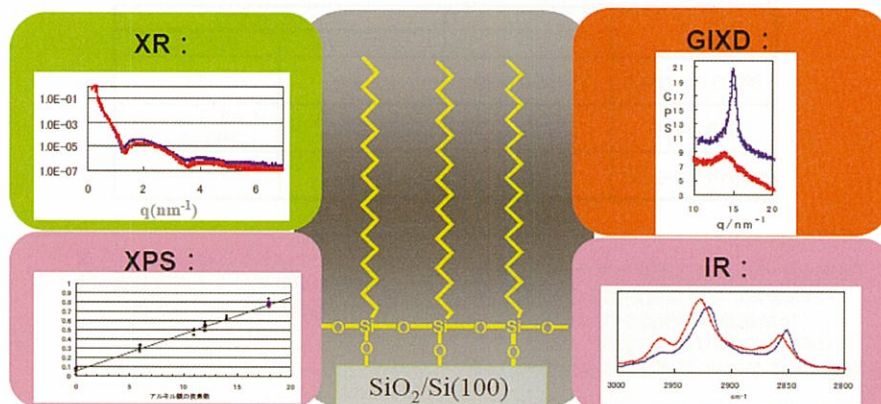


出展: 分子構造総合討論会2005  
(株)リコー 加藤、岩田、鳥居

**RICOH**

2007.03.20 4

## 背景: リコーでのこれまでの取り組み-2



青線: 自己組織化単分子膜、赤線は単なる分子膜

出展: 分子構造総合討論会2005  
(株)リコー 加藤、岩田、鳥居

**RICOH**

2007.03.20 5

## トライアル測定の背景

**GIXD**測定を中心に有機単分子膜であっても周期構造を有している部位については解析が可能となった。

しかしながら、周期構造部位の構造に偏った測定を行っている可能性もある。

周期構造がない部位を含めた情報を得たい  
→例えば動径分布関数



有機単分子膜の**EXAFS**、**XANES**測定の可能性を知りたい

## トライアル測定の目的

◎**CS**法により製膜したシロキサン系有機単分子膜の**XANES**測定により

①特定元素の微細構造（ここでは**C**に注目）

②偏向を用いた**GI-XANES**

について測定の可能性を確認する。

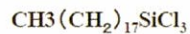
◎**EXAFS**の可能性（**C K-edge**）を確認する。

## 成果事例:測定サンプル

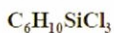
### 測定サンプル

#### シロキサン系化合物

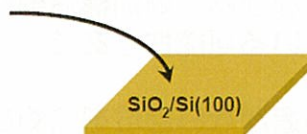
OTS (Octadecyltrichlorosilane)



PH (phenyltrichlorosilane)



PHC4 (phenylbuchiltrichlorosilane)



サンプル形状: 8mm□

基板厚さ: 525  $\mu$

#### CS法

- ① 濃硫酸によりSi基板を洗浄
- ② Si基板をシラン化合物 5mMのトルエン溶液に5分間浸漬
- ③ トルエン, アセトンにより洗浄

RICOH

2007.03.20

8

## XANES測定方法

### 測定方法(XANES)

測定装置: SAGA-SR BL12

測定方法: 電子収量法

測定核: C K-edge

エネルギー範囲: XANES 280eV~320eV

EXAFS 280eV~500eV

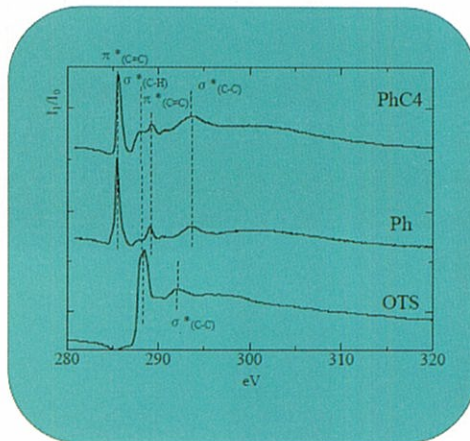
↑  
(サンプルにNは含まれていない)

RICOH

2007.03.20

9

## XANES測定結果



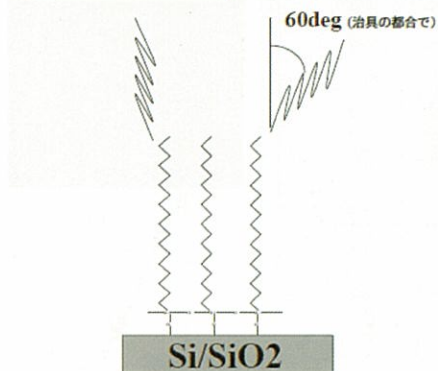
XANES測定により明瞭な  
吸収ピークが確認できる。

最表面における化学変化  
などを特定する上で有効

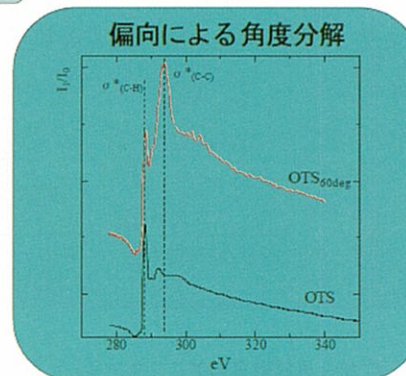
## GI-XANES

Normal Incident

(pseudo)Grazing Incident



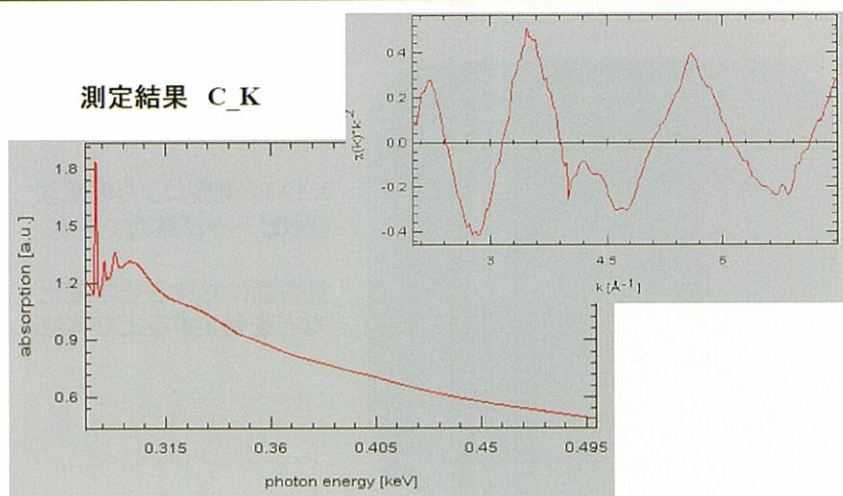
偏向による角度分解



更に角度を細かく変えることによりチルト角の解析ができる

## EXAFS測定結果(PH)

測定結果 C\_K

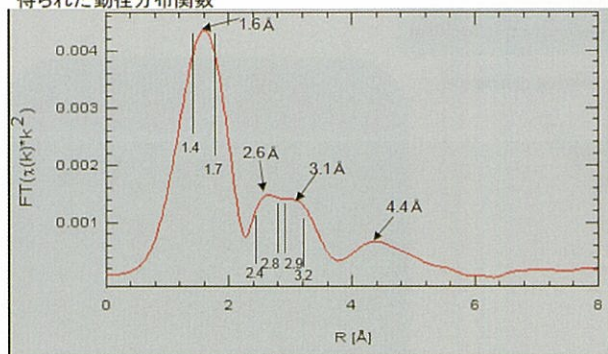


RICOH

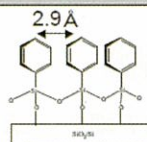
2007.03.20 12

## EXAFS測定結果(PH) - 2

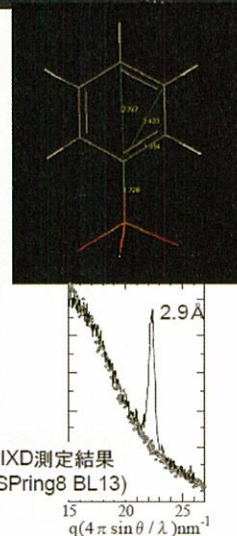
得られた動径分布関数



素人ながら見様見真似でここまでやったが。。。  
どなたかアドバイスをお願いします。



GIXD測定結果  
(SPring8 BL13)



RICOH

2007.03.20 13

## トライアルユース測定による成果のまとめ

- ①有機単分子膜(厚さ0.5nm~2.5nm)であっても、  
XANES測定は可能  
さらに角度分解XANESも可能であり、微細構造  
解析が実現できる。
- ②有機単分子膜のEXAFS測定も可能であり、およそ  
4~5 Å程度の範囲まで届いている可能性が高い(と思う)。  
ただし、今回のようにN K-edgeが邪魔をしないサンプルに限られる。

## まとめ

本課題の実験結果から、0.5~2.5nmの有機  
超薄膜である有機単分子膜の構造解析にお  
いて、佐賀SRを利用したXAFS測定の有効性  
が確認できた。

## 今後の展開

数nmレベルの有機単分子膜であってもNEXAFS測定は可能であり、さらにEXAFS測定についても可能性が示された。



有機単分子膜を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有機単分子膜のXAFS測定を実施し周期構造を有する部位のみならず動径分布関数を含めた微細構造解析を実施していく。