

視斜角入射X線回折測定による有機シラン単分子膜のナノ構造解析

古賀 智之^a, 森田 正道^a, 矢可部公彦^b, 酒井 敦史^b, 田中 敬二^b,
佐々木 園^b, 田尻 寛男^c, 坂田 修身^c, 高原 淳^a

^a九州大学・有機化学基礎研究センター, ^b九州大学大学院・工学研究院, ^c高輝度光科学研究センター

緒言

有機シラン単分子膜は、分子の二次元空間分布がナノメートルレベルで制御され、かつ基板とも強い相互作用により固定化されている熱的、機械的に安定な有機超薄膜であり、ナノマシン用のトライボ薄膜や有機FETの基板としてのナノテクノロジー分野への応用が検討されている。有機シラン化合物は、分子鎖の長さ、剛直性など、その分子構造が単分子膜の結晶性、絶縁性、ナノトライボロジー特性などの単分子膜の性質に強い影響を及ぼしていることが明らかにされている。しかしながら、有機シラン単分子膜の物性に、有機シラン化合物の分子構造が及ぼす影響についてはほとんど研究が進展していない。有機シラン単分子膜のナノ構造を解析し、薄膜調製にフィードバックすることにより、新規な材料の構築が可能となり、ナノテクノロジーの大きな発展が期待される。

本研究では、有機シラン単分子膜の二次元結晶構造、結晶のサイズや結晶の乱れなどの表面ナノ構造を視斜角入射X線回折(GIXD)測定により評価し、二次元超薄膜のナノ構造に関して基礎的な知見を得ることを目的とする。

実験

有機シラン化合物として長鎖アルキル基を有するオクタデシルトリクロロシラン(OTS)、及び芳香族系有機シラン化合物であるp-ターフェニルトリクロロシラン(TPhS)、p-ターチエニルトリクロロシラン(TThS)を用いた。有機シラン単分子膜は親水化処理

したSi基板表面に溶液法および水面キャスト法により製膜した。GIXD測定はBL13XUの多軸X線回折測定装置を用いて行った。GIXD測定の光学系を図1に示す。X線の波長は0.123或いは0.128 nmであった。GIXD測定において、X線の入射角(α_i)は臨界角近傍の0.10度とした。試料からの回折X線はシンチレーションカウンターを用いて面内方向から検出した。測定中は、Heガスを測定セル内に流し測定雰囲気He置換することにより、放射光照射による試料の分解を低減した。GIXDプロファイルは、清浄なSiウエハーの回折X線の強度をバックグラウンドとして差し引き、さらに入射X線の強度を補正することにより得た。

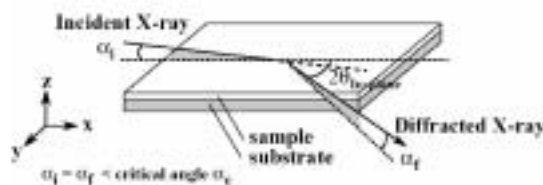


図1 GIXDの光学系

結果、および、考察

図2 (a)-(c)はそれぞれOTS、TPhS、TThS単分子膜のGIXDプロファイルである。図2において、 $q_{xy} (= (4\pi/\lambda)\sin\theta)$ は散乱ベクトル、 θ と λ はそれぞれBragg角と用いたX線の波長である。図2(a)のOTS単分子膜において観測された $q=15.0\text{ nm}^{-1}$ ($d=0.419\text{ nm}$)の回折は、OTS単分子膜の六方晶相の(10)面間隔に対応している。[1]¹⁾従来の実験室レベルでの光源では1週間以上の

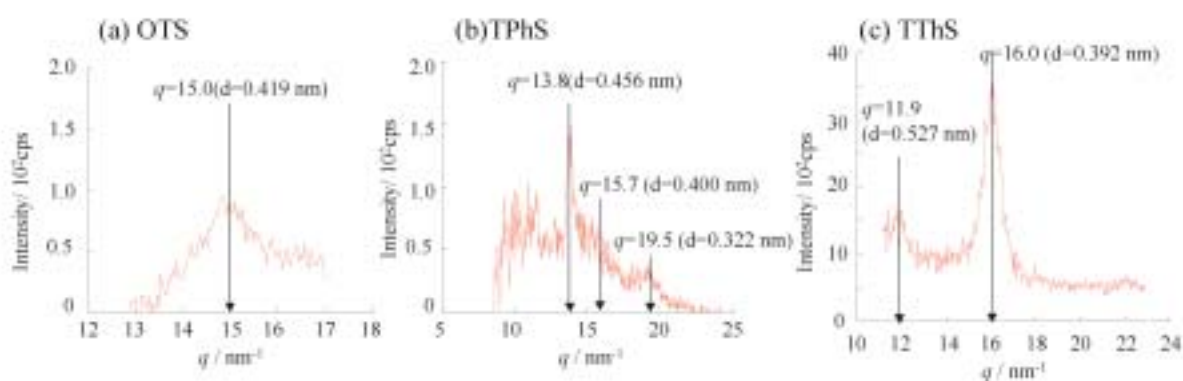


図2 入射角 $\alpha_c = 0.10$ 度における (a) OTS、(b) TPhS、(c) TThS 単分子膜の GIXD プロファイル

積算時間が必要であったのと比較して、放射光を利用した本実験では1時間とごく短時間で良好な回折プロファイルが得られた。一方、図2 (b) の TPhS 単分子膜は $q = 13.8 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.456 \text{ nm}$) と $q = 19.5 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.322 \text{ nm}$) に比較的鋭い回折ピークが、 $q = 15.7 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.400 \text{ nm}$) にブロードなピークが観測された。更に図2 (c) の TThS では $q = 11.9 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.527 \text{ nm}$) 及び $q = 16.0 \text{ nm}^{-1}$ ($d = 0.392 \text{ nm}$) に鋭い回折ピークが観測された。TPhS、TThS のような芳香族系有機シラン単分子膜の分子鎖凝集構造についての詳細な解析はこれまでに行われておらず、本実験で初めて結晶構造の存在が確認された。TPhS 分子と TThS 分子は剛直な芳香環を有しており、長鎖アルキル基を有する OTS に比べて大きな分子断面積を有していることが示唆される。

今後の課題

今回2002Bの課題により、BL13XUにおけるGIXD測定は、測定の精度および迅速さから、有機シラン単分子膜の凝集構造解析に非常に有用であることが明らかになった。今回の測定結果を有機シラン化合物の分子設計にフィードバックし、分子構造と単分子膜の分子鎖凝集状態との関係を明らかにしたい。更に、有機シランタン分子膜表面にポリアルキルチオフェン等の有機導電性薄膜の製膜を行

い、単分子膜の凝集状態・表面自由エネルギーが導電性高分子薄膜の結晶性、および結晶構造に及ぼす影響を明らかにするため、引き続きGIXD測定を計画したい。

参考文献

- 1) K. Kojio, K. Omote, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir*, **16** (2000), 3932.

発表論文

- [1] A. Takahara, T. Koga, H. Sakata, M. Morita, H. Otsuka, *The 225th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, U.S.A. (March 23-27, 2003).