

(様式第4号)

実施課題名：微少液滴からの有機薄膜の構造解析

English：Structural Analysis for Organic thin films from slight ink droplet

著者氏名：加藤 拓司、松本真二

English：Kato Takuji, Matsumoto Shinji

著者所属：株式会社リコー

English：RICOH

1. 概要

近年、有機薄膜を用いた有機エレクトロニクスは、すでに実用化へ向けた動きが始まっている。機能発現の場である分子の集合状態を知ることは重要であるが、これまでスピンコート膜などを用いた構造解析が主であったため、本課題ではより実デバイスに近い微少液滴から結晶成長させた微少領域における薄膜 X 線構造解析に取り組み、微少液滴からの面内、面外 X 線回折測定に成功した。

(English)

In this study, we succeed to X-ray structure analyses for slight area where crystal was developed from slight ink droplet. It means X-ray structure analyses can be measured for crystal by real industrial process.

2. 背景と研究目的：

有機エレクトロニクスは界面現象であり、界面における有機材料の分子集合状態によりその特性が大きく左右される。そのため、有機薄膜の構造解析は機能を発現する場の分子集合状態を捉える上で重要であり、これまで薄膜 X 線構造解析を中心に取り組まれてきている。

しかしながら、近年、有機薄膜を用いた有機エレクトロニクスは、すでに実用化へ向けた動きが始まっており、これまで行われてきている薄膜での構造解析のみならず実デバイスに近い状態での構造解析の必要性が、今後重要性を増してくることは明白である。

そのため、これまでスピンコート、真空蒸着法などを用いて基板面上に均一な有機薄膜層を形成し、その構造を調べる事が主に行われてきたが、さらにプロセスも含めた検討が必要となる。

そこで、本研究では微少液滴から結晶成長させた場合と、真空蒸着法により成膜した有機薄膜との構造の違いを明確にし、今後のプロセスの課題を明確にすることを目的として実施した。

微少液滴はおよそ数十マイクロメートルであり、そのままでは X 線回折測定を実施することは困難である。そこで本実験では数マイクロメートルの微少液滴をアレー状に成膜し、九州シンクロトロン BL15 を用いれば測定可能である事を確認した。

3. 実験内容

《測定サンプル》

測定サンプルとしては当研究室で新たに開発した新規有機半導体材料を用い、真空蒸着膜、スピンコート膜、および、基板上でアレー状に液滴から結晶成長させた3種類のサンプルをそ

れぞれ測定した。

《測定方法》

測定方法としては、斜角入射 X 線回折法を用いて面内 X 線回折を行った。本研究で使用した測定光学系の模式図を図 1 に示す。

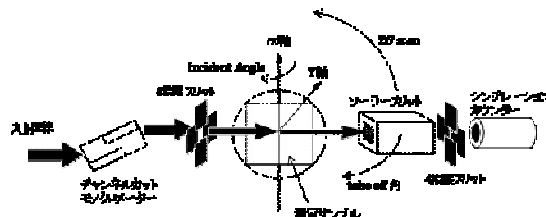


図 1：使用した測定系の模式図

《測定条件》

測定条件を下記に記す。

測定エネルギー：8KeV

入射角：0.2°

取り出し角：0.2°

検出器：シンチレーションカウンター

測定エネルギーとしてはサンプルへのダメージが少なく、且つ、高フラックスが得られる 8KeV を用いた。また入射角としては Si 基板の全反射領域である 0.2° を選択し、取り出し角も 0.2° とした。さらに測定面積を広げるため、シンチレーションカウンターの前にソーラスリットを配置した。

さらにサンプルの劣化を防ぐためにポリイミドで作成したセルを用いて、He 環境下で測定をおこなった。

4．結果、および、考察：

測定結果を図 2 に示す。上段から微少液滴からの結晶化膜、スピコート膜、蒸着膜の面内 X 線回折測定結果である。また微少液滴からの結晶化膜の段には He 置換セルに使用したカプトン膜からの回折を併記している。すなわちいずれの回折ピークでも同様に確認できる 5° 付近のブロードな回折はカプトン膜からの回折で

ある。

まず蒸着膜とスピコート膜を比べた場合の一番の違いは蒸着膜における 3.5° の回折ピークである。このピークは(001)のピークであり、本来、面外回折測定で観察されるべき回折である。真空蒸着法での成膜の場合、基板面の対して寝ている分子が多数存在することがすでに分かっているが、スピコート膜では寝ている分子の存在が抑えられている事が分かる。一方スピコート膜および微少液滴からの結晶化膜では(001)の回折はほぼなく、結晶方位に関しては優れている。

一方、本面内 X 線回折測定では蒸着膜とスピコート膜の膜厚、測定条件共に同じであるが、蒸着膜の方が回折強度は一桁強くなっており、蒸着膜は寝ている分子もいるが結晶性に優れている。

液滴からの結晶化膜とスピコート膜を比較した場合、液滴からの結晶化膜は占有面積がスピコート膜よりもはるかに少なく（およそ 1/100）回折強度が弱くてもいいはずであるが、スピコート膜とほぼ同程度の回折強度が得られており被覆体積を考えると蒸着膜と同程度の結晶性が得られている。さらにスピコート膜の寝ている分子の存在が抑えられる利点はそのまま残っている。

以上をまとめると当研究室で新たに開発された有機半導体材料の微少液滴からの結晶化膜は蒸着膜と同レベルの結晶性を有しており、さらに蒸着膜の欠点であった、寝ている分子がスピコート法並みに抑えられており、実プロセスに適応可能な材料である事が確認できた。

5．今後の課題

結果に示したように微少液滴から結晶化させた微少薄膜であっても、BL15 を用いて薄膜 X 線構造解析が可能であることを確認した。

この事は、通常のスピコート膜、蒸着膜と比較により、プロセスにおける取り組むべき課題を明確にすることが可能となり、今後、有機工

レトロニクスの実用化へ向けて本手法による構造解析はその重要性を増してくると考えている。

さらに加熱ヒーターを取り付け溶媒の蒸発過程における構造変化などを知ることができるようになると更に有益な情報が得られるものと考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

特許については出願準備中

7. キーワード

- ・ 面内 X 線回折
- ・ 有機薄膜
- ・ 結晶化

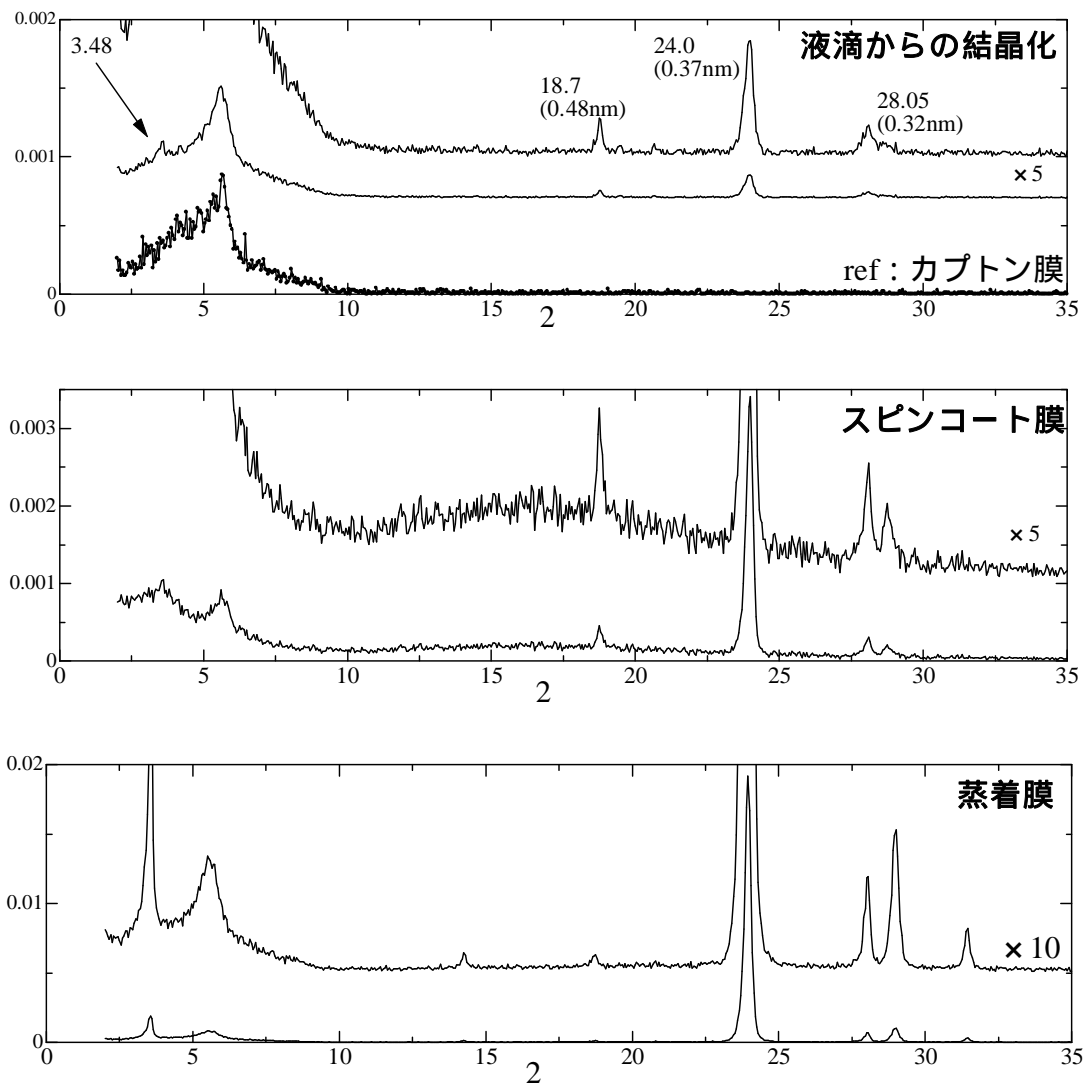


図 2 : 液滴からの結晶化膜、スピンコート膜、蒸着膜の面内 X 線回折測定