

1.実施課題番号:2005B0869

2.実施課題名:フラットパネルディスプレイ用有機エレクトロニクスデバイスの評価

3.実験責任者所属機関及び氏名:

コニカミノルタテクノロジーセンター(株)材料技術研究所 分析技術室 伊藤 博人

4.使用ビームライン:BL13XU

5.実験結果

5.1 利用目的及び利用結果の概要

近年フレキシブルなフラットパネルディスプレイの開発が盛んに行われている。有機 TFT デバイスはフレキシブルなフラットパネルディスプレイを構成する一要素と考えられる。高性能な有機 TFT デバイスを構築するには薄膜状の有機層の構造を制御する必要があり、その構造解析はデバイス開発にとって重要な要素である。今回、有機 TFT デバイスを構成する要素である下地自己組織化膜の評価及び有機半導体層の評価を試みた。自己組織化膜は有機半導体層を形成するための下地となる層で、炭素鎖を含むシラン化合物から成り、その厚さはほぼ単分子膜に相当する。この膜厚を正確に評価するため、X 線反射率測定を行った。また、有機半導体層については数 10nm の薄膜であること、層内で異方性がある可能性があることから、面内回折を含めた測定を行った。

自己組織化膜の X 線反射率測定による評価では SPring-8 の高輝度、高精度というアドバンテージによりダイナミックレンジ 8 桁の測定を迅速に行うことができ、膜厚が評価できた。更に有機半導体層の X 線反射率測定から、有機薄膜が層内で構造を有している可能性が示唆された。

また、薄膜 X 線回折測定から、有機化合物薄膜の構造の概略を知ることができた。

5.2 利用方法及び利用の結果、得られた主なデータ

実験は戦略課題プログラムの枠内で実施した。実験の内容は以下の通りである。

5.2.1 試料

1)下地自己組織化膜の膜厚測定

基板として熱酸化膜つきシリコンウエハーを用いた。熱酸化膜の厚さは約 200nm である。下記に示す 3 種の化合物の溶液を塗布し熱酸化膜つきシリコンウエハー上に自己組織化膜を形成したものを試料とした。

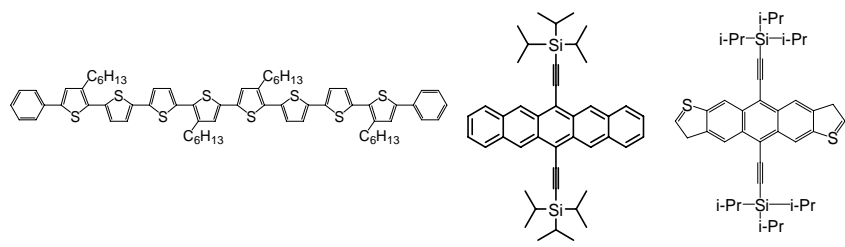
SAM1: オクチルトリクロロシラン (OTS と略す)

SAM2: オクタデシルトリクロロシラン (ODTS と略す)

SAM3: フェニルプロピルトリクロロシラン (PhC4 と略す)

2)有機半導体層の構造解析

有機半導体材料としては以下の 3 種を用いた。化合物の構造を以下に示す。



化合物 1

化合物 2¹⁾

化合物 3

図 1 有機半導体材料の構造式

それぞれの基板として OTS 膜を下地膜とした熱酸化膜つきシリコンウエハー上にスピコートあるいは溶液を流し、有機薄膜を形成したものを試料とした。

5.2.2 測定、データ解析

X 線回折測定は SPring-8 のビームライン BL13XU に設置の表面構造解析用ゴニオメータ ATX-GSOR を使用した。X 線の波長は 0.99986 であった。装置制御、データ収集には理学電機製 ATX-CrystalGuide を使用した。X 線反射率測定、回折測定ともアライメント調整をした後実際の測定を行った。また、X 線反射率プロファイルの解析には理学電機製 GXRR (バージョン 2.1.0.0)、回折データの解析には理学電機製 ATX データ処理 (バージョン 6.3.3) を使用した。

5.2.3 結果及び考察

1) 下地自己組織化膜の膜厚測定-X 線反射率測定結果-

SAM1 ~ 3 を用いて自己組織化膜を作成した試料の X 線反射率測定結果を図 2 に示す。尚、測定は各試料について測定場所を変えて 2 回行っている。

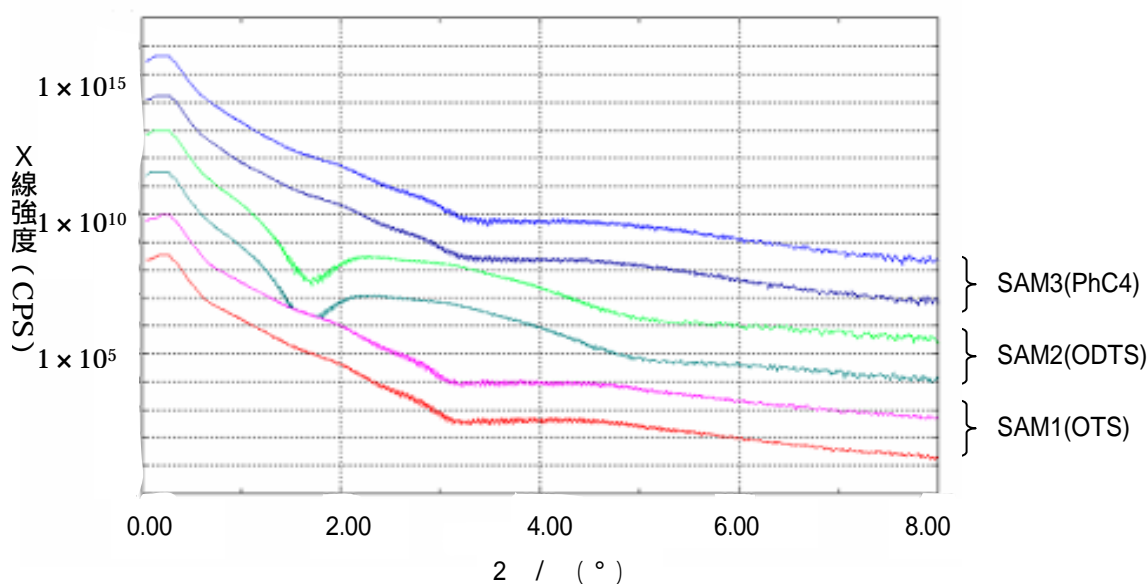


図 2 自己組織化膜の X 線反射率曲線

上記結果を解析し、自己組織化膜の厚さを評価した結果を表1に示す。尚、膜厚解析は膜構成が図3であると仮定し実測値とシミュレーションカーブのフィッティングを行い、R 値が 0.03 以下となったシミュレーション結果のパラメータを採用した。

表 1.X線反射率測定より求めた
自己組織化膜の膜厚

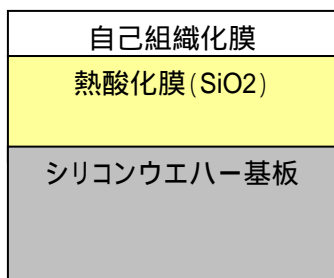


図 3 自己組織化膜のモデル

		SAM 膜厚 (nm)
SAM1 (OTS)	1	1.29
	2	1.31
SAM2 (ODTS)	1	2.70
	2	2.74
SAM3 (PhC4)	1	1.34
	2	1.37

また、今回有機半導体材料 1 にて薄膜形成した試料についても X 線反射率測定を行った。X 線反射率測定結果を図 4 に示す。

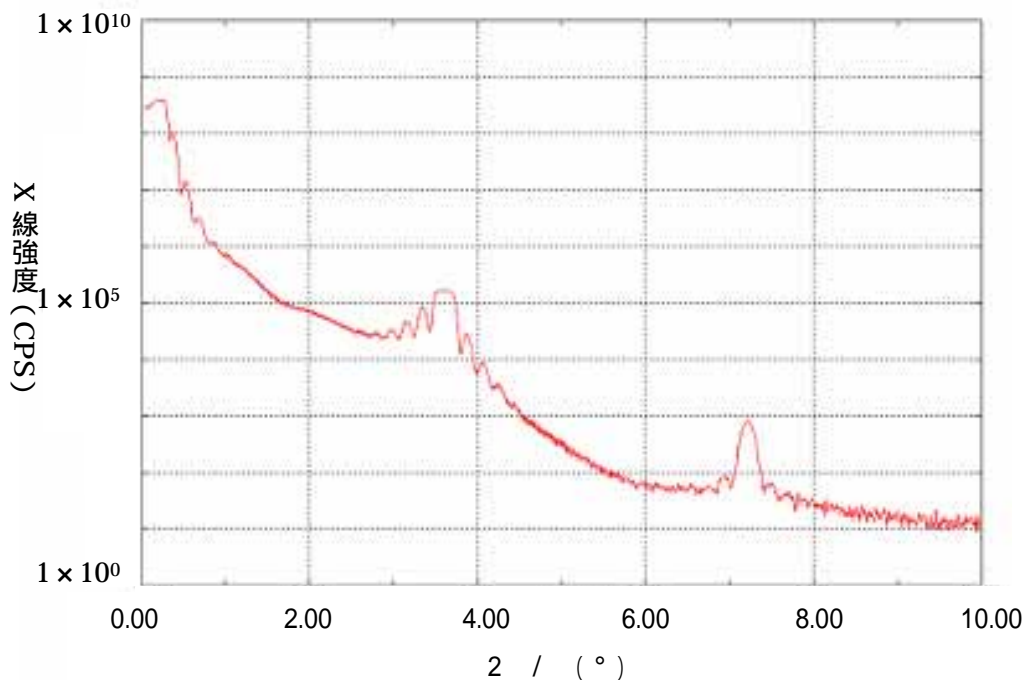


図 4 化合物 1 薄膜の X 線反射率曲線

化合物 1 を用いた有機薄膜の X 線反射率曲線は他とは異なるプロファイルを示した。フィッティングが十分に行えず、明確な層構造は明らかにできていないが、無機半導体超格子構造を測定した際に見られるパターンに類似しており、密度の異なる層が交互に積層されている状況を示している可能性がある。

2)有機半導体層の構造解析-有機薄膜のX線回折測定結果-
各化合物の薄膜のX線回折パターンを以下に示す。

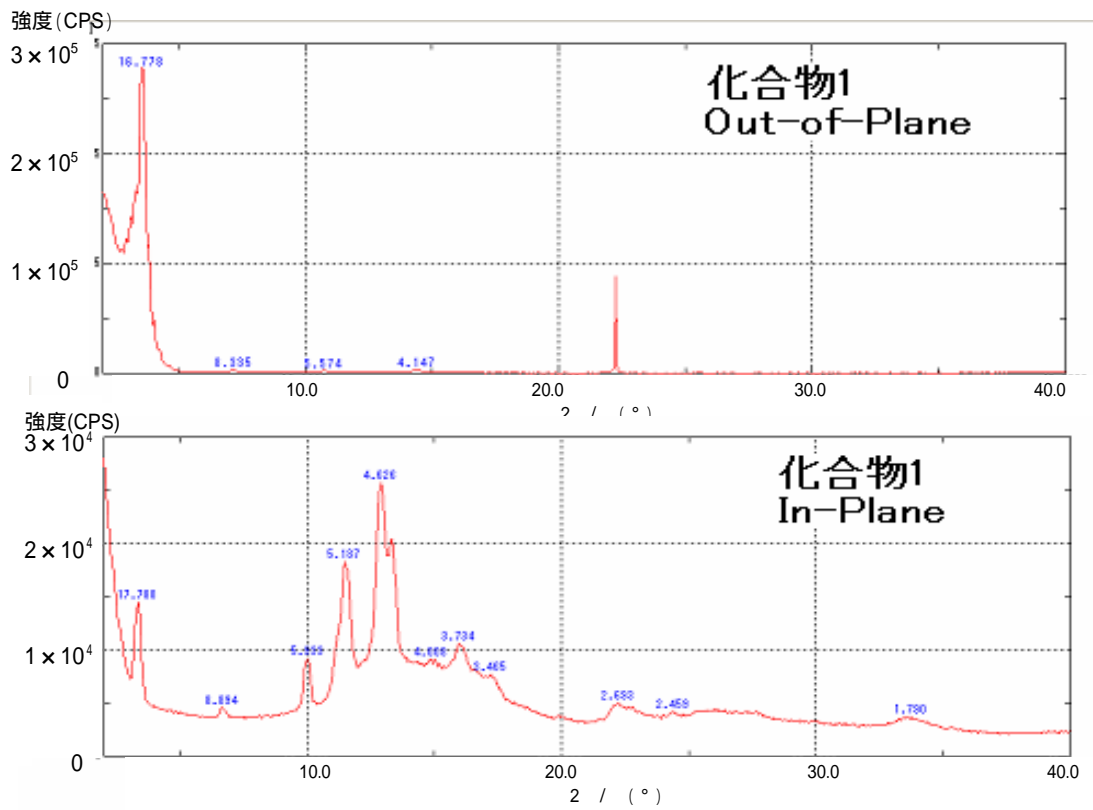


図5 化合物1のXRDパターン

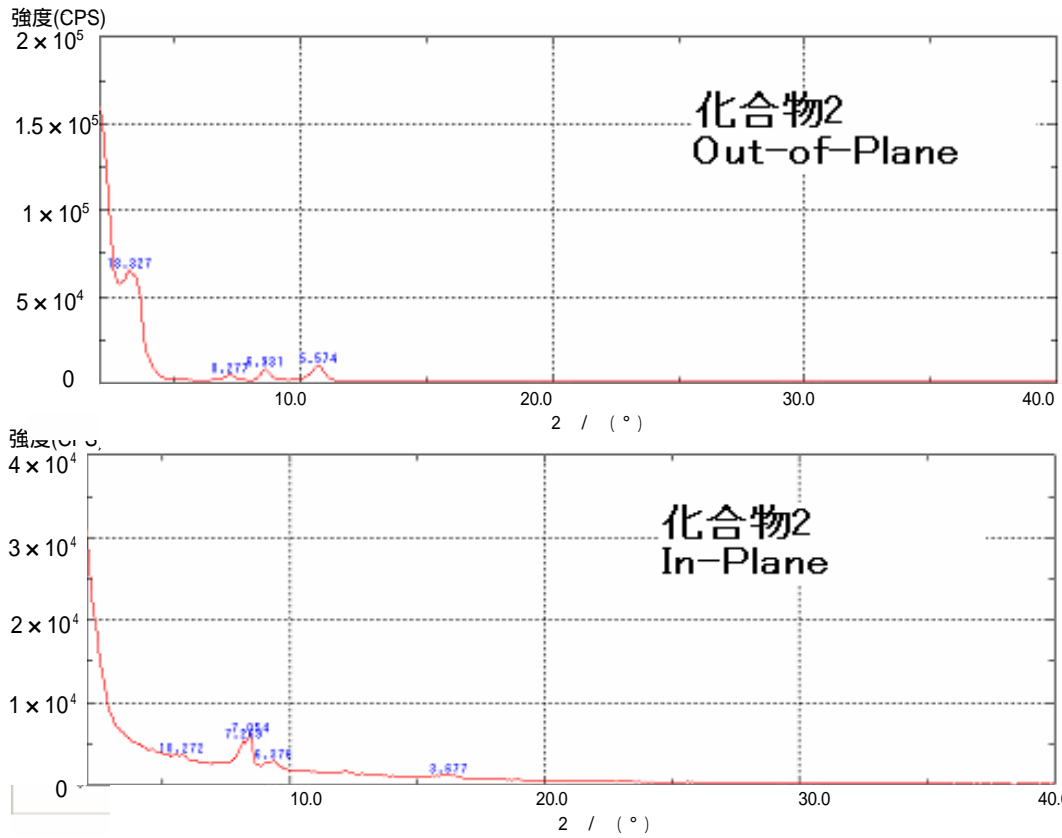


図 6 化合物 2 の XRD パターン

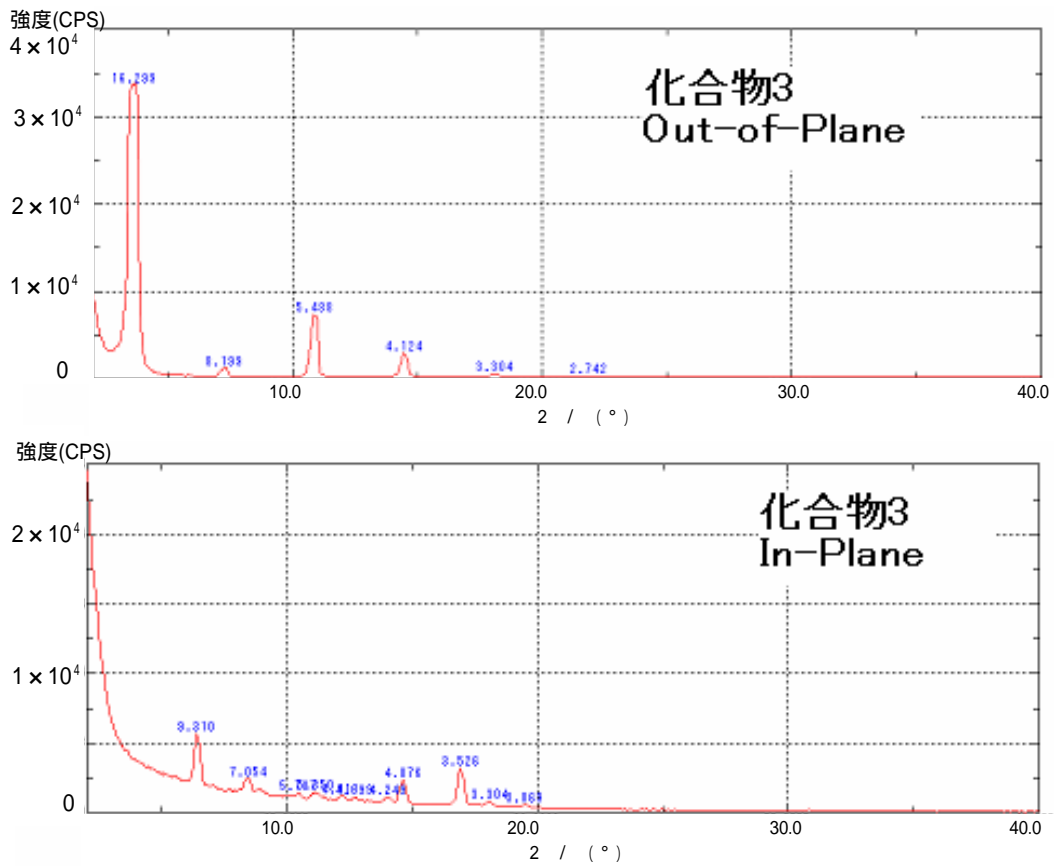


図 7 化合物 3 の XRD パターン

いずれの化合物においても Out-of-Plane 測定では単位格子の長軸に相当すると推察される回折ピークを観察した。一方、In-Plane 測定では化合物分子間に相当すると推察される回折ピークを観察した。いずれの化合物も長軸を基板に垂直にして配向しているものと推察される。

6. 結言

有機エレクトロニクスデバイスに用いる自己組織化膜及び有機薄膜の構造解析を行った。その結果、

1. 自己組織化膜の膜厚を求めることができ、比較的均一に製膜されていることが分かった。
2. 有機薄膜が多層構造を有している可能性が示唆された。
3. 有機薄膜が一定方向に配向していることが明らかになった。

今後、エレクトロニクスデバイスの特性と有機薄膜の構造の関連について確認したいと考えている。

7. 参考文献

- 1) Marcia M. Payne *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(14) 4987(2005)