

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 29 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790095

研究課題名(和文) 機能性薄膜材料の開発に向けたマイクロGISAXS法の開発

研究課題名(英文) Development of micro GISAXS system for the development of the functionla poymer thin films

研究代表者

小川 紘樹 (Ogawa, Hiroki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00535180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ソフトマター材料における薄膜構造の塗布評価システムを構築することである。放射光による反射型の小角散乱法測定における高時間・空間分化能測定を可能にするため、専用の塗布装置を開発することに成功した。これにより、ミリ秒単位での薄膜の形成機構を解明した。また、マイクロメートルサイズの高空間分解能システムを開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed the spin-coated system through the Grazing incident small angle scattering. Consequently, we succeeded to measure the evaporation process for the block polymer thin films.

研究分野：量子ビーム

キーワード：斜入射小角X線散乱 スピンコーター 高分子共重合体 自己組織化 表面・界面

1. 研究開始当初の背景

「量子ビーム」を用いた物質・材料研究は、超伝導物質や蓄電池、有機薄膜太陽電池など次世代エネルギー分野における機能発現機構の解明、材料設計にとって必要不可欠である。なかでも有機薄膜太陽電池に代表されるソフトマター材料は、柔軟性、軽量性、安価などの特長を持つが、非常に幅広い空間スケールで階層構造を有しており、それぞれの階層構造が相関することで物性を支配している。そのため、幅広い空間スケール(オングストロームからミクロンまで)での構造観察が非常に重要となってくることから、放射光や中性子を利用した構造評価法は非常に強力な手法である。その中でも、散乱・反射法は代表的な手段の一つである。ナノ構造評価方法の一つである反射型の小角散乱測定(Grazing Incidence Small Anngle X-ray Scattering)は、非常に浅い角度で試料にX線を入射し、その反射・散乱強度を測定する手法として急速に普及してきている。本手法は、非破壊で薄膜内部の界面構造や薄膜の深さ方向の構造を調べる方法として、機能性高分子薄膜材料の分野に急速に普及している。しかし本手法では、試料への入射角度が非常に浅いことから、集光されているビームを用いても、試料表面上にフットプリントとして広がっていく問題がある。例えば、スピコート中の揮発過程では、基板を高速回転させることで遠心力により成膜するため、空間によって膜厚が異なることが確認されている。このシステムに高空間分解能の測定機能を付与すれば、時間的・位置的にも不均一な界面の構造形成過程の解明ができると考え、専用のスリットシステムを開発する本研究の着想に至った。

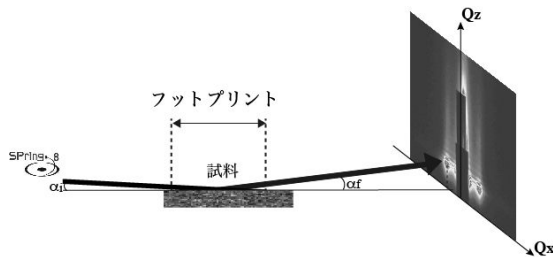


図 1. 反射型小角散乱法の概略図。

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射光を光源とする反射型の小角散乱 (GISAXS)法において、専用の高精度スピコーターの開発を行うことで、高時間分解能でのその場観測可能なシステムを構築する。また、スリットシステムを使った高空間分解能の測定手法を開発することで、空間・時間的に不均一な成膜プロセスを明らかにすることである。

3. 研究の方法

専用のスリットシステムの開発及び高精度スピコーターの開発を行うことで、高空間・高時間分解能でのその場観測が可能なシステムを構築する。実証実験では、局所界面構造の理解が欠かせない有機薄膜太陽電池材料を用いた下記項目について研究を実施する。高速揮発中における界面の形成過程を観測領域を変えて評価する。今回は、既存の放射光ビームラインや中性子への展開としての手法開発を目指しているため、スリットシステムを選択した。高精度スピコーターでは、市販のスピコーターでは、軸の振れが2.5μmになりビームサイズ以上の軸振れとなるため観測自体が困難である。そこで、エアスピンドルモーターを用いたスピコーターを開発し、サブミクロンサイズの軸振れを達成する。また本システムの構築に際しては、さらなる発展が必要である。入射ビームを制御するシャッターと検出器を同期しなければ、試料が回転中のため、観測領域が広がってしまう。そこで、高空間分解能を実現するために、スピコーターの回転、検出器の露光開始、シャッターの同期システムをミリ秒単位で構築することで、回転中でも高時間・高空間分解能で測定できるシステムを構築する。最終的には、回転式のスリットシステムと統合することで、本測定システムを完成させる。

間・高時間分解能でのその場観測が可能なシステムを構築する。実証実験では、局所界面構造の理解が欠かせない有機薄膜太陽電池材料を用いた下記項目について研究を実施する。高速揮発中における界面の形成過程を観測領域を変えて評価する。今回は、既存の放射光ビームラインや中性子への展開としての手法開発を目指しているため、スリットシステムを選択した。

高精度スピコーターでは、市販のスピコーターでは、軸の振れが2.5μmになりビームサイズ以上の軸振れとなるため観測自体が困難である。そこで、エアスピンドルモーターを用いたスピコーターを開発し、サブミクロンサイズの軸振れを達成する。また本システムの構築に際しては、さらなる発展が必要である。入射ビームを制御するシャッターと検出器を同期しなければ、試料が回転中のため、観測領域が広がってしまう。そこで、高空間分解能を実現するために、スピコーターの回転、検出器の露光開始、シャッターの同期システムをミリ秒単位で構築することで、回転中でも高時間・高空間分解能で測定できるシステムを構築する。最終的には、回転式のスリットシステムと統合することで、本測定システムを完成させる。

4. 研究成果

スピコート過程における機能性高分子薄膜の界面形成過程

本実験は、SPring-8 における BL03XU を用いて行った。スピンドルモーターを用いることで、面精度が2.5μmのGISAXS専用特殊スピコーターの開発に成功した。また、高さも200mm以下であることから、BL03XUのみならず汎用的に使用可能である。面精度の大幅な向上により、100μmの光源サイズを用いても、スピコート過程の測定を行うことが可能となった。加えて、分光干渉法を利用した非接触型の膜厚計測装置 (Hamamatsu Photonics, Optical

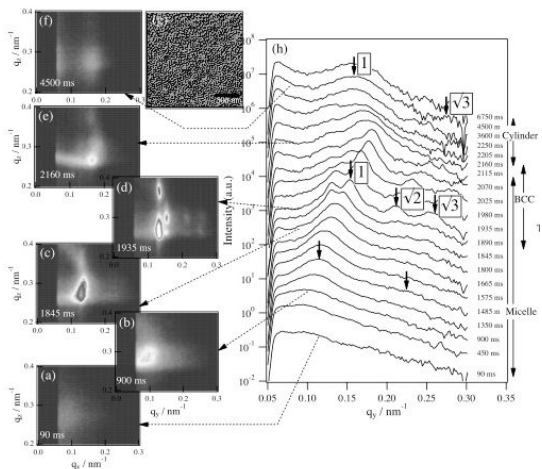


図 2. PS-*b*-P2VP のスピコート過程における in-plane プロファイル

Nanogauge C10178-01S)を組み合わせることで、回転と膜厚計測の同期測定を実現し、高時間分解能のその場測定が可能なシステムを構築した。このシステムを用いることで、機能性高分子自己組織化膜であるポリスチレン-ポリ 2 ビニルメチルスチレンブロック共重合体(PS-*b*-P2VP)薄膜における成膜過程におけるナノ構造評価を行った(図 2)。膜厚 100nm における PS-*b*-P2VP のスピコート過程における in-plane 方向における GISAXS プロファイルを示す。本測定では、入射角 0.14° の入射角で測定を行った。その結果、基板に垂直な方向に配向しているナノメートルのシリンダー構造の形成過程の測定に始めて成功した。揮発初期では、 $q_y=0.10 \text{ nm}^{-1}$ 近傍に P2VP 成分がコア、PS 成分がコロナとなるミセルを形成し、このミセル間の構造因子による散乱ピークが発現している。その後、1935 ms 後から $q_y=0.15 \text{ nm}^{-1}$ 近傍を 1 次ピークに対して、2: 3 の比率で発現していることから、BCC 構造に転移することがわかった。さらに揮発が進むにつれて、これらの散乱ピーク位置が、1935 ms から 2115 ms までの間に高波数側にシフトすることがわかった。ピーク位置の比率は一定の状態であることから、BCC 充填構造を保持した状態で *d-spacing* のみが変化していることが示唆される。その結果、スピコート中における揮発初期では、溶液中ではコア-シェル構

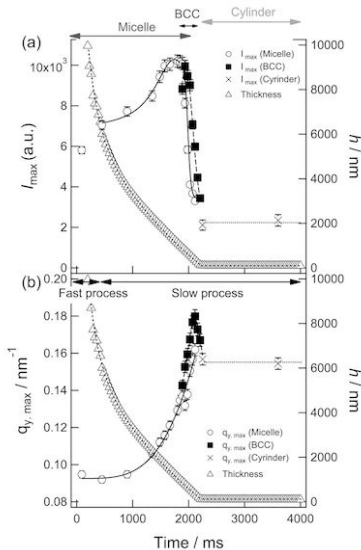


図 3. PS-*b*-P2VP のスピコート過程における q_{\max} , I_{\max} と膜厚の時間発展

造を形成しており、揮発が進むにつれて体心立方格子(BCC)構造を形成していることがわかった。その後、揮発がさらに進むにつれて、BCC 構造からシリンダー構造に転移することがわかった。シリンダー構造に転移後には、溶媒の揮発が完了し、ガラス化することがわかった。また、散乱強度の時間発展から、揮発初期では一旦散乱強度

が増加し、その後減少していくことがわかった。この結果から、溶媒がポリ 2-ビニルピリンジン(P2VP)から揮発することで、X線に対するコントラスト差が P2VP とポリスチレン(PS)+溶媒となるため、増加することが示唆された。その後、PS 側の溶媒が揮発することで、P2VP と PS のコントラスト差になるため散乱コントラストが減少することがわかった。また、BCC 構造へ転移は膜厚が 2000~1000 nm と比較的厚い状態で転移していることがわかった。さらに興味深いことに、膜厚が 1000 ~ 500nm の間で *d-spacing* が減少している。これは、急激な溶媒揮発によって BCC 構造の相間距離が小さくなっていることがわかった。BCC 構造からシリンダー構造への転移では、溶媒揮発が効率的に進むために、膜厚方向に凝集する結果、シリンダー構造に転移することが考えられる。以上の結果より、PS-*b*-P2VP 薄膜の形成過程に始めて成功した。この結果、自己組織化構造のパターンは、溶剤と高分子の親和性、溶剤の揮発速度、高分子のガラス化によって決まることが示唆された(図 4)。

また、専用のスリットシステムを開発し、フットプリントが mm サイズにまで減少す

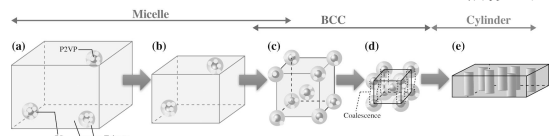


図 4. PS-*b*-P2VP のスピコート過程における構造変化

ることに成功した。しかしながら、位置依存性の測定を行ったところ、得られる散乱強度が著しく減少するため、高時間分解能での測定が困難であることがわかった。

GISAXS-CT 法の開発

上述のように、専用のスリットシステムを用いて X 線を小さくするだけでは、十分な散乱強度が得られなかった。そこで、フットプリントを小さくし、高空間分解能を実現するためには試料部分を回転させながら測定するトモグラフィー(CT)法との組合せに至った。GISAXS 測定とトモグラフィー

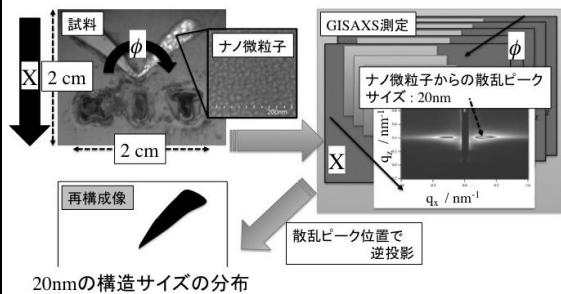


図 5. GISAXS と CT 法を組み合わせたイメージングの再構成手順

(CT)法を組み合わせた GISAXS-CT 法の手法では、(図 3)、面内方向におけるナノ界面構造を可視化することも可能になる。本手法は、X 線 CT 法と同じ様に試料を回転しながら GISAXS 測定を行うため、空間分解能はビームサイズと並進機構で決まることから、フットプリントの問題も解決する。その結果、フットプリントを cm から 500 倍程度の 100 μ m まで減少することに成功した。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

・ J. Wernecke, H. Okuda, H. Ogawa, F. Stewert, M. Krumrey. *Macromolecules*, 47, 5719-5727 (2014). doi: 10.1021/ma500642d

・ H.Ogawa, T. Miyazaki, K. Shimokita, A. Fujiwara, M. Takenaka, T. Yamada, Y. Sugihara, M. Takata. *J. Appl. Cryst.* 46, 1610-1615 (2013). doi:10.1107/S002188981302415

・ T. Xia, H. Ogawa, R. Inoue, K. Nishida, N. Yamada, G. Li, T. Kanaya. *Macromolecules*, 46, 4540-4547 (2013). dx.doi.org/10.1021/ma400506f

・ SPring-8 における GISAXS を用いた高分子薄膜構造研究会誌高分子 63 巻 2 月号 2014 年

[学会発表](計 5 件)

・ 斜入射 X 線小角散乱法を用いた表面・界面の分析と接着機構の解明 ポリマープロンティア 21 2015 年 1 月 16 日

・ GISAXS による高分子表面界面の構造解析の現状と今後の展開 第 63 回高分子討論会 2014 年 9 月 26 日

・ Ordering transition mechanism of nanostructures in spin-coated PS-bP2VP films. ISF Post Symposium; ICR Symposium on Polymer Crystals 2014 年 10 月 2 日

・ GISAXS の基礎と放射線利用のメリット 日本化学会第 94 春季年会 2014 年 3 月 30 日

・ In-situ GISAXS を用いた高分子ブロック共重合体バルク・薄膜の形成過程の解明 第 62 回高分子討論会 2013 年 9 月 12 日

[図書](計 件)

[その他]
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小川 紘樹 (OGAWA HIROKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00535180