

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410132

研究課題名(和文)多波長X線微小角入射散乱法による多成分複合系有機薄膜の精密構造解析とその手法確立

研究課題名(英文) Precise Structure Analysis of Multi-Components Organic Thin Films by Grazing Incidence X-ray Scattering utilizing Wide Energy X-rays

研究代表者

山本 勝宏 (Yamamoto, Katsuhiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30314082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子をはじめとする有機薄膜のナノメートルオーダーの構造解析として斜入射小角散乱(GISAXS)法が有効である。通常、用いるX線の波長は1-1.5 Åが主流である。近年、放射光のX線源は、様々な波長のX線を利用でき、国内ではテンダーX線領域(2-4keV)からハードX線領域(5-14keV)が利用できる環境が整っている。特定の元素の吸収端近傍のエネルギーを使うことで、特定元素の分布状態が解析でき、テンダーX線利用では、薄膜の厚み方向への深さ分解構造解析が可能である。特にテンダー領域におけるGISAXS法により試料表面近傍(数百100nm)と基板界面近傍での構造の違いを明らかにできることを示した。

研究成果の概要(英文)：Grazing Incidence X-ray Scattering (GISAXS) method is powerful tool to analyze mesoscopic structures in organic (polymer) thin films. Ordinarily, hard X-rays (1-1.5Å) are often used for GISAXS method. In recent, wide range of X-ray between 2 to 14 keV has been developed and normally available for GISAXS in the Japanese synchrotron facility. Utilizing X-rays near the absorption edge of target elements revealed spatial distribution of the target elements in thin films. Tender X-rays enables to analyze depth-resolved structure in the thin films. We found that different between the nano-structures near the surface and in vicinity of the substrate.

研究分野：高分子科学

キーワード：斜入射小角X線散乱 高分子薄膜 相分離構造 テンダーX線 異常小角散乱

1. 研究開始当初の背景

高分子材料のようなソフトマターが有する階層構造において nm オーダーの非破壊構造解析には小角 X 線散乱法(SAXS)が適しており様々な研究がなされてきた。また高分子の薄膜に関しては、微小角入射 X 線散乱法(GISAXS)による超薄膜(厚み nm オーダー)内部の構造解析が可能であることが申請者を含めが数多くの研究者によって示されてきた。近年、高分子アロイによる多成分複合系薄膜は有機太陽電池、量子ドットや金属ナノ構造体の創製テンプレート、選択分離・透過膜など今後のライフサイエンスや先端ナノテクノロジーを支える材料として重要視されている。薄膜の内部構造(相分離や非平衡状態)や、表面・界面といった微小・局所領域の構造・物性はバルクのそれらとは全く異なり、高付加価値材料創製には、薄膜の構造および構造形成・配向化、表(界)面の構造・物性を理解することが極めて重要である。メソスケールの構造解析には電子顕微鏡法による実空間観察も直観的に理解しやすく重要な手法である。しかし実空間像は局所空間のみの観測であること、非破壊測定ではないことなどから恣意性や任意性が入るため、逆空間(散乱法)観察と実空間観察の相補利用が不可欠という時代となった。構造の時間発展を捉えるには電子顕微鏡観察よりも、むしろ「その場」観察が可能である GISAXS 法は薄膜構造解析に極めて有効な手段である。さらに薄膜試料の詳細な空間構造解析・構造形成機構解明には、nm オーダーの深さ分解による解析や表面・界面との相互作用を知る必要がある。本申請研究では新たな GISAXS 法を提案し、薄膜の精密な構造解析を行う。一般に X 線散乱法によるソフトマターの構造解析には主に硬 X 線(波長 0.06 - 0.15nm あたり)が最も利用されている。近年は放射光 X 線源の利用が一般的となり、様々な波長の X 線が利用できる環境が整ってきた。それにより、特定元素の空間分布解析やその構造解析法として異常小角散乱(Anomalous SAXS: ASAXS)法がハードマターを中心にその有用性が示されてきた。ソフトマター分野では臭素や硫黄の吸収端近傍の ASAXS 法による研究が日本の研究グループから報告されている。本申請では、新たな薄膜構造解析手法として低エネルギー(軟 X 線)の利用や ASAXS 法の適応、即ち多波長 X 線利用の特徴を最大限に利用する GISAXS 法によって、これまで解析が複雑であった多成分系複合有機薄膜の精密空間構造解析(高い深さ分解能・特定元素の空間分布状態など)を進める。

2. 研究の目的

高分子などの有機薄膜(膜厚数 nm から 1 μ m)の新たな構造解析法として、様々な X 線波長を利用する微小角入射 X 線散乱法の確立とそれによる薄膜内部の空間的詳細構造解析を行う。特に深さ方向を nm オーダー

の分解能で解析し、有機薄膜(ブロック共重合体、高分子ブレンド、液晶材料)の静的構造(相分離構造やその構造異方性)解析のみならず、その構造形成の機構解明を目的とし、これまで解析が困難であった微小領域の構造情報と構造形成に関与する外部刺激(温度や雰囲気など)との相互作用を理解する。また、特定元素の X 線吸収端近傍の波長利用による異常散乱法を組み合わせ、多成分混合系薄膜における特定元素の空間分布解析を行い、実空間観察との相補利用で薄膜構造解析の新規手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

薄膜の静的な構造解析法として低エネルギー X 線を利用した GISAXS 測定を実施した。準備した薄膜試料の深さ分解による解析を行うため、GISAXS 光学系にて X 線の入射する角度(視射角 α_i : 試料表面と入射 X 線のなす角)を試料表面の全反射臨界面近傍で変化させて実験を行った。斜入射角に依存して X 線エバネッセント波の侵入深さを制御し(図 1)、得られる散乱パターン解析から形成した構造の深さ依存性を知る。様々な配向化条件で作成した試料内部の深さ方向の構造を評価し、構造形成機構について考察した。

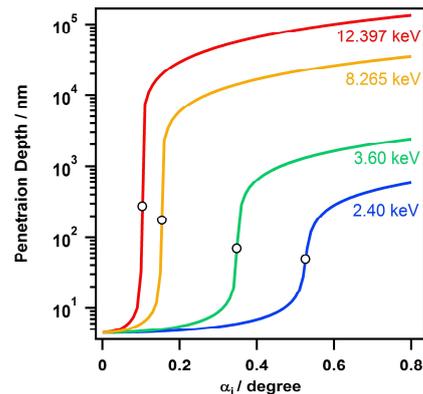


Figure 1. Penetration depth calculated for the present S2P film for different X-ray energies: 12.397 (blue), 8.265 (green), 3.60 (orange), and 2.40 keV (red). Symbols represent the penetration depth at the α_c for each energy.

また上述の BCP をベースに金属イオンあるいは微粒子吸着させた複合材料薄膜の異常小角散乱法(ASAXS)と GISAXS 法の組み合わせによる構造解析を進める。BCP を構成する高分子の一成分に金属イオン吸着能を有する BCP を準備する。各種金属イオンが選択的に BCP を構成する片方成分に取り込まれることは確認済み。散乱実験は薄膜試料に含まれる特定元素の吸収端近傍の波長の X 線を利用する GISAXS 測定を行い(GIASAXS 法)、薄膜中の相分離構造ドメイン中で金属イオンや微粒子、即ち特定元素の分布状態を解析する。

4. 研究成果

(1) シリンダー状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体(BCP)(ポリスチレン

(PS)-b-ポリアクリル酸メチル) および (PS)-b-ポリ 2 ビニルピリジン(P2VP))/塩化鉄複合膜においてシリンダー状マイクロドメインの熱誘起、溶媒蒸気アニール法による自発的垂直配向化することを明らかにした。論文①⑥⑦で報告した。塩化鉄添加した複合化薄膜においては、X線の鉄吸収端近傍の異常小角散乱 (ASAXS) 法の利用を試みたが、鉄イオンの分布状態の詳細解析には至らなかった。

(2)シリンダー状マイクロ相分離構造を形成する PS-b-P2VP 薄膜において、BCP の THF 溶液からスピんキャスト法によりシリコン基板上作成した薄膜に熱処理を行うことで、基板表面に対して、シリンダードメインが平行配列し、且つ六方細密充填した構造を持つ薄膜を調整した。テンダーX線をもちいた GISAXS 法により、深さ分解構造解析を行い、シリンダードメインの配列において、その配列格子の歪みを膜厚み方向に対して、図2に示すような依存性があることを見出した。本結果は論文⑤で報告した。

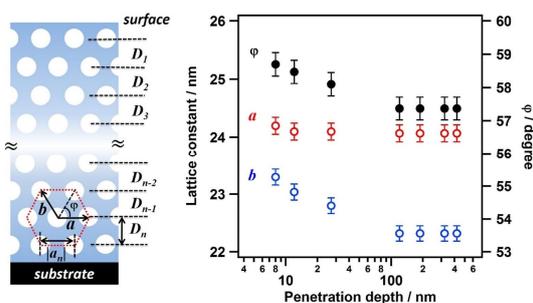


Figure 2. Lattice parameters plotted against the penetration depth (left). Left illustration indicates parallel-aligned cylindrical domains in thin film and the unit cell. The spacing D_n corresponds to the vertical distance neighboring planes (01). $|a_n|$ and $|b_n|$ represent the distance between neighboring cylindrical domains. The following relations were obtained by analysis; $D_1 > D_2 > D_3 > \dots > D_c = \dots = D_n$, $|a_0| = |a_1| = \dots = |a_n|$, $|a_n| > |b_n|$. Here, D_c means D_n reached constant value.

(3)粘着剤成分として利用が期待されるブロック共重合体 (ポリメタクリル酸メチル (PMMA)-b-ポリアクリル酸 n ブチル (PnBA)) 薄膜が形成するラメラ状マイクロ相分離構造の配向挙動について調査した。140°Cでの熱処理に伴いラメラドメインが基板表面に対し平行配向し、空気表面に PnBA が基板界面に PMMA が偏析することを確認した。分子量の増大に伴い、配向化に要する時間が長くなった。また表面近傍のラメラの面間隔が基板側の面間隔に対して大きな値を取り、その値はバルク状高分子の値に等しいものであった (図3)。即ち薄膜表面の方が高分子鎖の運動性に制限が小さく、基板界面側は運動が拘束されていることに起因すると考えた。論文④にて報告した。

(4)側鎖液晶性高分子薄膜において、液晶 (メソゲン部位) が試料表面近傍と基板界面近傍

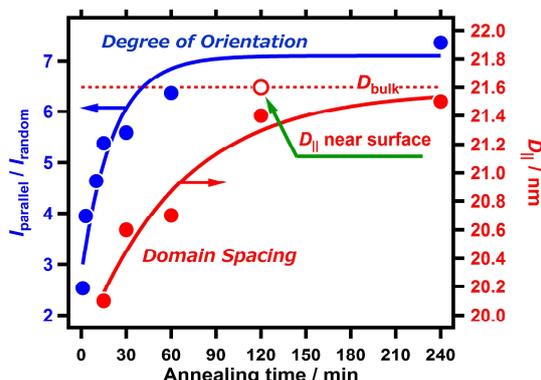


Figure 3. Time evolution of the lamellar orientation (blue solid symbols) and the relaxation of the lamellar domain spacing (red filled symbols). The solid lines are drawn as a guide for the eyes. The dotted line indicates the $D_{||}$ value of the bulk. The open circle shows the $D_{||}$ value near the surface.

において配向性が異なることを明らかにした。空気界面 (試料表面) ではメソゲンがホメオトロピック (スメクチック層が基板に平行に配列) し、基板界面ではメソゲンが平行配列することわかった。テンダーX線による GISAXS で視斜角が大きくなると試料深い方向から (平行配列したメソゲンによる液晶) の散乱が観測されないことから上記結論を導いた。論文③において報告した。

(5)テンダーX線による高分子 (有機) 薄膜の構造解析、特に深さ分解構造解析の有効性を明確にし、様々な系に適応できることを確認した。上述までの論文で発表するとともに、装置に関して論文②に纏め、一連の成果を総説 (成果⑧) および書籍 (図書①) としてまとめ国内外に成果報告を行った。

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 8 件)

①山本勝宏*、岡本貴史、斎藤樹、*材料*、査読有、Vol.66、No.1. pp18-22, 2017

②H. Takagi, N. Igarashi, T. Mori, S. Saijo, Y. Nagatani, H. Ohta, K. Yamamoto, N. Shimizu, *Journal of Applied Physics*、査読有、Vol.120、No.14, pp142119, 2016

③Daisuke Tanaka, Tasuku Mizuno, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Itsuki Saito, Katsuhiro Yamamoto, Takahiro Seki, *Langmuir*、査読有、Vol.32、No.15, pp3737-3745, 2016

④Itsuki Saito, Daiki Shimada, Mayu Aikawa, Tsukasa Miyazaki, Keisuke Shimokita, Hideaki Takagi, Katsuhiro Yamamoto, *Polymer Journal*、査読有、Vol.48、No.4, pp399-406, 2016

⑤ Itsuki Saito, Tsukasa Miyazaki, Katsuhiro Yamamoto, *Macromolecules*、査読有、Vol.48、

⑥齋藤樹、岡本貴史、下北圭輔、宮崎司、山本勝宏、高分子論文集、査読有、Vol.71, No.11, pp586-592, 2014

⑦Guanghai Cui, Masamichi Fujikawa, Shusaku Nagano, keisuke Shimokita, Tsukasa Miyazaki, Shinichi Sakurai, Katsuhiko Yamamoto、Macromolecules、 査読有、 Vol.47, No.17, pp5989-5999, 2014

⑧齋藤樹、山本勝宏、ゴム協会誌 (総説)、 査読無、 Vol.89, No.5, pp-121-128, 2016

[学会発表] (計 21 件)

①岡本貴史、山本勝宏、斜入射小角 X 線散乱法によるポリスチレン-*b*-部分四級化ポリ(2-ビニルピリジン)薄膜の相分離構造とその配向挙動の研究、第 65 回高分子討論会、2016.9.14-16

②相川真夕、山本勝宏、斜入射小角 X 線散乱を用いたブロック共重合体薄膜の相分離構造の配向挙動の深さ分解解析、第 65 回高分子討論会、2016.9.14-16

③岡本貴史、山本勝宏、斜入射小角 X 線散乱法によるポリスチレン-*b*-部分四級化ポリ(2-ビニルピリジン)薄膜の相分離構造とその配向挙動の研究、第 57 回高分子年次大会、2016.5.25-27

④相川真夕、島田大輝、山本勝宏、ポリメタクリル酸メチル-*b*-ポリアクリル酸 *n*-ブチル共重合体薄膜の相分離構造の配向挙動の深さ分解解析、第 57 回高分子年次大会、2016.5.25-27

⑤山本勝宏、新設 BL15A2 における微小角入射 X 線散乱法による高分子薄膜の深さ分解構造解析、PF 研究会 徹底討論！小角散乱の魅力～基礎・応用・産業利用 2016.3.30-31

⑥Itsuki Saito, Katsuhiko Yamamoto、Lattice Deformation of Micro-Phase Separated Structure in Thin Film revealed by Low Energy GISAXS、Pacifichem 2015, Dec 15-20, Honolulu, Hawaii, USA

⑦高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之、森丈晴、西條慎也、大田浩正、山本勝宏、フォトニファクトリーに設置された低エネルギーX線用 GISAXS 回折計を用いた高分子薄膜の構造解析、第 20 回高分子分析討論会、2015.10.27-28

⑧齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた斜入射小角 X 線散乱法による自ブロック共重合体薄膜中の相分離構造の配向挙動の調査、第 64 回高分子討論会、2015.9.15-17

⑨齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた斜入射小角 X 線散乱測定による高分子薄膜の深さ分解構造解析、第 153 回東海高分子研究会、2015.9.4-5

⑩齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた斜入射小角 X 線散乱法によるジブロック共重合体の薄膜中における相分離構造の配向挙動に関する調査、第 153 回東海高分子研究会、2015.9.4-5

⑪岡本貴史、山本勝宏、鉄イオンを添加したポリスチレン-*b*-ポリ-2-ビニルピリジン薄膜中の相分離構造の配向化挙動、第 153 回東海高分子研究会、2015.9.4-5

⑫高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之、森丈晴、西條慎也、大田浩正、永谷康子、谷田部景子、山本勝宏、低エネルギーX線を利用した GISAS 法によるブロック共重合体薄膜の構造解析、平成 27 年度 繊維学会年次大会 2015.6.10-12

⑬高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之、森丈晴、西條慎也、大田浩正、永谷康子、谷田部景子、山本勝宏、低エネルギーX線を利用した GISAXS 法による高分子薄膜の構造解析、第 64 回 高分子学会年次大会、2015.5.27-29

⑭齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた斜入射小角 X 線散乱によるブロック共重合体薄膜の深さ分解構造解析、第 64 回高分子学会年次大会、2015.5.27-29

⑮岡本貴史、齋藤樹、山本勝宏、下北啓輔、宮崎司、鉄イオンを添加したポリスチレン-*b*-ポリ-2-ビニルピリジン薄膜中の相分離構造の配向化挙動、第 64 回 高分子学会年次大会、2015.5.27-29

⑯齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた微小角入射小角 X 線散乱法による薄膜中の相分離構造の深さ分解解析、2015 年日本ゴム協会年次大会、2015.5.21-22, 2015

⑰山本勝宏、岡本貴史、齋藤樹、鉄イオン添加により誘起されるポリスチレン-*b*-ポリ(2-ビニルピリジン)THF 溶液中での相分離構造、2015 年日本ゴム協会年次大会、2015.5.21-22, 2015

⑱齋藤樹、山本勝宏、低エネルギーX線を用いた斜入射小角 X 線散乱法による高分子薄膜の深さ分解構造解析、物構研サイエンスフェスタ 2014.3.17-18

⑲島田大輝、山本勝宏、ポリメタクリル酸メチル-*b*-ポリアクリル酸アルキル薄膜における配向挙動、第 26 回エラストマー討論会、2014.12.4-5

⑳松田明倫、大矢智士、櫻井伸一、宮崎 司、山本勝宏、ジブロック共重合体薄膜中における垂直配向化シリンダー構造の膜厚方向の深さ依存性、第 26 回エラストマー討論会、2014.12.4-5

㉑齋藤樹、岡本貴史、山本勝宏、宮崎司、下北啓輔、鉄イオンをドーブしたポリスチレン-b-ポリ 2-ビニルピリジン薄膜の自発的配向化メカニズムの考察、第 26 回エラストマー討論会、2014.12.4-5

〔図書〕（計 1 件）

①Katsuhiro Yamamoto, InTech, X-ray Scattering, Chapter 3 "Grazing-Incidence Small Angle X-Ray Scattering in Polymer Thin Films Utilizing Low-Energy X-Rays" 2017, DOI: 10.5772/62609

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://yamamoto@lab.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 勝宏 (YAMAMOTO, Katsuhiro)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30314082