

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14303

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21108004

研究課題名(和文)外場刺激による表層分子トポロジー可視化システムの構築

研究課題名(英文)Visualization of Surface Molecular Topology under External Stimulation

研究代表者

佐々木 園(SASAKI, SONO)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：40304745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円、(間接経費) 10,740,000円

研究成果の概要(和文)：大型放射光施設Spring-8の高輝度・高指向性X線を利用して、外場刺激下における有機金属錯体や有機高分子薄膜の表層や薄膜におけるドメイン・分子トポロジー可視化のための微小角入射小角・広角X線散乱(Grazing-Incidence Small-angle and Wide-Angle X-ray Scattering:GISWAXS)、表面(界面)および深さ方向の局所構造評価のためのマイクロビームX線散乱測定、特定の重元素やイオンに着目した構造解析が可能なX線異常分散効果を利用した小角X線散乱測定の高速時間分解計測システムをそれぞれ構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：High-speed time-resolved measurement systems of (1) grazing-incidence small-angle and wide-angle X-ray scattering (GISWAXS) to evaluate domain/molecular-scale surface /thin-film structure, (2) microbeam X-ray diffraction and scattering to evaluate local structure / layer structure in the thickness direction, and (3) anomalous small-angle X-ray scattering (TRASAXS) to evaluate meso-scale structure utilizing the X-ray absorption edge of specific heavy elements were successfully established using synchrotron radiation at undulator-type SAXS BLs in Spring-8 for organic polymer thin films under external stimulation.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：微小角入射X線散乱高速時間分解測定 マイクロビームX線散乱時間分解測定 X線の異常散乱高速時間分解測定 大型放射光施設Spring-8 有機金属錯体/高分子薄膜 表層分子トポロジー 外場刺激

1. 研究開始当初の背景

温度、光、電場、応力などの外場刺激により、物質は構造を変化させる。有機金属錯体や有機高分子に外場刺激を与えると、刺激は物質の表層から内部（バルク）へ伝播し、その応答挙動として分子凝集構造が変化する。この分子凝集構造変化は、物質の表層と内部で本質的に異なる可能性があるが詳細な検討はなされていない。また、比表面積が大きい薄膜では表層（表面）特性が顕著化すると考えられるため、外場刺激に対する有機金属錯体や有機高分子の表層と薄膜の応答性を分子レベルで比較検討することが重要である。表層や薄膜の組織（ドメイン）・分子トポロジーは、物質の機能性の発現や制御と密接な関係にあるが、有機金属錯体や有機高分子のナノ・メソ構造の高速評価が可能な実験手法は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究は、大型放射光施設 SPring-8（（独）理化学研究所、兵庫県佐用郡）の高輝度・高指向性 X 線を利用して、外場刺激下における有機金属錯体や有機高分子の①表層や薄膜におけるドメイン・分子トポロジー可視化のための微小角入射小角・広角 X 線散乱（Grazing-Incidence Small-angle and Wide-Angle X-ray Scattering: GISAXS・GIWAXS (GISWAXS)）の高速時間分解測定、②表面（界面）および深さ方向の局所構造評価のためのマイクロビーム X 線回折・散乱測定、③特定の重元素やイオンに着目した構造解析が可能な X 線異常分散効果を利用した回折・散乱測定を行うための計測システムとデータ解析法を構築することを目的とする。以下に具体例を示す。

3. 研究の方法

SPring-8 のアンジュレータ光源と小角散乱ビームラインを利用して研究目的①～③の計測システム/データ解析システムを構築した。

4. 研究成果

(1) マイクロビーム GISWAXS 時間分計測システムの構築 (Fig.1-4) (佐々木園、増永啓康、小川絃樹)

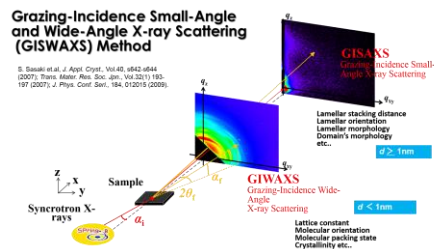


Fig.1 Schematic image of GISWAXS measurement system.

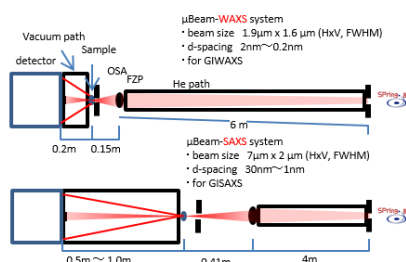


Fig. 2 Micro-focusing optical and experimental systems for GIWAXS/WAXS and GISAXS/SAXS measurements.

試料表面すれすれの微小角で X 線を試料に照射すると、試料表面で X 線は全反射し、一部がエバネッセント X 線として表面から内部にわずかに浸み込む。GISWAXS 法は、この X 線の全反射現象を利用して、固体表面や薄膜からの小角 X 線散乱と広角 X 線散乱を計測する手法である。GISAXS 法および GIWAXS 法により、固体表面や薄膜のメソ構造 ($d > 1 \text{ nm}$) およびナノ構造 ($d \leq 1 \text{ nm}$) をそれぞれ評価することができるが、散乱シグナルが微弱なため物質の構造変化をつぶさに追跡することが出来ない。そこで、本研究では、光源に SPring-8 の BL45XU（（独）理化学研究所ビームライン、アンジュレータ光源）の高輝度 X 線を利用した GISWAXS 計測システムを構築するとともに、マイクロビーム光学系を構築した。ダイヤモンドモノクロメータで単色化した X 線ビームを、実験ハッチ最上流の 4 象限スリットで約 $100 \mu\text{m}$ （垂直） \times $100 \mu\text{m}$ （水平）のサイズに仮想光源として成形後、本研究で設計・製作したマイクロビーム光学系のフレネルゾーンプレート（FZP）とセンタービームストップ（CBS）に導いた。ビームの中心部分は CBS で吸収し、その外側の光を FZP で集光した。0 次光と FZP で回折された高次光および寄生散乱をカットするために、Order Selecting Aperture (OSA) およびピンホールをそれぞれ試料の直上流に配置した。波長 0.09 nm の X 線を用いて、試料位置で約 $1.6 \mu\text{m}$ （垂直、FWHM） \times $1.9 \mu\text{m}$ （水平、FWHM）のビームサイズに集光することに成功した。本研究で構築した GISAXS 計測システムに前述のマイクロビーム光学系を組み込んだ。さらに、BL45XU の実験ハッチの上流シャッターと GISAXS と GIWAXS 測定用に用いる 2 つの二次元検出器を外部トリガーで同期させた。以上のように、本研究で外場刺激下における有機金属錯体や有機高分子の表層や薄膜におけるドメイン・分子トポロジー可視化のためのマイクロビーム GISWAXS 時間分解計測システムを構築することが出来た。

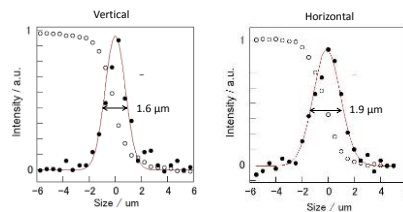


Fig.3 Microbeam GIWAXS measurement system at BL45XU/Pring-8.

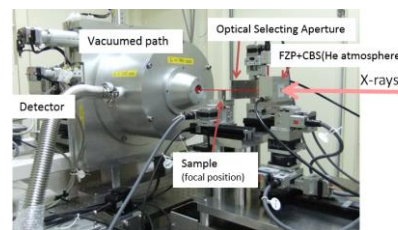


Fig.4 Intensity profiles of a microbeam detected by scanning it in the vertical and horizontal directions with a gold wire (beam size (FWHM): 1.6 mm (v) \times 1.9 mm (h))

(2) X線異常分散効果を利用した時間分解小角X線散乱実験法の確立(Fig. 5, 6) (増永啓康)

材料中において特定の原子により構成されるナノ構造の時間発展を追跡するために、時間分割異常小角X線散乱(Time-Resolved Anomalous Small-Angle X-ray Scattering: TRASAXS)測定システムを開発した。ASAXS測定には原子吸収端近傍の三種類以上のエネルギーにおけるSAXS測定が必要である。しかしながら、異なるエネルギーの散乱を同時に測定することができない。そこで、入射X線のエネルギーを変更するアンジュレータと二結晶分光器の高速駆動制御と散乱計測を連動可能なシステムを構築した。このシステムを利用することで10 s以内に三種類のエネルギーにおける散乱データの収集が可能となった。短時間で三種類の散乱データを得ることができたが、計測開始時間にわずかなずれがあるため、その時間差に対応するデータポイントを線形近似で補間した結果、近似的に同時計測した三種類のエネルギーの散乱データを得ることに成功した。Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br 元素を含む物質の動的ナノ構造特性を解明する計測システムを構築することが出来た。

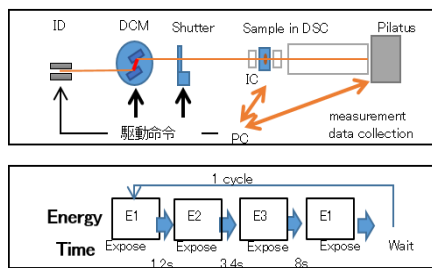


Fig. 5 Established control system for time-resolved ASAXS measurements

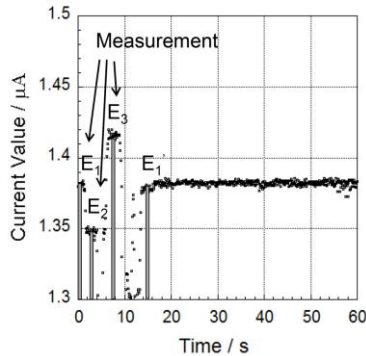


Fig. 6 Quick tuning of three different energies in an established energy control system

(3) GISWAXS 時間分解測定によるスピノコート成膜過程における有機・高分子薄膜の結晶化挙動の追跡(Fig. 7, 8) (佐々木園)

導電性ポリマーとフラレン誘導体をブレンドして作成される高分子系有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、相分離構造の制御や界面分布制御が重要である。また、薄膜の結晶化と相分離挙動に溶液濃度や溶媒分子との相互作用が影響するが、薄膜結晶化キネティクスの詳細は分子レベルで明らかにされていない。本研究では、高分子系有機薄膜太陽電池の研究開発で用いられているポリ(3-アルチルチオフェ

ン): フラレン誘導体 (P3AT:FD) ブレンドのスピノコート製膜過程における薄膜結晶化挙動を放射光の高輝度X線を用いた微小角入射X線散乱 (Grazing-Incidence X-ray Scattering: GIXS) 時間分解測定で明らかにすることを目的に実施した。GIXS 測定と赤外線サーモカメラによる熱画像測定により、P3AT:FD(1:1, w/w)ブレンドの結晶化挙動と溶媒の蒸発挙動を同時追跡した。

高分子系太陽電池材料である Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Sigma-aldrich 社製, $M_n = 30,000 \sim 60,000$) と Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (Sigma-aldrich 製) の 1:1 (w/w)ブレンドを試料に用い、その 1 wt% クロロホルム溶液と 1 wt% クロロベンゼン溶液を調製した。これらの溶媒は、溶解度パラメータの違いは小さいが、測定温度 (293 K) での飽和蒸気圧がそれぞれ約 27.6 kPa と 1.17 kPa で 1 桁以上異なるため、クロロホルムがクロロベンゼンより速く蒸発する。クロロホルム溶液とクロロベンゼン溶液を約 293 K、He 雰囲気下で Si 基板上に約 45 μ l 滴下後、回転速度 1500 rpm で基板を回転させて、膜厚約 100 nm および 20 nm の薄膜をそれぞれ成膜した。スピノコート製膜過程における GIXS 測定は、波長が 0.1 nm の高輝度 X 線を利用して行った。GIWAXS 測定と同時に赤外線サーモカメラ (FSV-7000E, Apiste 社製) で製膜過程における試料温度のその場評価も行った。(Fig.7)

Fig.8a および 8b は、P3HT:PCBM (1:1,w/w)ブレンドの 1 wt% クロロホルム溶液および 1wt% クロロベンゼン溶液を用いたスピノコート製膜過程で観測された P3HT 結晶の 100 反射および溶液/非晶由来の散乱成分の積分

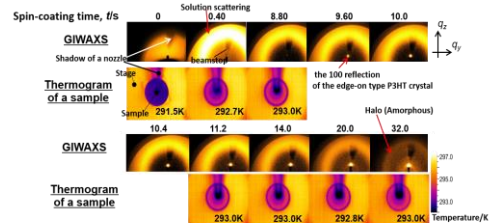


Fig. 7 GIWAXS patterns measured in a spin-coating process with a 0.1 wt% chlorobenzene solution of P3HT:PCBM blend (1:1wt%).

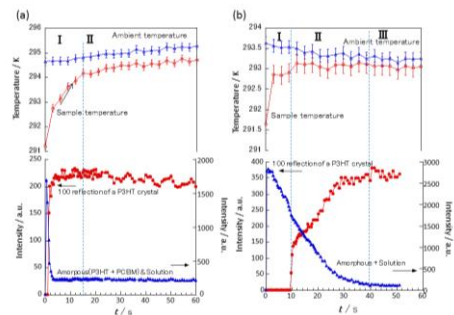


Fig.8 Time dependence of sample and ambient temperatures, the integrated intensity of 100 reflection of the orthorhombic P3HT crystal and scattering intensity from amorphous/solution measured for a 1 wt% chloroform (a) and chlorobenzene (b) solutions of a P3HT:PCBM (1:1,w/w) blend in a spin-coating process.

強度と試料・環境温度の基板回転時間(t)依存性である。溶液滴下に伴い低下した試料温度が、 $0 < t < 15$ sの時間領域 I で急激に上昇し、その間に P3HT 結晶の 100 反射が出現、強度を増大させた。試料温度の上昇は溶媒の蒸発量の減少を反映している。クロロホルムの蒸発により基板回転開始後短時間で基板上の溶液の過飽和化が進行した結果、P3HT の結晶核が生成したことが明らかになった (溶媒効果)。15 s $\leq t$ の時間領域 II では試料温度と環境温度がほぼ等しく、100 反射強度は若干減少傾向を示した。時間領域 II までに結晶化は完了し、試料中の溶媒は枯渇したと考えられる。一方で、Fig.3b に示すように、クロロベンゼン溶液を用いた場合には、クロロホルム溶液を用いた場合と比較すると溶媒蒸発量は少なく、100 反射は $t = 10$ s まで出現しなかった。P3HT の結晶化誘導期は、クロロホルム溶液の場合は約 2 s、クロロベンゼン溶液の場合は約 10 s であったことから、溶媒の蒸気圧が低いほど長くなることが示唆された。結晶の配向性は、100 反射の方位角プロファイルから評価した。クロロホルム溶液と比較してクロロベンゼン溶液を用いた場合に 100 反射の方位角プロファイルの半価半幅は狭かった。同じ P3HT 濃度では蒸気圧が低い溶媒を用いた方が、溶液の濃縮に要する時間は長い。換言すると、遠心力で溶液中の P3HT の主鎖が動径方向に再配向し易い。溶液中で P3HT の主鎖が配向したため、それに連結する結晶核が同じ向きに配向 (edge-on 型) したのではないかと思われる。成膜初期の結晶化速度は、100 反射の積分強度プロファイルの傾きから評価した。P3HT ホモポリマーより P3HT:PCBM ブレンドの方が結晶化誘導期は長く、結晶化速度が大きかった。このことから、P3HT と PCBM が相分離することにより P3HT の結晶化が促進されたことが示唆された。本研究の成果は、光電変換効率を支配する相分離構造制御が可能で、熱処理を必要としない新規成膜法の構築に有用な知見となると考えている。その他に、熔融・等温結晶化/スピコート成膜過程におけるバイオベースポリマーの結晶化挙動やブロック共重合体のマイクロ相分離挙動の追跡に成功した。

(4) TRASAXS 測定法による結晶化誘導期におけるポリプロピレンの構造評価 (Fig. 9, 10) (増永啓康)

ポリプロピレン (PP) は日本で 1,2 位の消費量の産業用プラスチックとして、包装材料、車や電化製品の外装、繊維など幅広く用いられている。PP を材料として使用する際には通常、形状変形可能な高温の熔融状態にして、融点以下の温度にすることで成形する。この

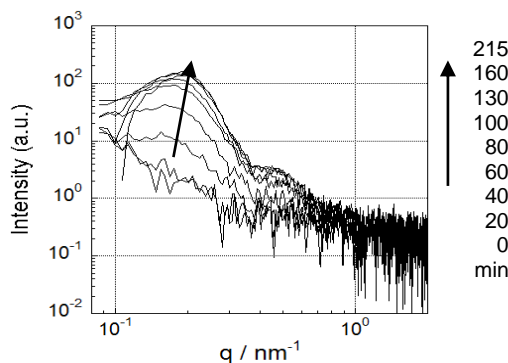


Fig.9 Time dependence of ASAXS profiles during the isothermal crystallization of a BrPP sample.

成形プロセスにおける PP の結晶化挙動が成形品の物性に大きく起因することが知られており、結晶化挙動を明らかにすることは非常に重要である。高分子の熔融状態からの等温結晶化においては、熔融状態から結晶化誘導期を経て結晶構造発現に至ると言われている。この結晶化誘導期とは試料が融点以下になってから結晶構造が観測されるまでの時間領域を表し、この時間においてどのような構造形成がなされているのか、十分に明らかにされていない。本研究では、この時間領域での構造形成メカニズムを明らかにすることを目的として、TRASAXS 法を利用して PP の構造形成過程を追跡した。

試料として、トリプロモベンゼン (TBr) を 3wt% 熔融混練させたアイソタクチックポリプロピレン (iPP)、(以下 BrPP とする) を用いた。Br 原子の吸収端近傍のエネルギーでの散乱測定を行うことで、TBr を X 線マーカーとして PP の構造評価が可能となる。Fig.9 に TRASAXS 法を用いて追跡した BrPP の等温結晶化挙動を示す。185°C で 10 分間熔融し結晶化温度以下である 151°C に温度クエンチさせた。温度クエンチ直後を時間 0 としている。クエンチ後 40min. から $q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測され、時間とともに強度の増大が観測された。このピーク波数は同時に測定される SAXS 測定で観測されるピーク波数とほぼ同じであり、iPP のラメラ長周期を示している。TBr が iPP のアモルファスに溶解することから、ラメラ結晶の生成に伴い TBr が iPP の結晶部分と相分離したと考えられる。Fig.10 に WAXS 測定から評価した結晶化度、ASAXS 及び SAXS から評価した $\langle q^2 I \rangle$ (Invariant Q) の時間発展を示す。SAXS 測定においては温度ジャンプ後 10 分で散乱強度の立ち上がりが観測されたが、ASAXS と WAXS では温度ジャンプ後 25 分から増加が観測され、強度立ち上がり時間に明らかな遅延が観測された。SAXS では強度立ち上がりが観測されない時間領域では、系全体で密度ゆらぎが生じるが TBr の濃度ゆらぎは生じない、つまり TBr と相分離するであろう iPP 結晶は生成されていないと推測される。さらに時間が経過すると、結晶の生成・成長と同時に TBr のラメラ結晶からの相分離が観測された。TRASAXS 法を用いることで、TBr 含有 iPP の等温結晶化において、結晶化誘導期 (10 分から 25 分までの時間領域) では、結晶生成・成長に先行して、TBr が PP から相分離されないような緩やかな濃度粗密が系全体に発

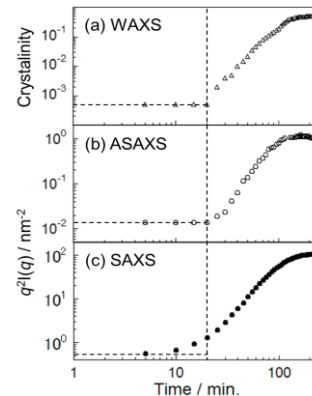


Fig.10 Time dependences of the degree of crystallinity evaluated from WAXS data (a) and the invariant Q evaluated from ASAXS and SAXS data (b and c) in the isothermal crystallization process of a BrPP.

生することを明らかにした。

(5) *In-situ* GISAXS を用いた高分子ブロック共重合体薄膜の形成過程の解明 (Fig. 11, 12) (小川紘樹)

近年、ブロック共重合体の自己組織化を利用し、製膜時に形成される界面を活用したデバイス開発が注目されている。これは、簡易プロセスにもかかわらず、自己形成の界面がマクロサイズで機能を示すことから、高性能デバイスの創出が期待できるためである。代表的な製膜手法の一つであるスピコート法は、有機 EL 素子、レジスト材料、有機薄膜太陽電池、機能性高分子薄膜等の有機薄膜を作製する方法として幅広く用いられており、他の塗工方法と比較しても、薄膜の形成過程を制御し易い特徴がある。一方で、他の製膜方法と比較して、スピコート法により作製した薄膜は、成膜過程中でも膜内の構造が変わり、しかも、局所的には不均一な膜構造になっていると考えられる。これは、基板表面の特性、溶媒の種類、温度、溶媒の蒸気圧等の構造を決定する因子が非常に多いことが原因である。そのため、スピコート中における界面構造をその場評価することは、科学的のみならず工業的にも非常に重要になってくる。そこで、本研究では放射光ビームラインに設置して測定可能なようにコンパクトである点と放射光における入射 X 線のサイズが小さいことから、回転中における軸の振れが非常に小さくなるスピコーターの開発を行った。また、開発したスピコーターを用いて、薄膜のスピコート中の形成過程の解明を目的とした。試料として、代表的なブロックコポリマーであるポリスチレン-*b*-ポリ 2 ビニルピリジン (PS-*b*-P2VP) ($M_n=40,000$ - b - $40,500$, $M_w/M_n=1.08$) を用いた。溶液はトルエンを用いており、基板として、直径 2 インチのシリコン基板を用いた。薄膜試料は、溶液濃度を調整することによりコントロールして、100nm の膜厚になるように 2wt% 溶液を調製した。スピコート過程の膜厚と膜内の構造解析のために、SPRing-8 における BL03XU で GISAXS を測定した^[1]。GISAXS の一つの特徴として、入射角を変化させることで、試料への X 線の侵入深さを変化させることが可能であり、各深さでの面内構造を調べることができる。スピコート中の GISAXS その場測定では、基板上に溶液を滴下した状態から薄膜の形成過程までの散乱パターンを測定するが、溶媒の揮発過程と薄膜が形成される時間を決定することは不可能である。そのため、散乱パターンと膜厚の変化を同時に測定できることは、構造形成の定量的な解析に非常に強力な方法である。本測定は、波長 1.0 Å で行い、試料位置でのビームサイズは、横 200 μm \times 縦 100 μm であった。試料と検出器間の距離は 2100 mm であった。検出器は、X-ray image intensifier with a cooled CCD (II + CCD) (Hamamatsu Photonics, V7739P +ORCA R2) を用いており、データ転送時間を短縮するために 2 \times 2 のビンギングを行ったことから、ピクセルサイズは 674 \times 512 pixel で 1 pixel が 64 μm で測定を実施した。CCD カメラの露光時間は最短の 30 ms、測定間隔は同じ 30 ms の連続測定によって二次元データを取得した。そこで、本スピコーターのチャンバーに、分光干渉法を利用した非接触型の膜厚計測装置 (Hamamatsu Photonics, Optical Nanogauge C10178-01S) を組み合わせることで、散乱と膜厚の同時測定を実現した^[2]。PS-*b*-P2VP の

トルエン溶液から製膜したところ、AFM 観察と GISAXS 測定から、シリンダー構造が形成されたことが示唆された。そこで、膜厚 100nm の PS-*b*-P2VP 膜のスピコート製膜過程で GISAXS の「その場」測定を行った。Fig.11 は、2 wt. % 溶液試料を用いたスピコート過程で測定した 2 次元 GISAXS パターンである。製膜時間 $t=1845$ ms では、弱い等方的な散乱に加えて $q_z = 0.302 \text{ nm}^{-1}$ の *in-plane* 方向でピークが観測され、時間発展とともに強度が増大した。その後、 $t=2025$ ms から散乱強度は減少し始め、 $t=2250$ ms に消滅した。一方で、 $q_z = 0.264 \text{ nm}^{-1}$ の *in-plane* 方向で検出された 2 つの散乱ピークの q_y は $1:\sqrt{3}$ で、時間が経過しても消滅しなかった。膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像ではドットパターンが観察された。これらのことから、長軸が基板に垂直な方向に配向したシリンダーが形成されたことが判った。この膜の最終膜厚は 100 nm であった。Fig.12 は、Fig.11 の $q_z = 0.302 \text{ nm}^{-1}$ における *in-plane* GISAXS プロファイルである。検出された 3 つのピークは、 $\{011\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ 反射に帰属できた。スピコート直後の $t=450$ ms に、 $q_y = 0.098 \text{ nm}^{-1}$ で散乱ピークが出現した。 $t=1350$ ms では、構造因子に由来するピークが $q_y = 0.109 \text{ nm}^{-1}$ に、そして形状因子に由来するピークが $q_y = 0.193 \text{ nm}^{-1}$ にシヨルダとして観測された。 $t=1350$ ms では試料は希薄溶液ではなく準濃厚溶液とみなせるため、球状ミセルモデルで散乱強度プロファイルを説明することができた。この散乱ピークは、時間発展とともに高 q 側にシフトした。 $t=1890$ ms にこの散乱ピークは 2 つのピークにスプリットした ($q_y = 0.131$ と 0.145 nm^{-1})。最も低 q 側のピークはミセル間の相関距離に対応すると考えられる。 $t=1935$ ms には、 $q_y = 0.153, 0.216, 0.265 \text{ nm}^{-1}$ にピークが出現した。これらのピーク位置は、 $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ の比率であるため、BCC 構造が形成されたことがわかった。1 次ピークの強度は溶媒の揮

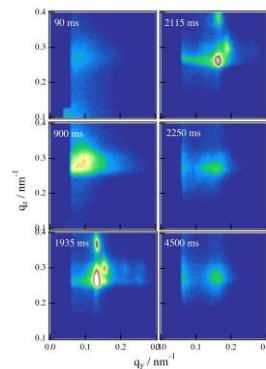


Fig.11. 2D GISAXS patterns of PS-*b*-P2VP thin films in the spin-coating process.

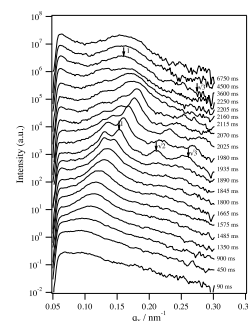


Fig.12. Time dependence of the in-plane profiles of PS-*b*-P2VP thin films in the spin-coating process.

発にもない増加し、 $t=2025$ ms に最大値を示した。その後この3つの散乱ピークの強度は減衰、高次ピークが消滅した。また、 $t=1935$ ms から 2115 ms までの間に、3つの散乱はピーク位置 q_y の比率を保持したまま高 q_y 側にシフトした。これは、BCC 型相分離構造が保持された状態で d -spacing のみが変化したことを示しており、溶媒の揮発過程でマイクロドメイン間の距離が減少したことが示唆された。換言すると、両成分からトルエンが完全に揮発する前に BCC 型相分離構造が形成されたことが判った。また、 $t=2160$ ms に、BCC 構造に由来する高次散乱ピークが消滅し、 $q_y=0.174$ nm⁻¹ の 1 次散乱ピークのみが残り、時間経過とともに若干小角側にシフトした。スピコート製膜後の膜の断面 TEM 観察結果から、この 1 次ピークはシリンドラードメイン間距離 (d -spacing) に対応すると考えられるため、 $t=2160$ ms は球の BCC 構造からシリンドラード構造へ相転移したことが示唆された。

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 4 件)

- 1) H. Masunaga, H. Ogawa, T. Nakashima, T. Kawai, T. Hikima, M. Takata, S. Sasaki, *Dalton Trans.* **42**, 16216-16221 (2013).
- 2) T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, Ji-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2462-2465 (2013).
- 3) H. Ogawa, T. Miyazaki, K. Shimokita, A. Fujiwara, M. Takenaka, T. Yamada, Y. Sugihara, M. Takata, *J. Appl. Cryst.*, **46**, 1610 (2013).
- 4) T. Osawa, T. Kajitani, D. Hashizume, H. Ohsumi, S. Sasaki, M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki, T. Fukushima, T. Aida, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**(2), 7990-7993 (2012).

[学会発表] (計 49 件)

1. 波多良亮, 辻裕貴, 干場次朗, 櫻井伸一, 増永啓康, 引間孝明, 高田昌樹, 佐々木園, 「スピコート成膜過程におけるポリ(3-ヒドロキシブチレート)の薄膜結晶化挙動」, 第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, p.88. (広島国際会議場, 2014年1月11~13日)
2. 辻裕貴, 波多良亮, 干場次朗, 櫻井伸一, 引間孝明, 増永啓康, 高田昌樹, 田代孝二, 佐々木園, 「スピコート製膜過程における P3AT:PCBM ブレンドの結晶化挙動」, 第62回高分子討論会予稿集, p.4143-4144. (金沢大学角間キャンパス, 2013年9月11~13日)
3. 増永啓康, 佐々木園, 桜井孝至, 引間孝明, 高田昌樹, 「高分子構造評価のためのマイクロビーム SAXS/WAXS 測定装置開発」, 第62回高分子討論会予稿集, p.3440-3441. (金沢大学角間キャンパス, 2013年9月11~13日)
4. Sono SASAKI*, Hiroyasu MASUNAGA, Hiroki OGAWA, “Advanced Measurement System of Grazing-Incidence X-ray Scattering Using Synchrotron Radiation Developed for Structure Analyses of Supermoler and Polymer Thin Films”, *Program and Abstracts Book of International*

Symposium on Coordination Programming 2014 [ISCP2014], IL28. (東京大学伊藤国際学術研究センター, 2014年1月20~22日)

5. Sono Sasaki*, Akiyoshi Yasuda, Yasuha Ishii, Masaki Deguchi¹, Shinichi Sakurai¹, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga and Masaki Takata, “Thickness effect on crystallization behaviors of poly (3-hydroxybutyrate) thin films on Si substrates”, *The 9th International Polymer Conference (IPC 2012)* (Kobe, 2013/12/12-14)
6. Hiroyasu Masunaga*, Hiroki Ogawa, Takaaki Hikima, Masaki Takata, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai, Sono Sasaki*, “Multilayer structure of PbS/EuS nanocrystals revealed by combining of synchrotron small-angle X-ray scattering method and energy dispersive X-ray spectroscopy”, *Program and Abstracts Book of The 7th Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSSR2013)*, p.39. (Egret Himeji, Hyogo, Japan, 2013/9/21-23) 他 43 件

[図書] (計 1 件)

1. 佐々木園*, 増永裕康, 小川紘樹, 放射光で見る高分子の薄膜結晶化挙動、繊維学会誌、67、P98~P102 (2011).

[その他] (受賞)

- 1) 波多良亮 (京都工芸繊維大学 修士1年生)
「放射光を利用したスピコート製膜過程におけるポリヒドロキシブチレートの結晶化挙動の追跡」、繊維学会、平成24年度繊維学会秋季研究発表会 若手優秀ポスター賞、2012/9/25
- 2) 石井和栄 (京都工芸繊維大学 修士1年生)
「マキシマムエントロピー法によるポリ-3-ヒドロキシブチレート結晶の電子密度解析法の検討」、放射光学会、JSR13 学生発表賞、2013/1/12
- 3) Jiro Hoshiba (京都工芸繊維大学 修士1年生)
“Isothermal Crystallization Behaviors from the Melt and Surface Morphology of Poly (3-hydroxybutyrate) Thin Films”, *International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013*, Young scientist poster award, 2013/7/03

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 園 (SASAKI, Sono)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号: 40304745

(2) 研究分担者

増永 啓康 (MASUNAGA, Hiroyasu)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・動的構造チーム・研究員
研究者番号: 53393463
小川 紘樹 (OGAWA, Hiroki)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・動的構造チーム・研究員
研究者番号: 0053518