

令和元年5月29日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05020

研究課題名(和文) 構造制御された機能性分子材料に対する配向性評価のための微小領域XAFS開発

研究課題名(英文) Minute area XAFS development for orientational evaluations of structure controlled functional organic polymer materials

研究代表者

春山 雄一 (HARUYAMA, YUICHI)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・准教授

研究者番号：10316036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：構造制御された機能性分子材料の分子配向に関する性質を、軟X線を用いた炭素K端のXAFS測定により調べた。機能性分子材料の光反応性高分子液晶に対する構造制御は、ライン&スペースパターンを薄膜にインプリントすることにより実施した。深さ方向に依存した分子配向に関する情報を得るために、計測深さの異なる3種類のXAFS同時計測装置の立ち上げを行い、XAFS測定の結果から、光反応性高分子液晶中の液晶分子が表面に平行に配向していることを示し、インプリントした光反応性高分子液晶中の表面近傍の分子配向性を明らかにした。加えて、微小領域のXAFS測定装置の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのナノインプリント研究では、主に応用的な観点から研究が行われてきているが、本研究では、インプリントにより機能性分子材料を構造制御することで、分子配向がどのように影響するかについて基本的な性質を調べた点で、学術的に意義がある。機能性分子材料における分子配向の様子を明らかにすることにより、機能性分子材料の3次元配向や制御などの応用に結びつくので、今後の産業への応用を考える上で意義のある研究である。また、微小領域のXAFS測定は、今後数多くの微小な材料に適用でき、材料分析に関して非常に重要である。

研究成果の概要(英文)：Molecular orientation in the structure controlled photoreactive liquid crystalline polymer films was investigated by using near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra at the C K-edge region. The line and space patterns were fabricated by imprint technology on the photoreactive liquid crystalline polymer films. NEXAFS spectra were simultaneously measured by three types of detection methods with the different probing depth. From the incident angle dependence of the NEXAFS spectra, the molecular orientations in the films were evaluated. It was found that the orientation of the liquid crystalline molecules near the surface tended to be parallel to the surface. In addition, minute area XAFS apparatus was developed for orientational evaluations of structure controlled functional organic polymer materials.

研究分野：表面科学

キーワード：XAFS 機能性分子材料 微小領域 分子配向

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノインプリント技術は、光ディスク製作で良く知られているエンボス技術を発展させ、その解像性を高めた技術であり、1995年にChou教授によって発明された。凹凸のパターンを形成したモールドを、基板の液状ポリマー等へ押し付け、パターンを転写することにより、10nmレベルのナノ構造体を安価に大量生産でき、且つ高精度化が可能となりうる技術として近年注目を浴びている。我々のグループでは、ナノインプリントを用いた研究を行っているが、最近、機能性分子材料(光反応性高分子液晶、ブロックポリマー等)にナノインプリントすることにより、機能性分子材料が配向することを明らかにしてきた。偏光顕微鏡でインプリントした領域を観察すると明視野で、インプリントしていない領域では暗視野となる。これらのことは、インプリントした領域では機能性分子材料が配向しており、インプリントしていない領域では無配向であることを示している。また、直線偏光したレーザ光(633nm)および1/2波長板を用いて回折強度の偏光角依存性により、配向性を確認してきた。ただ、偏光顕微鏡では光学的な空間分解能の制限により、ナノメートルレベルでの空間依存性を測定するのは不可能であった。

2. 研究の目的

我々のグループでは、機能性分子材料にインプリントすることにより、機能性分子材料が配向することを示してきた。しかし、構造によって空間的に制限された機能性分子材料の分子配向、配向領域やメカニズムについては良く分かっていない。本研究の目的は、軟X線領域のエネルギーを利用できる放射光ビームラインを用いて、これまで行われてこなかった微小領域のXAFS実験を行い、機能性分子材料の配向性やその3次元の空間分布を調べ、分子配向に関する影響を明らかにしていくことである。

3. 研究の方法

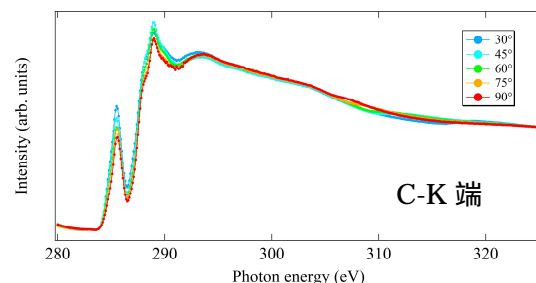
本研究では、分子配向を調べるために直線偏光した放射光を用いたXAFS測定を利用して機能性分子材料の分子配向を特定する。インプリントにより作成した機能性分子材料の局所的な分子配向の研究を行うためには、放射光のスポットを微小なサイズにし、XAFS測定をする必要がある。放射光ビームラインには、すでに集光のためのミラーが設置されているので、放射光のスポットをさらに微小なサイズにするアパーチャーの開発を行っていく。さらに、分子配向に関する2次元マッピングを調べるためには、試料を空間的に2次元スキャンする必要があり、試料ステージのスキャン・システムの開発も行っていく。加えて、電子収量法と蛍光収量法の同時計測を行い、深さに関する知見を得ることにより、インプリントされた機能性分子材料の分子配向に関する3次元空間分布を明らかにしていく。

4. 研究成果

(1) 機能性分子材料として、側鎖に桂皮酸を有する側鎖型の高分子液晶である光反応性高分子液晶を選択し、この機能性分子材料の基本的な分子の配向に関する性質を調べた。スピコート法により作成した薄膜と直線偏光した紫外光照射とその後の熱処理により作成した配向膜に対して、表面近傍の液晶分子の配向性を調べるために、全電子とオージェ電子収量法による軟X線を用いた炭素K端のXAFS測定を行った。その結果、表面近傍の液晶分子は表面の影響により、表面に平行に配向しやすい傾向があることを示した。また、薄膜の膜厚によっても、分子の配向が影響を受けることを示した。

(2) 微小空間領域のXAFS測定ができるように、アパーチャーの機能を有するスリットを設計・製作し、その後、チャンパーに設置し、立ち上げ調整を行った。また、表面近傍だけでなく、より深い範囲に及ぶ深さ方向に依存した分子配向に関する情報を得るために、全電子およびオージェ電子収量法による軟X線を用いた炭素K端のXAFS測定と同時に、より深い領域からの分子配向性を調べることができる蛍光収量法によるXAFS測定装置の構築を行った。

(3) インプリントした光反応性高分子液晶薄膜における分子の配向性を評価するため、軟X線を用いた炭素K端のXAFS測定を行った。スピコート法により作成した光反応性高分子液晶薄膜に対し、深さ200nm、2 μ mのライン&スペース・パターンをインプリントすることにより試料を作成した。炭素K端のXAFS測定において、励起光エネルギー285eVに炭素1sから*準位への遷移に由来するピークが出現し、励起光の入射角度を変化させたときにピークの強度が変化したことから、光反応性液晶分子が表面に平行に配向していることを示し、インプリントした光反応性高分子液晶の表面近傍の配向性を明らかにした。



(4) 2 軸のステージ・スキャン・システムを設置し、その制御プログラムを構築し、この 2 次元スキャン・システムの立ち上げを行った。その結果、1 マイクロ・メートル以下の位置精度で再現性を得ることができ、測定位置を特定した XAFS 測定が可能となった。光のスポット・サイズを変化させることができるアパーチャー機能を有するスリットと組み合わせることにより、位置を特定した微小領域の XAFS 測定装置を開発した。ライン&スペース・パターン位置での分子配向性を評価し、光反応性高分子液晶中の分子が表面に平行に配向していることが示された。加えて、2 軸のステージ・スキャン・システムによる 2 次元情報のほかに、検出深さが異なる 3 種類の XAFS 同時測定 (蛍光、全電子およびオージェ電子収量法) を行うことにより、機能性分子材料の分子配向性に関する 3 次元分布の取得が可能となり、インプリントにより構造制御された光反応性高分子液晶薄膜の分子配向性を評価した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Makoto Okada, Ryosuke Fujii, Yuichi Haruyama, Hiroshi Ono, Nobuhiro Kawatsuki, and Shinji. Matsui, Depth analysis of molecular orientation induced by nanoimprint graphoepitaxy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 040302-1-040302-44

DOI:10.7567/JJAP.56.040302

Makoto Okada, Ryosuke Fujii, Yuichi Haruyama, Hiroshi Ono and Nobuhiro Kawatsuki, Formation of complex molecular orientation patterns in nanostructures via double nanoimprint graphoepitaxy, Applied Physics Express, 査読有, 10, 2017, 105201-1-105201-4

DOI:10.7567/APEX.10.105201

[学会発表](計 10 件)

Y. Haruyama, Y. Taniguchi, M. Kondo, N. Kawatsuki, M. Okada, and S. Matsui, Molecular orientation in photoreactive liquid crystalline polymer films observed by NEXAFS, The 39th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), 2016/7/5, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

春山雄一、谷口雄亮、近藤瑞穂、川月喜弘、岡田真、松井真二、光反応性高分子液晶膜に対する深さ方向に依存した分子配向性評価、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/9/16、金沢大学角間キャンパス、石川県金沢市

春山雄一、谷口雄亮、近藤瑞穂、川月喜弘、岡田真、松井真二、NEXAFS 測定を用いた光反応性高分子液晶膜に対する分子配向の深さ方向依存性評価、第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2017/1/8、神戸芸術センター、兵庫県神戸市

春山雄一、岡田真、西岡江美、近藤瑞穂、川月喜弘、松井真二、インプリントされた光反応性高分子液晶に対する配向性評価、日本物理学会 第 72 回年次大会、2017/3/20、大阪大学豊中キャンパス、大阪府豊中市

Y. Haruyama, M. Okada, E. Nishioka, M. Kondo, N. Kawatsuki, and S. Matsui, Molecular orientation of photoreactive liquid crystalline polymer films observed by NEXAFS, EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES (EUROMAT2017), 2017/9/23, Thessaloniki Concert Hall Convention and Cultural Center, Thessaloniki, Greece

春山雄一、岡田真、稲田陽之助、近藤瑞穂、川月喜弘、NEXAFS による深さ方向に依存した高分子液晶膜中の分子配向評価、第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018/1/10、つくば国際会議場、茨城県つくば市

春山雄一、岡田真、近藤瑞穂、川月喜弘、軟 X 線吸収分光による高分子液晶薄膜の分子配向性評価、日本物理学会 第 73 回年次大会、2018/3/25、東京理科大学野田キャンパス、千葉県野田市

Y. Haruyama, M. Okada, M. Kondo, and N. Kawatsuki, Evaluation on the molecular orientation in photoreactive liquid crystalline polymer films by NEXAFS spectroscopy, The 14th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-14), 2018/10/8, ShanghaiTech University, Shanghai, China

春山雄一、岡田真、近藤瑞穂、川月喜弘、分子配向性光配向膜に対する深さ方向に依存した分子配向性評価、2018 年日本表面真空学会学術講演会、2018/11/20、神戸国際会議場、兵庫県神戸市

春山雄一、西原克浩、マイクロフォーカス放射光を用いた 2 次元マッピング装置の開発、第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019/1/11、福岡国際会議場、福岡県福岡市

[図書](計 1 件)

春山雄一 他、オーム出版社、ナノインプリント技術ハンドブック、2019

〔その他〕
ホームページ
<http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/nanostructure/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者氏名：春山 雄一

ローマ字氏名：HARUYAMA YUICHI

所属研究機関名：兵庫県立大学

部局名：高度産業科学技術研究所

職名：准教授

研究者番号（8桁）：10316036

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。