

# 薄膜のX線散乱 -液晶性高分子薄膜を中心に-

永野修作

名古屋大学 ベンチャービジネスラボラトリー

2019年1月28日 WINC愛知 18階会議室

“マイクロ相分離構造を光で並べる、動かす”, 永野修作, *高分子*, **67**, 324 (2018).

“講座: 斜入射X線散乱測定による薄膜の配向構造評価”

篠原裕也, 永野修作, *液晶*, **22**, 246 (2018).

“Inducing Planar Orientation in Side-Chain Liquid-Crystalline Polymer Systems via Interfacial Control”

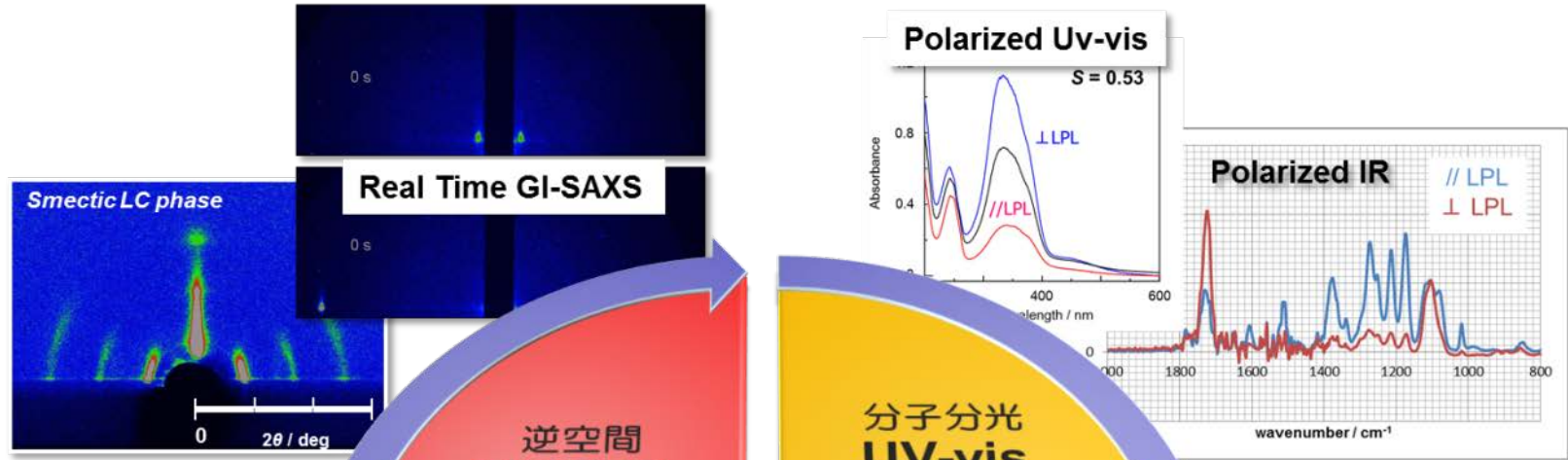
S. Nagano, *Chem. Rec.*, **16**, 378-392.

“Surface and interface designs in side-chain liquid crystalline polymer systems for photoalignment”

S. Nagano, *Polym. J.*, **50**, 1107-1119 (2018).

“Random planar orientation in liquid-crystalline block copolymers with azobenzene side chains by surface segregation”

S. Nagano, *Langmuir*, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01824



光で見る逆空間  
統計精度に優れる  
(広範囲)  
種々の環境  
静的・動的な測定

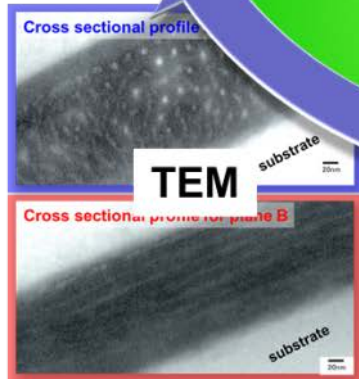
逆空間  
X線散乱  
GI-SAXS

分子分光  
UV-vis  
IR  
偏光

光で見る  
分子レベルの情報  
種々の環境  
静的・動的な測定

相補的

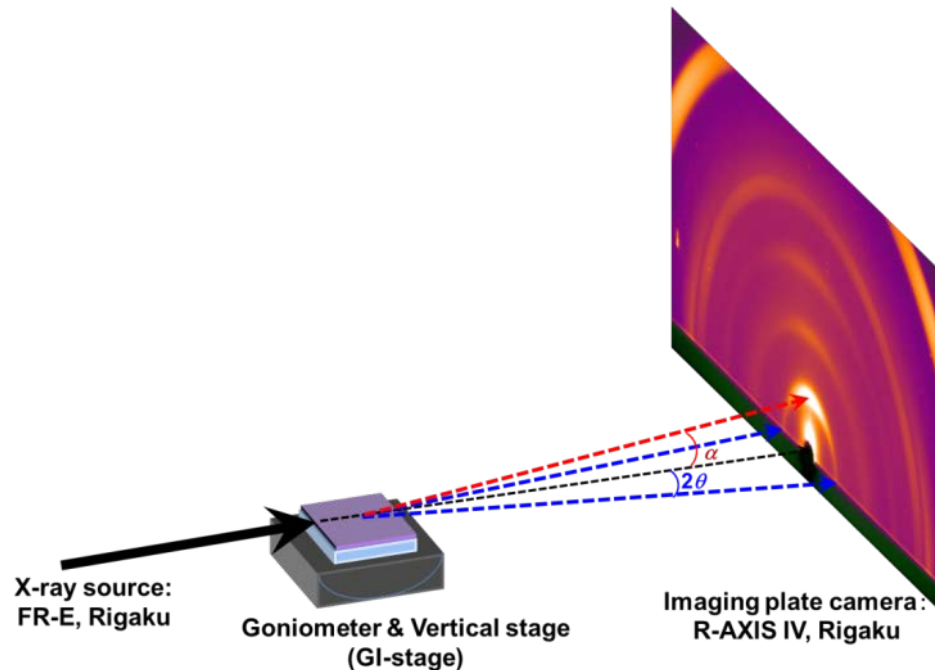
実空間  
AFM・TEM  
SEM



直感的な実空間観察  
局所的な観察(統計精度に劣る)  
静的なナノ構造観察

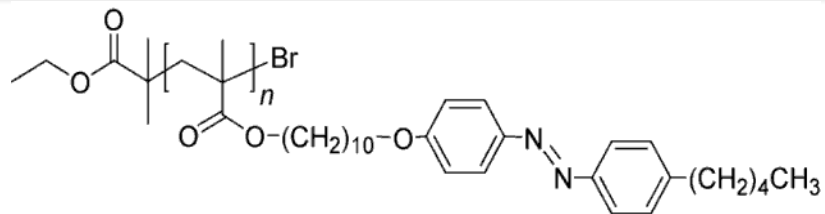
## 高分子薄膜のX線散乱 - 液晶性高分子薄膜を中心に -

- 1) 斜入射X線散乱測定の実例
- 2) 斜入射X線散乱測定による薄膜の深さ方向解析 (発展)



- • • 皆様のキャリアの中でX線散乱がお役に立てれば幸い

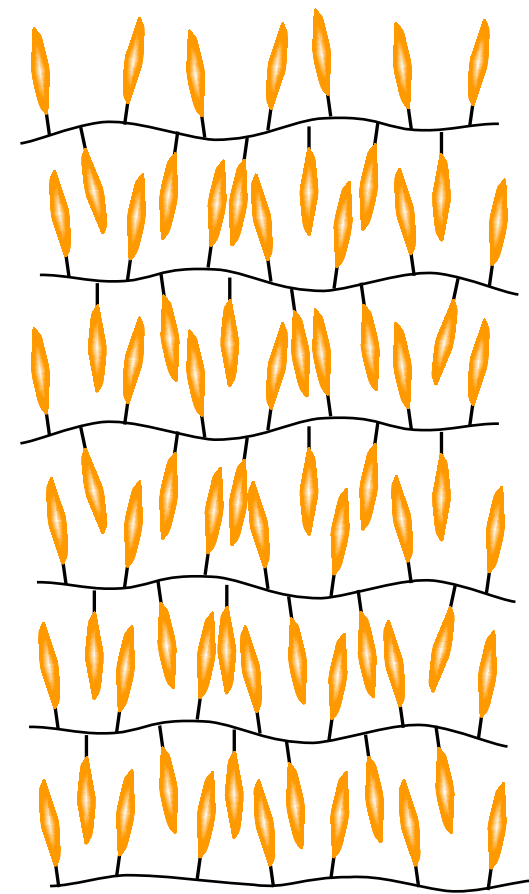




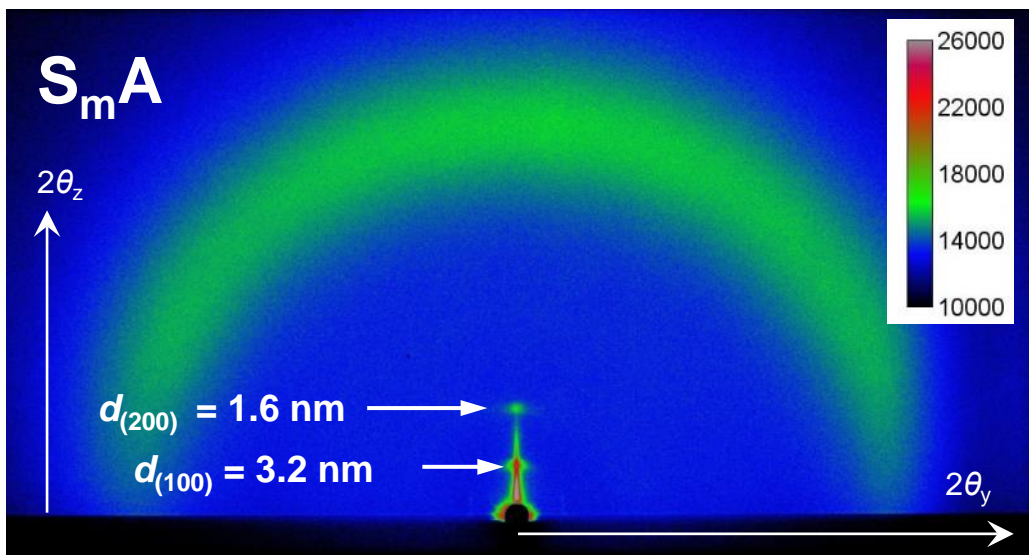
**P5Az10MA**

(G -55 °C - S<sub>m</sub>C -90 °C - **S<sub>m</sub>A** - 115 °C - Iso)

Homeotropic  
only

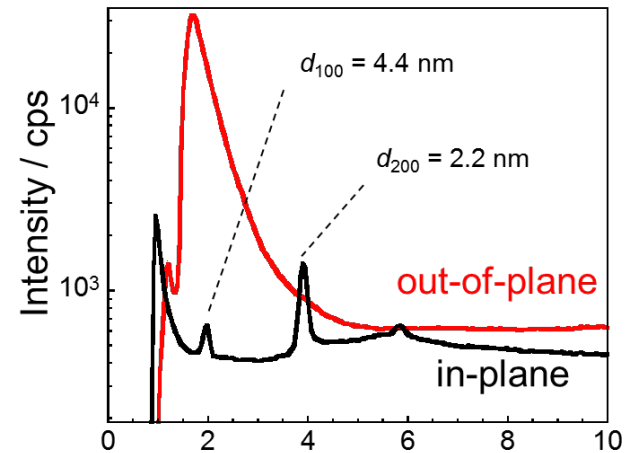
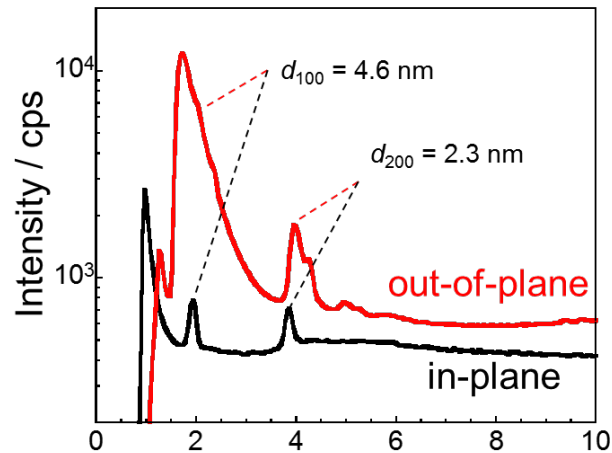
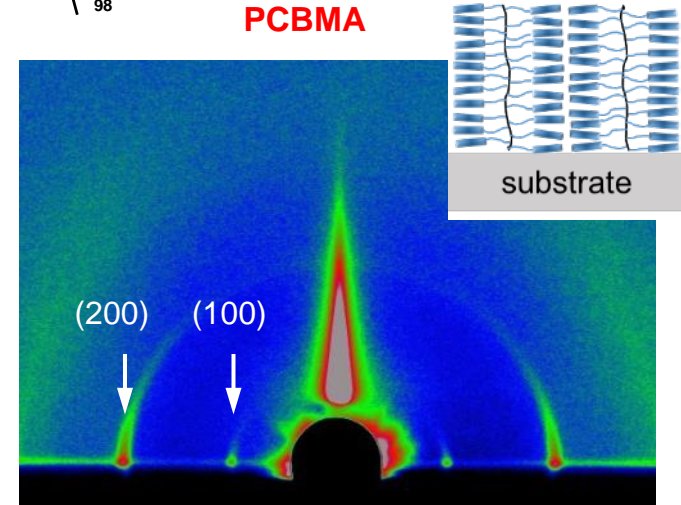
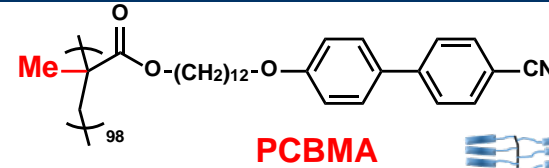
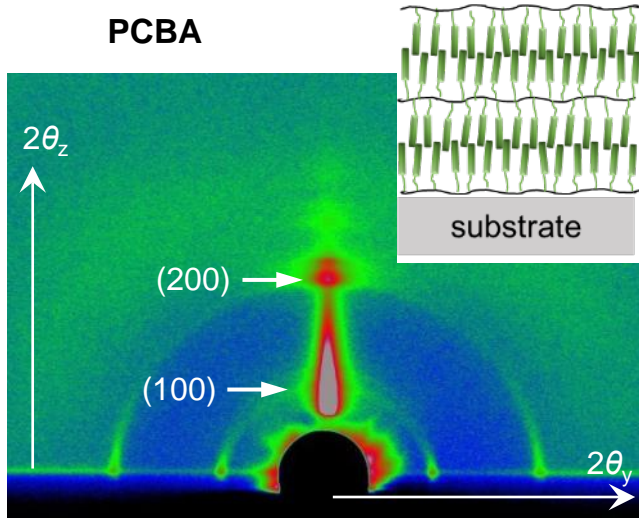
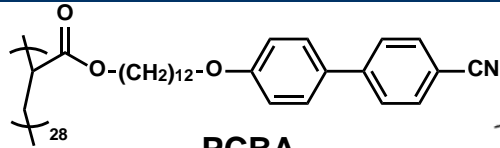


substrate



2D GI-SAXS image (200 nm r.t.)

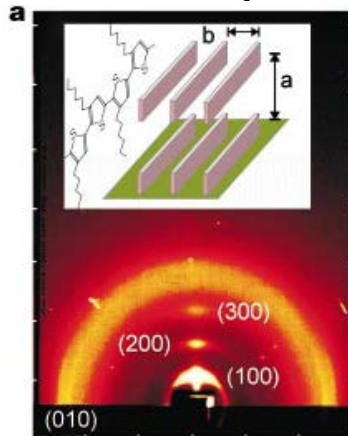
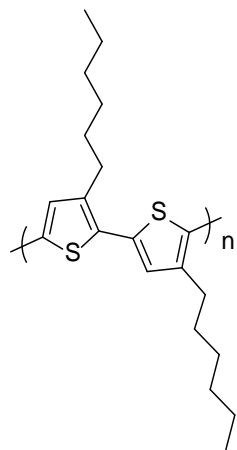
# Orientational alternation by backbone structure 6 / 41



Alternation caused by **only methyl group** in backbone

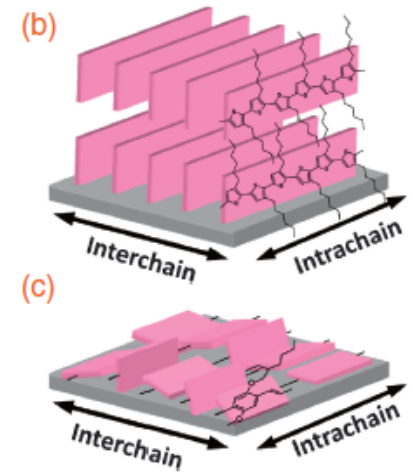
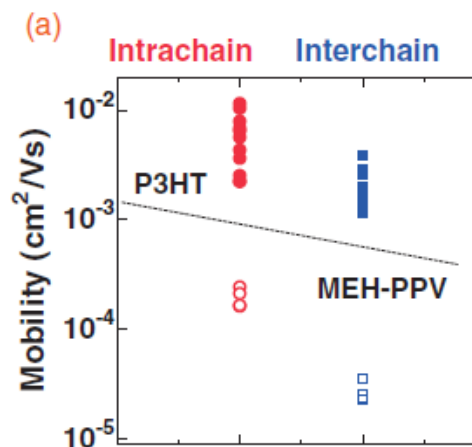
Langmuir, 31, 11379 (2015).

## ポリ(3-ヘキシルチオフエン) (P3HT)



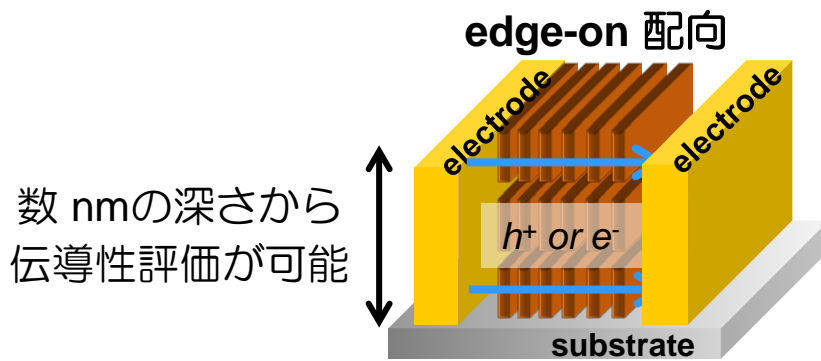
edge-on配向を形成

H. Sirringhaus, et al., *nature*, 401, 685-688 (1999)



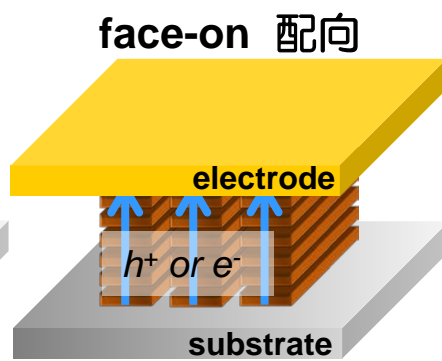
分子の配向により電気伝導性向上

S. Watanabe et al., *Applied Physics Express*, 5, 021602 (2012)



数 nmの深さから伝導性評価が可能

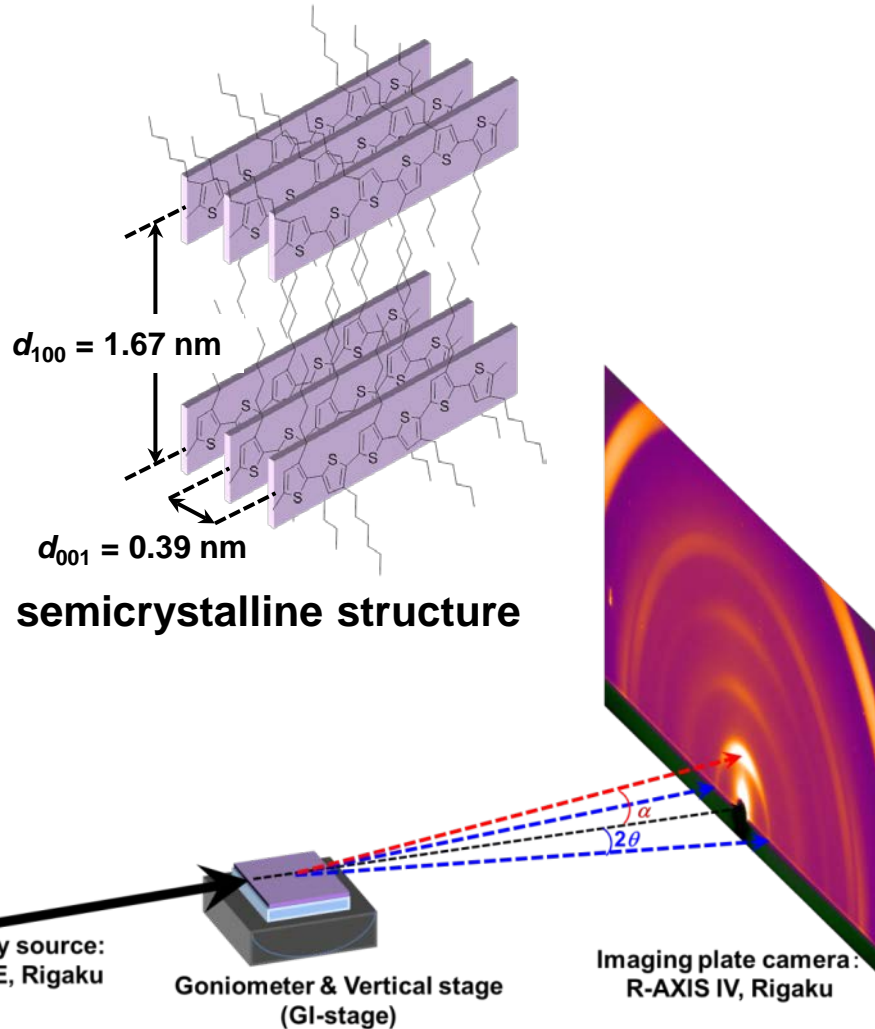
有機FET



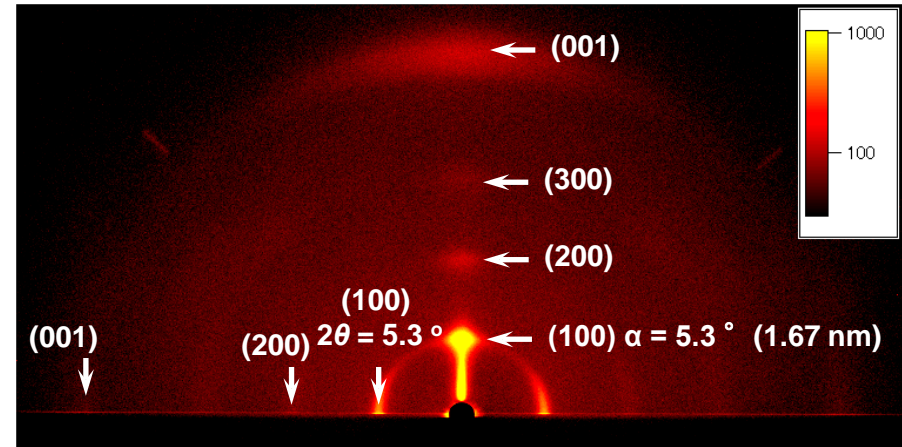
有機EL, 有機薄膜太陽電池

### 分子配向構造の解明が重要

# Anisotropic structure in HT-P3HT Spincoat film<sup>8</sup> / 41

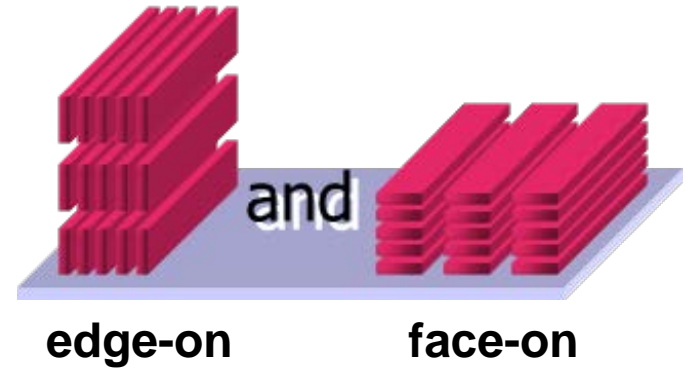


## ラメラ構造の配向



Spincoat film (ca. 30 nm from chloroform)

面外 と面内 方向の両方に散乱

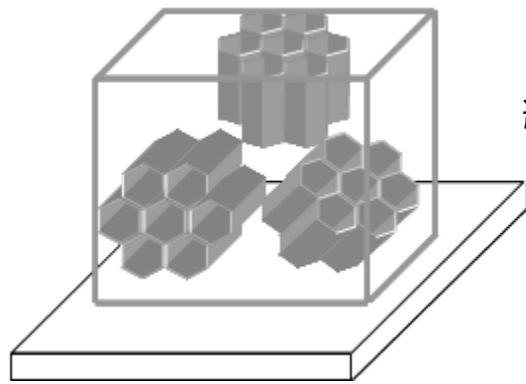


HT-P3HTスピコート膜はedge-on配向とface-on配向が混在する

Langmuir, 24(18), 10498 (2008).



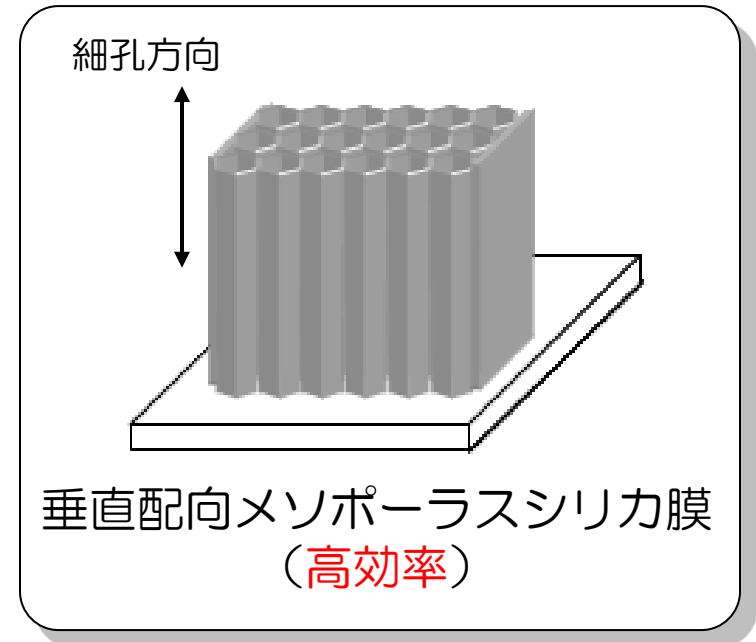
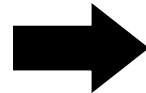
## 垂直配向はできるとかっこいい



通常メソポーラスシリカ膜

- ナノメートル径の均一な細孔
- 細孔の向きは揃っていない

細孔の向きを配列



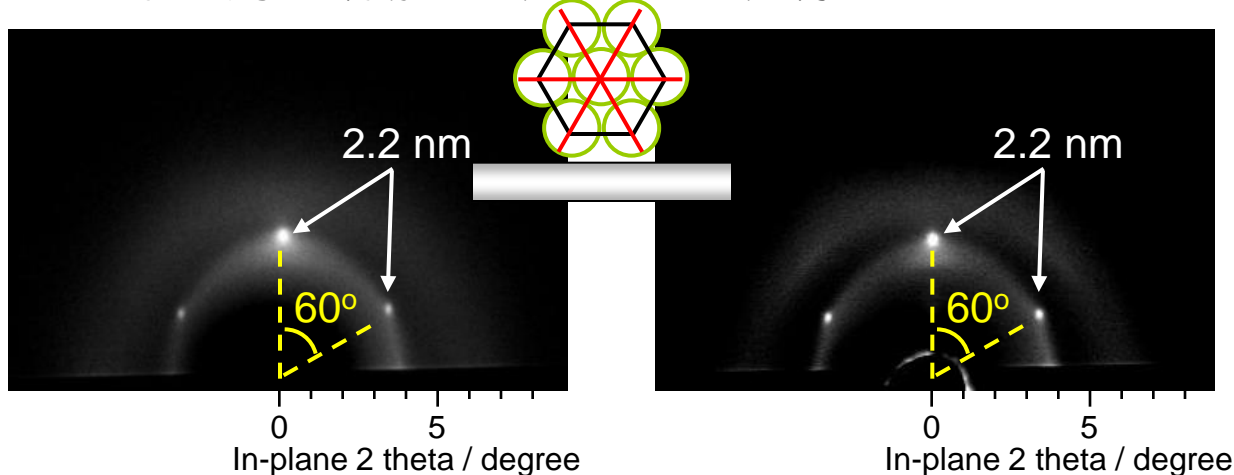
垂直配向メソポーラスシリカ膜  
(高効率)

- ナノメートル径の均一な細孔
- 垂直配列した細孔
- 大きな比表面積

- 選択分離膜
- 太陽電池
- 高密度記録媒体

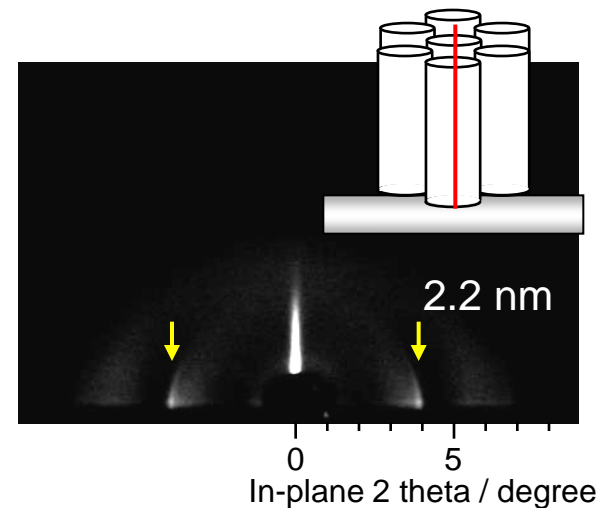
# Orientation control in mesoporous silica films<sup>10</sup> / 41

斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 像

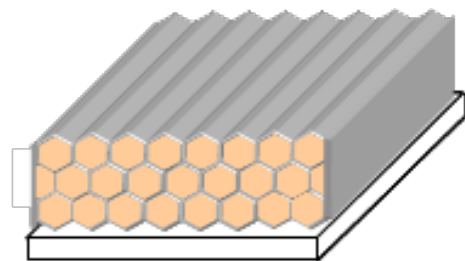


Si 基板  
(水滴接触角: 50°)

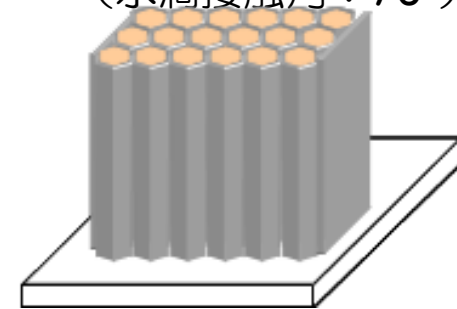
ガラス基板  
(水滴接触角: 20°)



HOPG 基板  
(水滴接触角: 70°)



Si 基板、ガラス基板上 ⇒ 水平配向



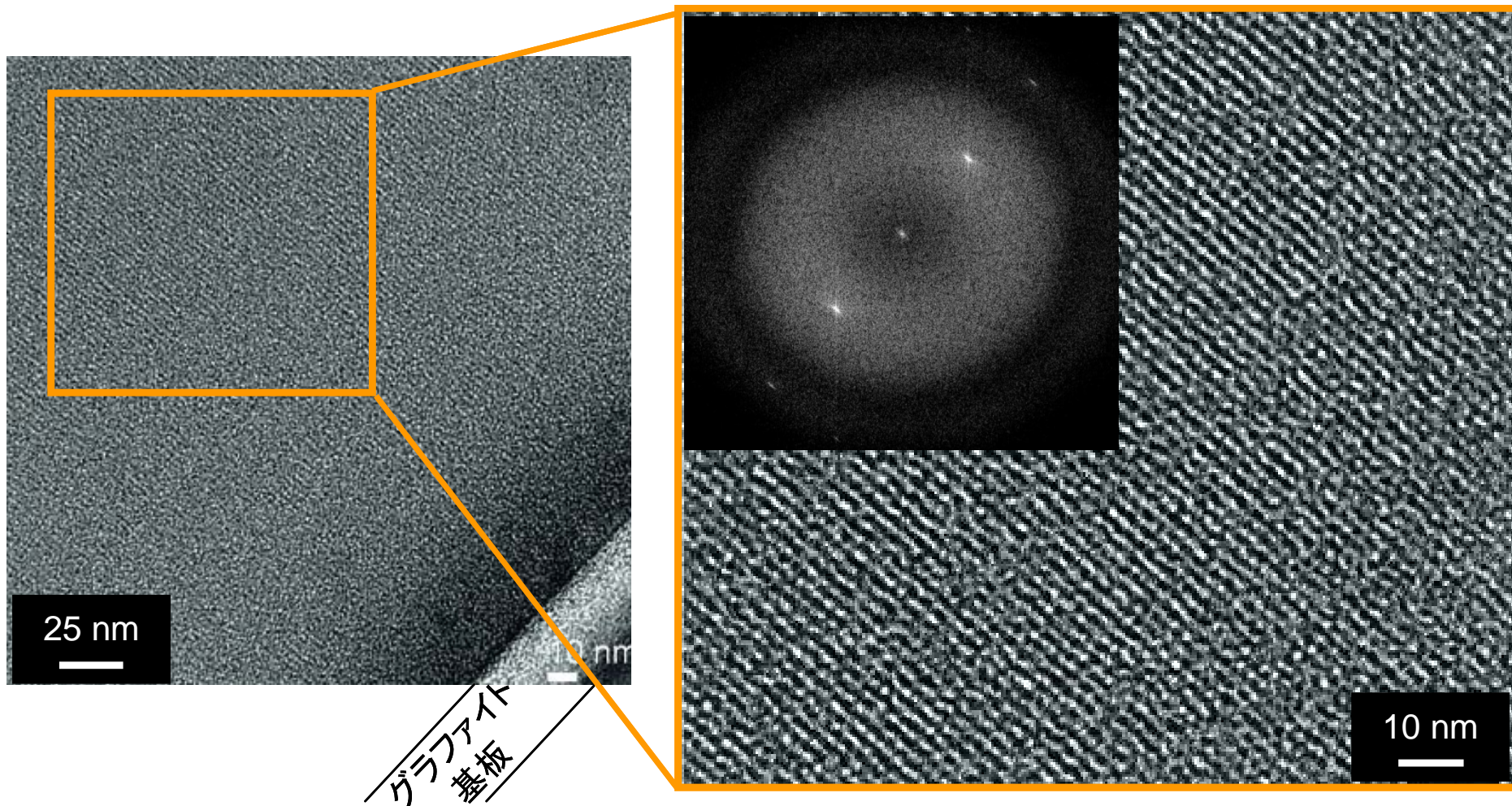
HOPG 基板上 ⇒ 垂直配向

カラムナー相は HOPG (グラファイト) 基板上でのみ基板に垂直配向

*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13654 (2010).

Nagoya University Venture Business Laboratory

# Orientation control in mesoporous silica films<sup>1</sup> / 41



基板表面から数百 nm に至るまで縦縞状のモルフォロジー

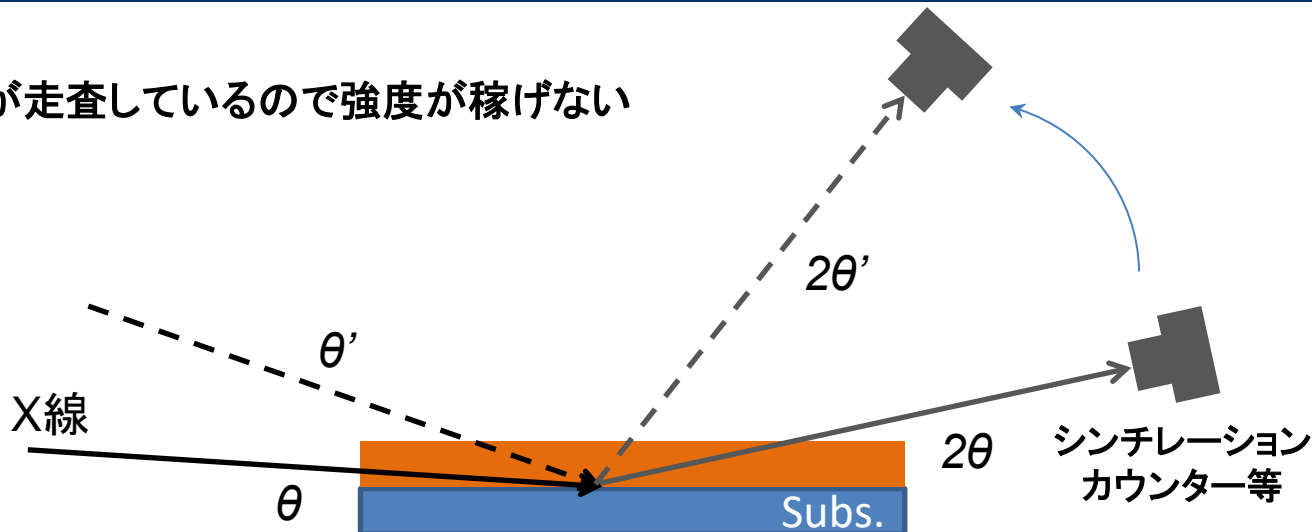
⇒ 長周期にて垂直に配向したカラムナー構造の断面観察

*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13654 (2010).

*Nagoya University Venture Business Laboratory*

## 反射法( $\theta$ - $2\theta$ 法)

⇒  $2\theta$ 精度に優れるが走査しているので強度が稼げない



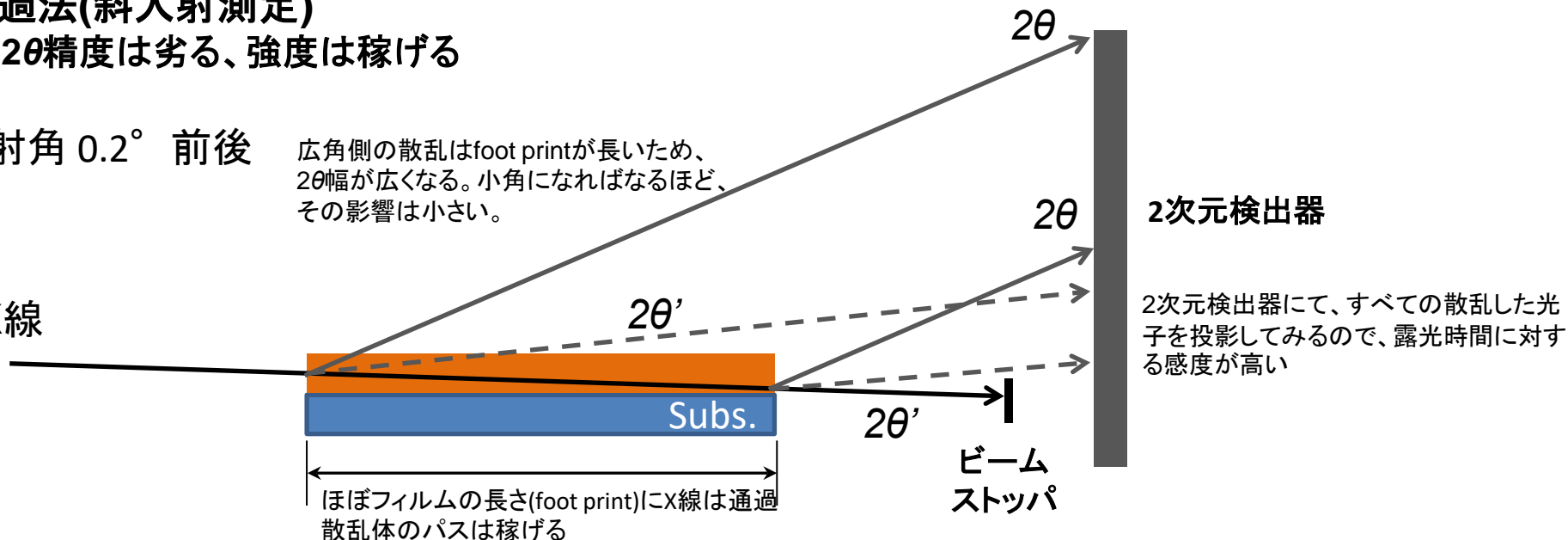
## 透過法(斜入射測定)

⇒  $2\theta$ 精度は劣る、強度は稼げる

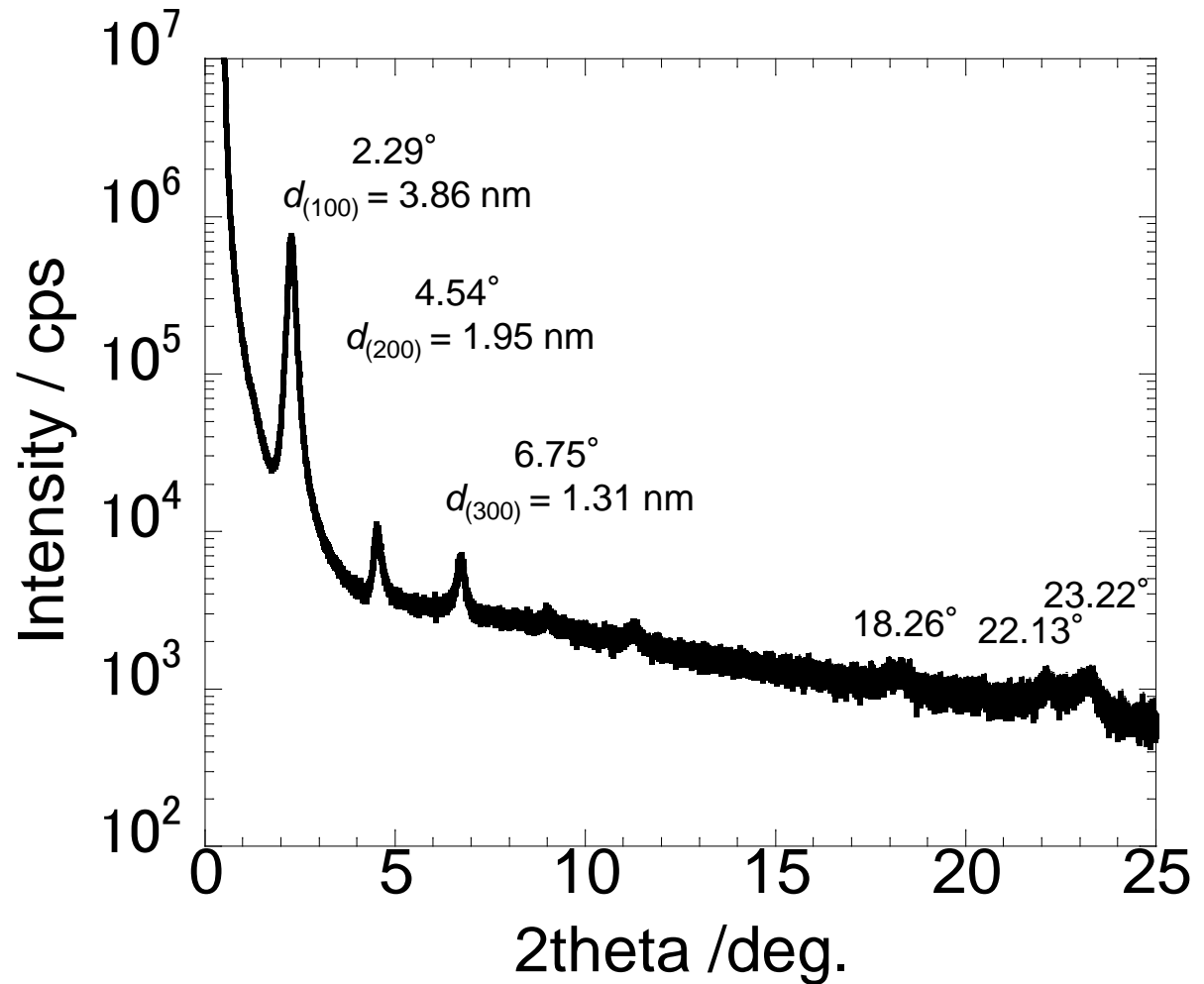
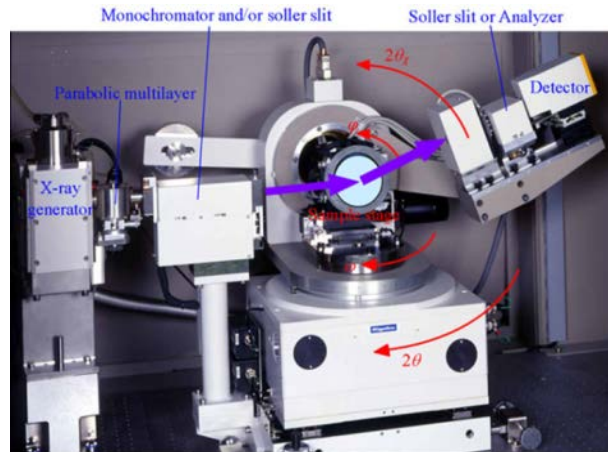
入射角  $0.2^\circ$  前後

広角側の散乱はfoot printが長いため、 $2\theta$ 幅が広がる。小角になればなるほど、その影響は小さい。

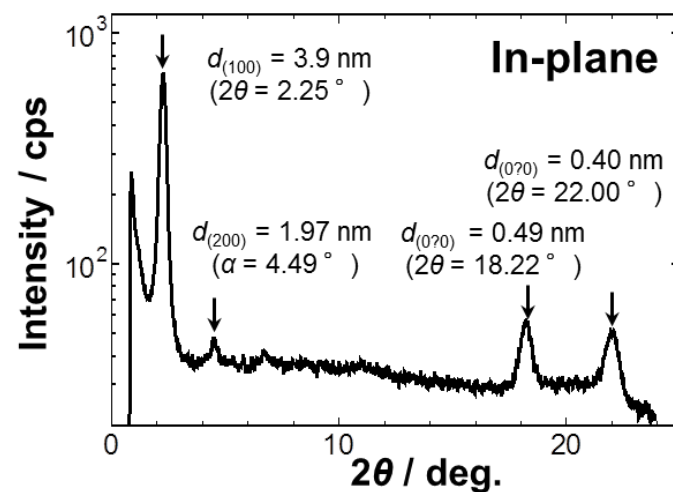
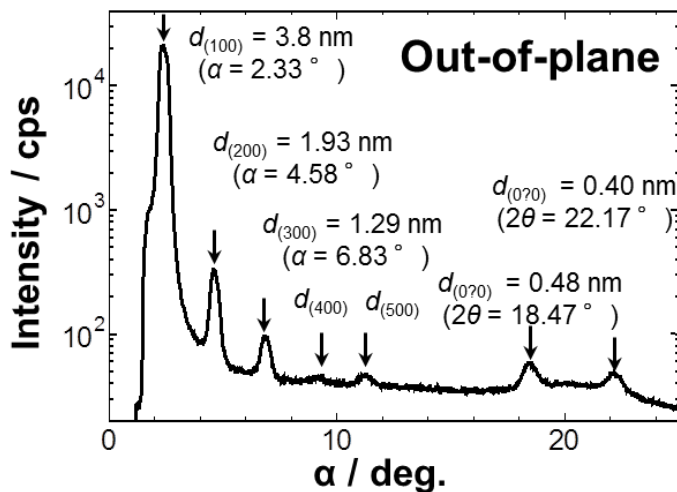
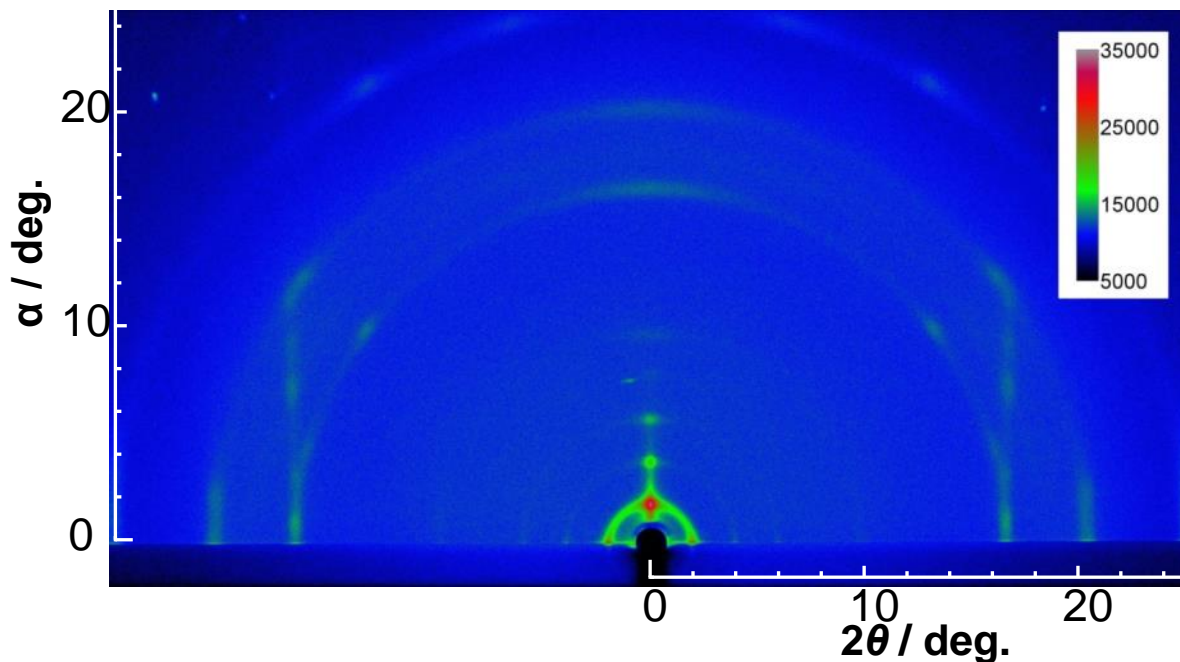
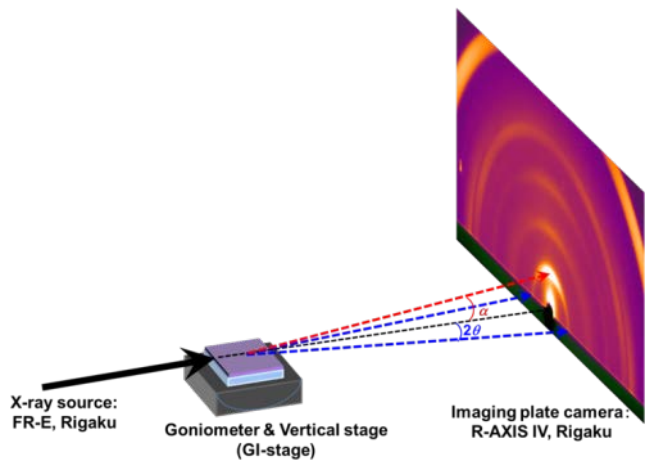
X線



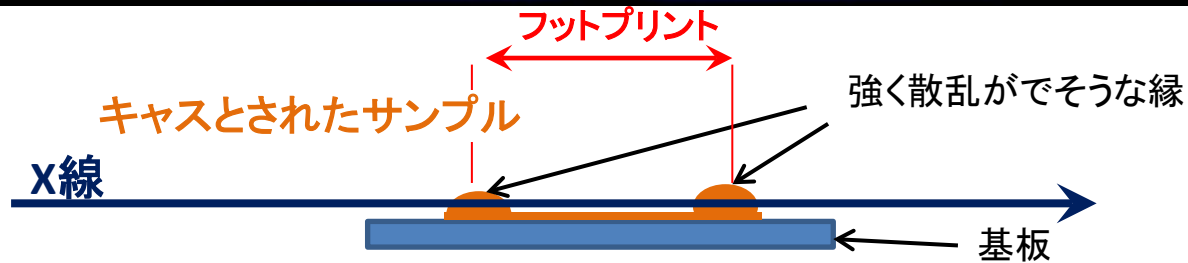
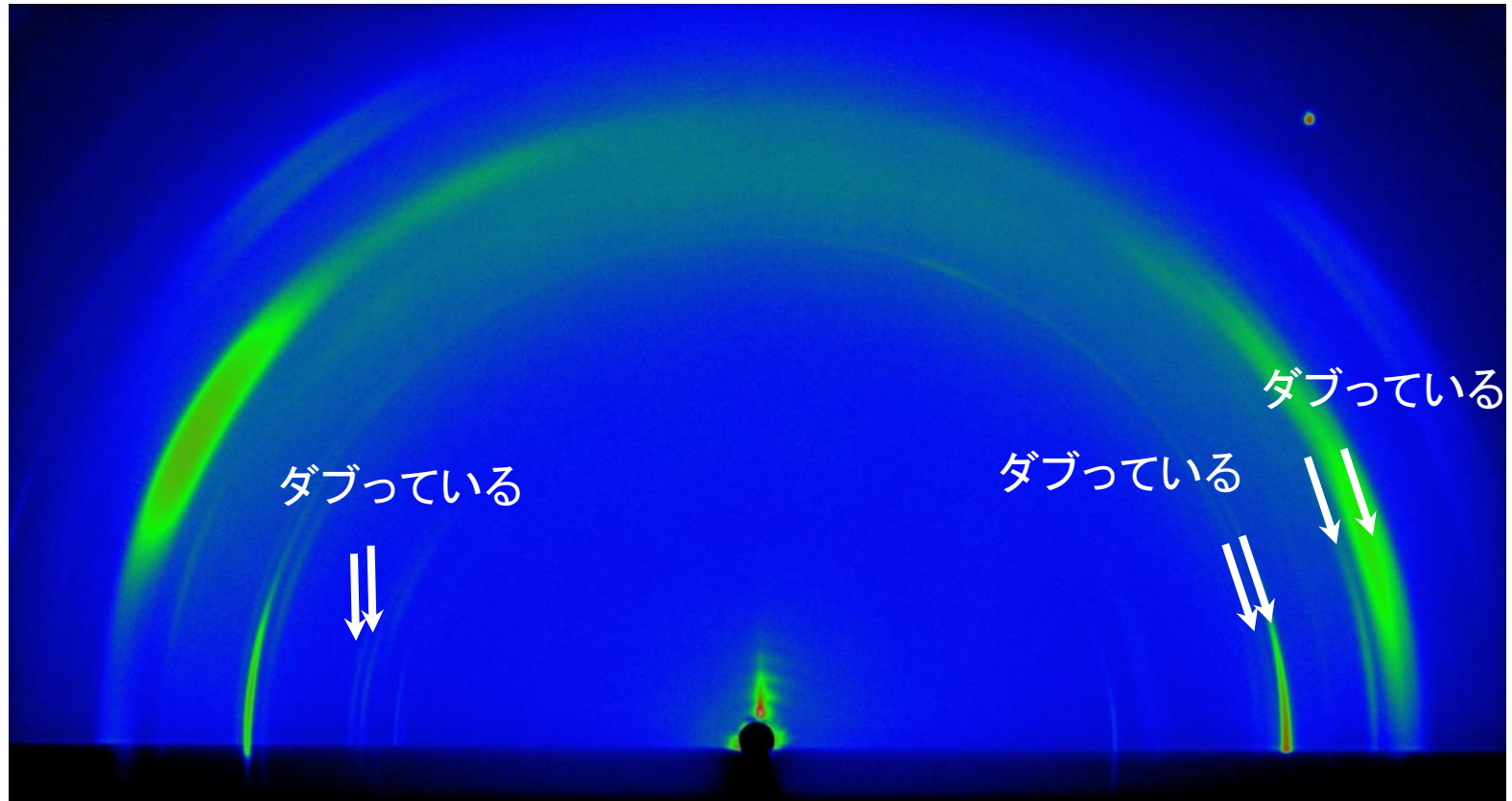
## 反射法( $\theta$ - $2\theta$ 法)



透過法(斜入射測定)  
前スライドと全く同じサンプルを測定

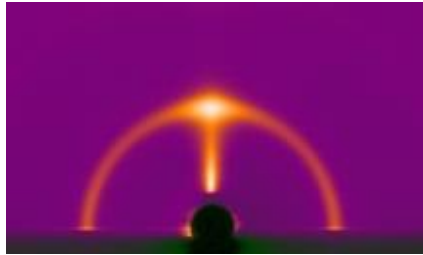


不均一な膜や不均一なキャスト膜を測定すると、縁とフットプリントで $2\theta$ がずれた散乱がダブる

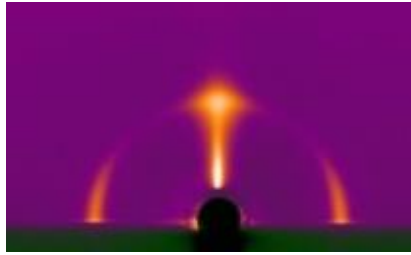


リピーティングユニット(周期構造)は、面内方向は $\infty$ 、面外方向は極端に少ない

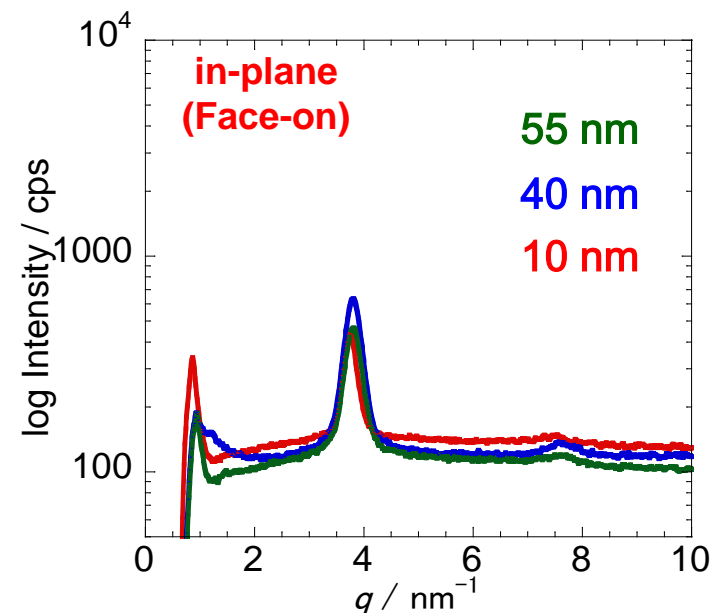
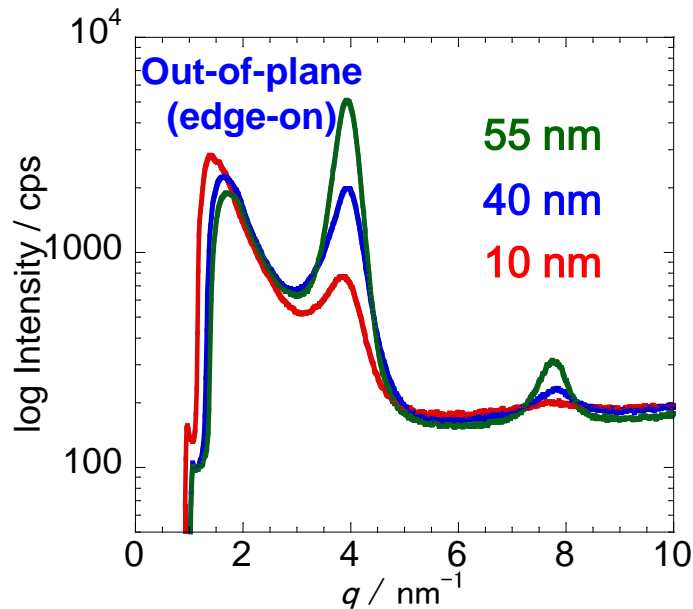
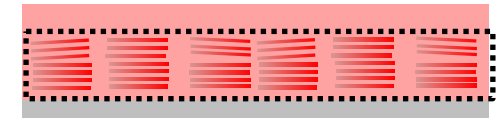
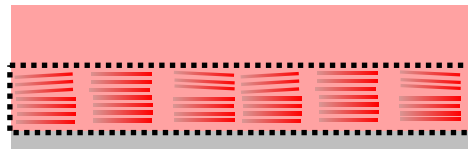
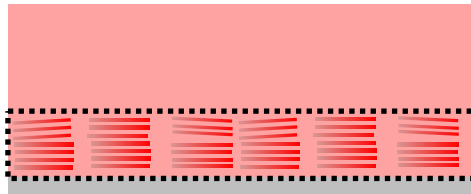
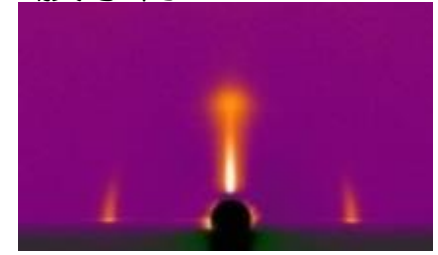
膜厚約55 nm



膜厚約40 nm



膜厚約10 nm





×線散乱(回折)測定は、  
基本的にはある入射条件で  
**ブラッグ条件に当てはまるドメイン**  
しか観察されない。

(⇒ 試料を適当に動かして測定する必要がある)

斜入射X線散乱測定・・・何がよいか

X線の散乱が薄膜の広い範囲(ビーム光路)で測定できる。

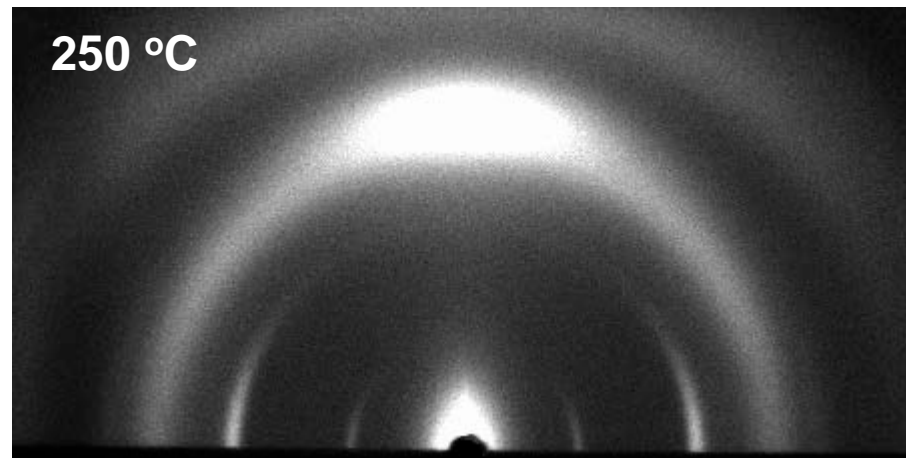
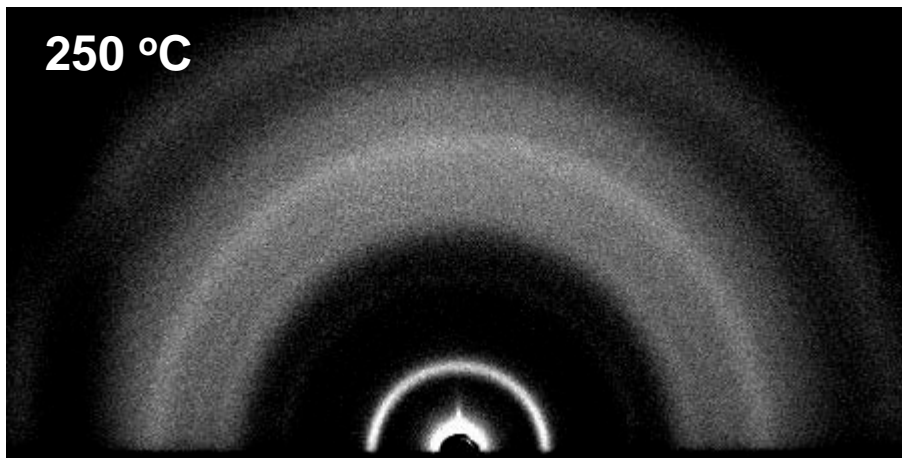
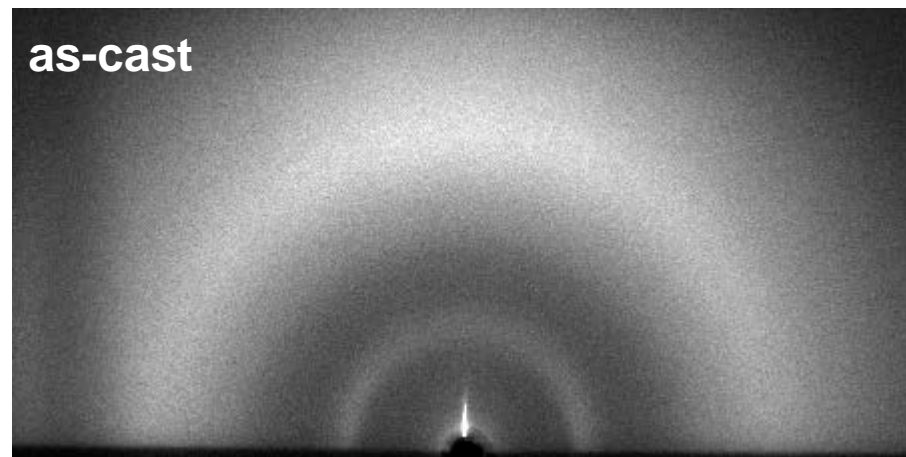
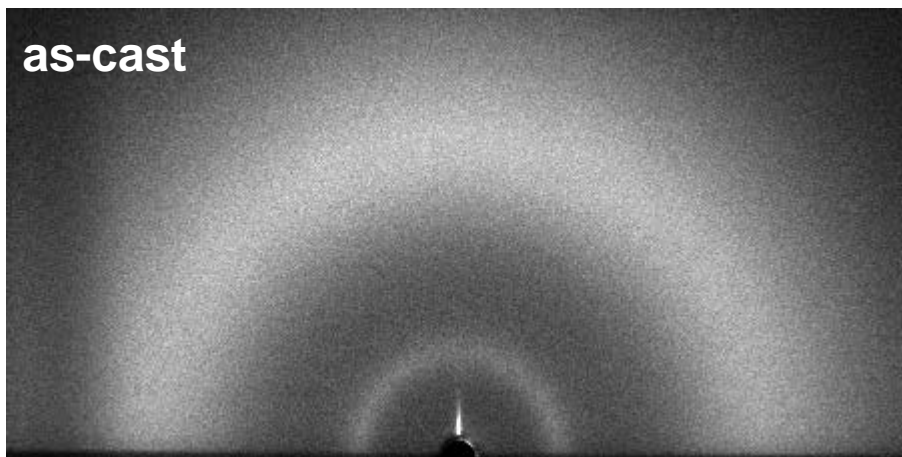
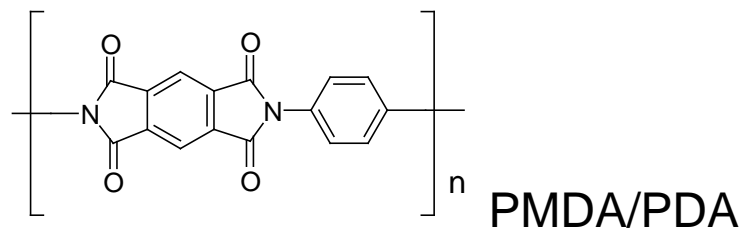
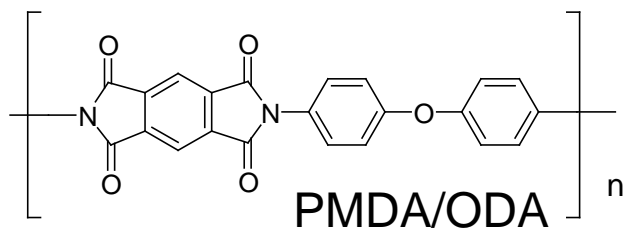
いろいろな*in-situ*測定ができる！

特に高分子膜では、

実際に**application**等が行われる状態で

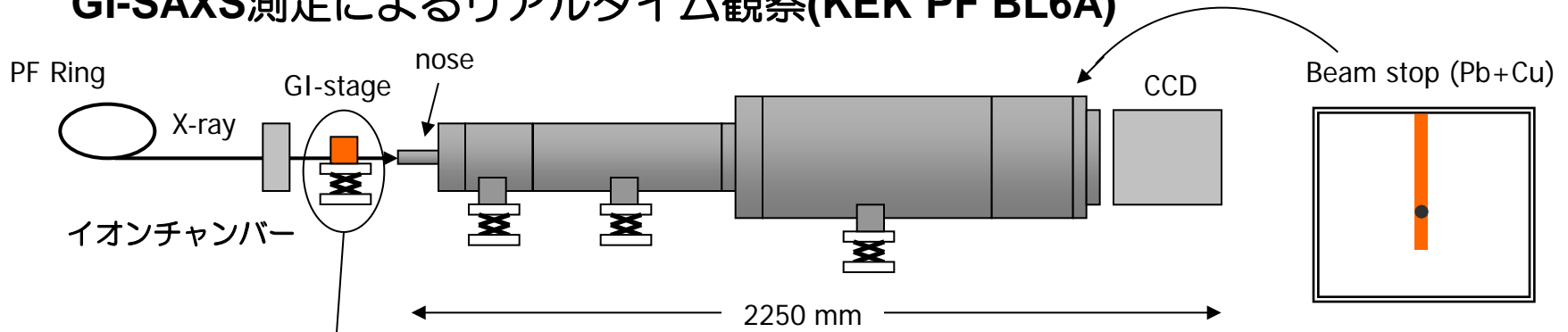
構造がわかる！

加熱しながら  
光を当てながら  
湿度制御下  
電圧かけながら  
(これらの複合も可能)

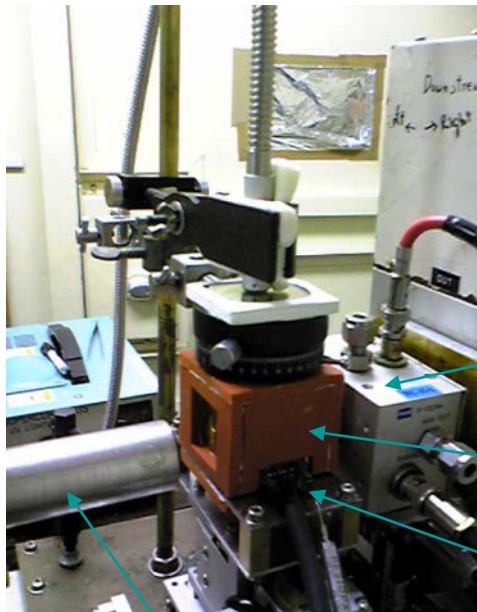


提供：名古屋大学 原光生助教

## GI-SAXS測定によるリアルタイム観察(KEK PF BL6A)



サンプルステージ



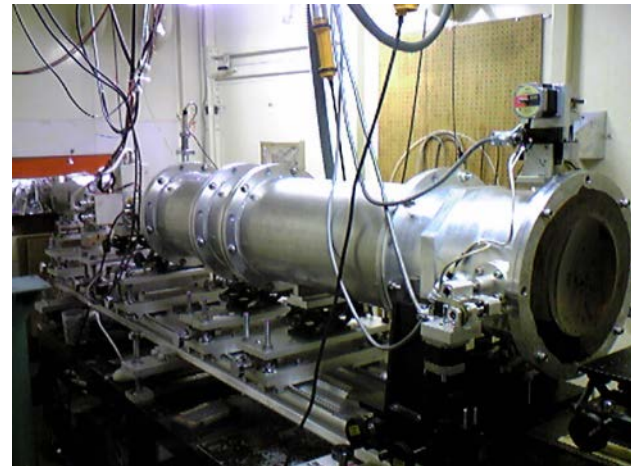
イオンチャンバー

カバー

温調ステージ

nose

Side view

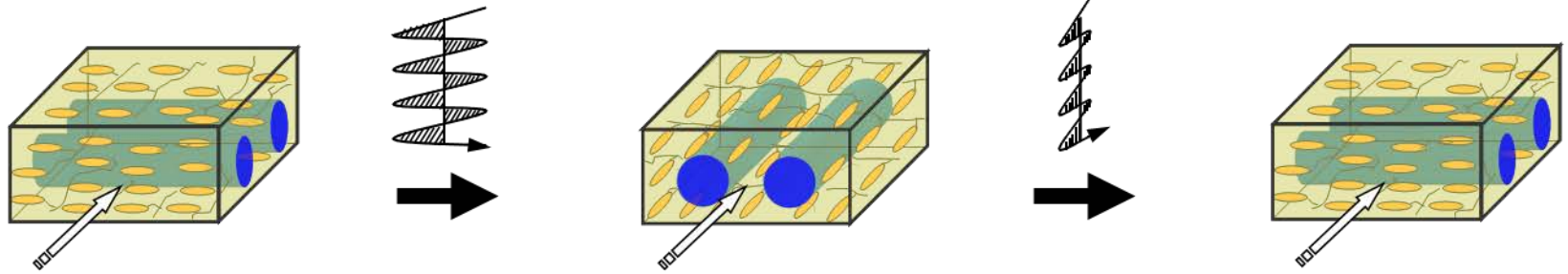


ビーム径 < 1.0 mm

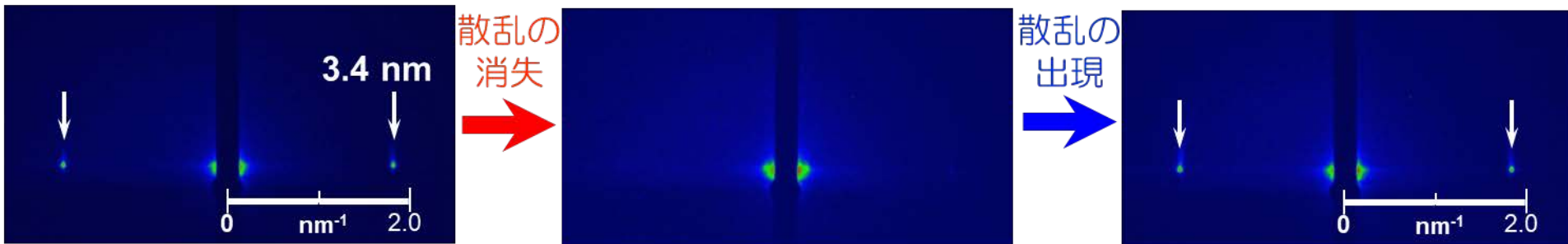
$\lambda = 1.50 \text{ \AA}$

偏光 (LPL) 照射 ( 436 nm, 1.0 mW cm<sup>-2</sup> at 95 °C )

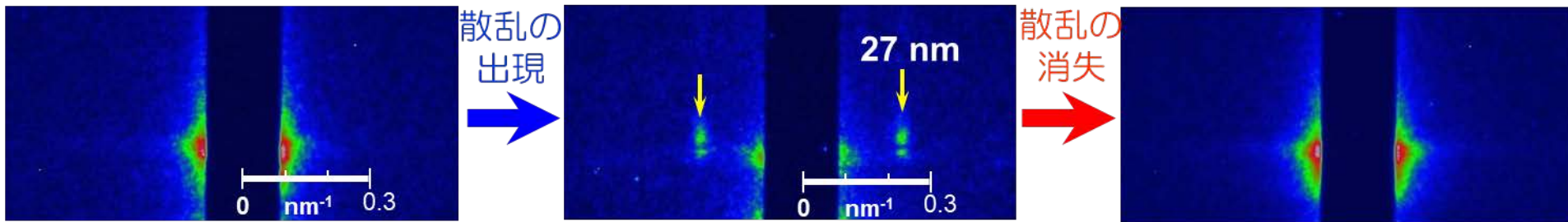
光照射時間 : 300 s



広角領域 ( P5Az10MA スメクチック相 )



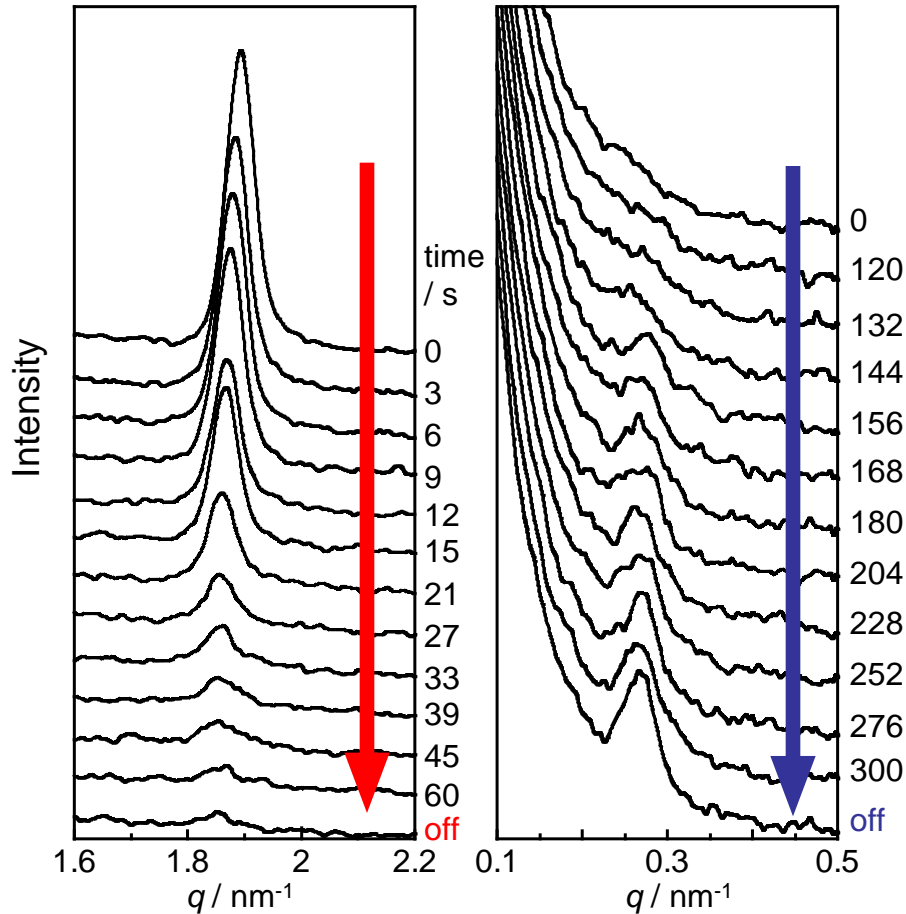
小角領域 ( PBMA シリンダー )



## 0° 直線偏光照射

PAz スメクチック相

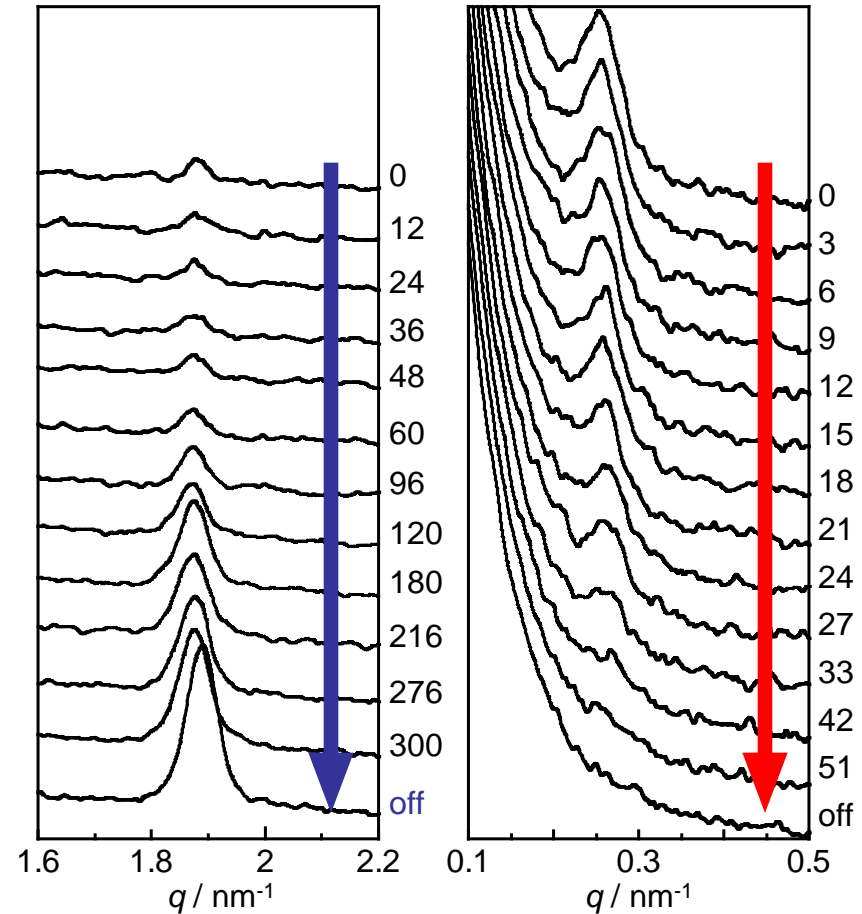
PBMAシリンダー



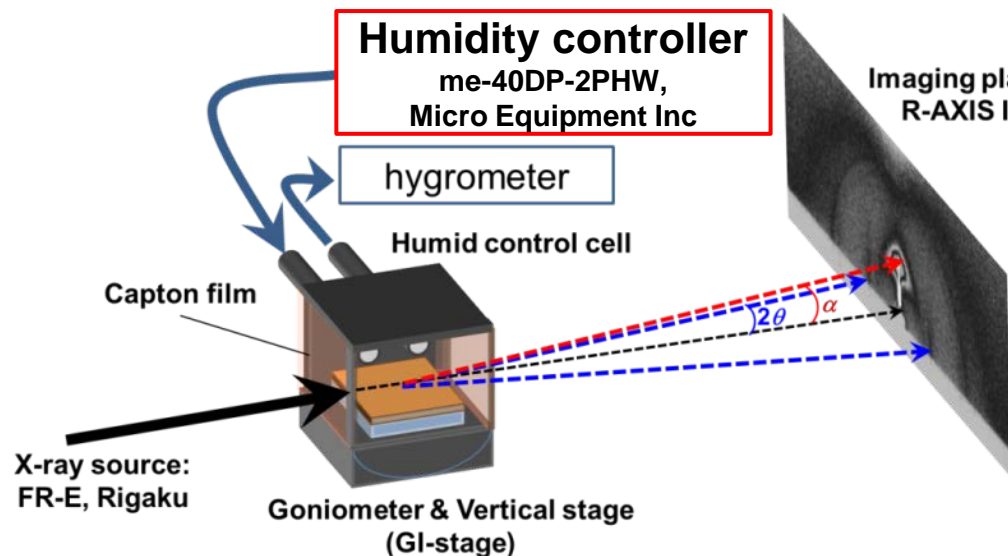
## 90° 直線偏光照射

PAz スメクチック相

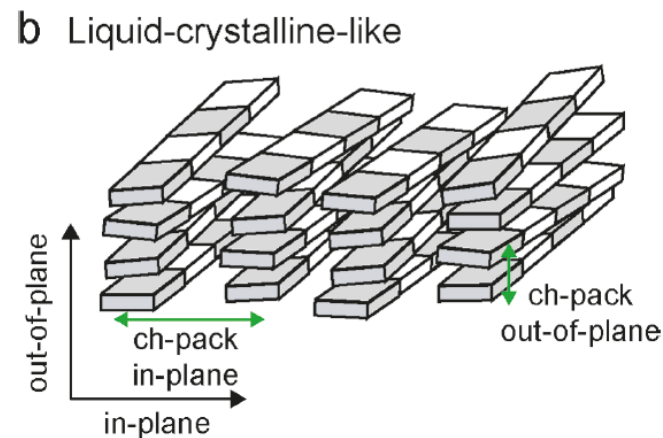
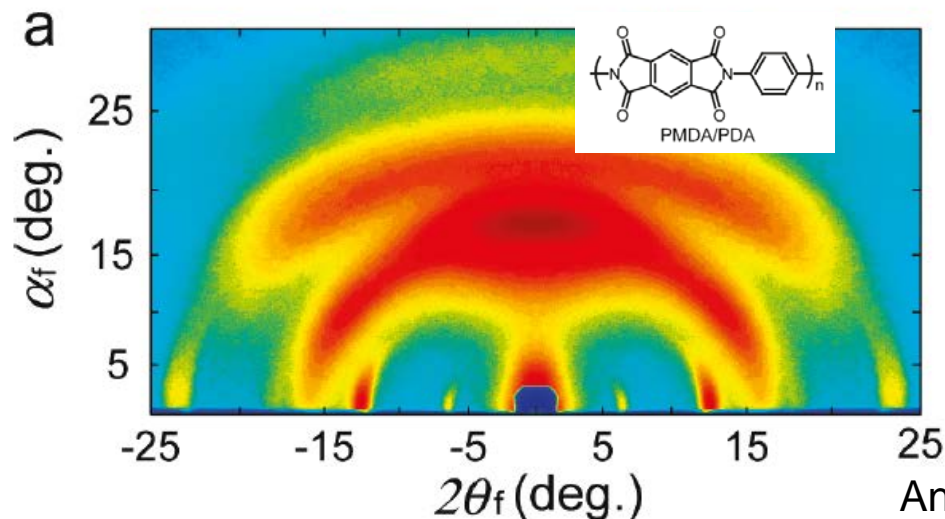
PBMAシリンダー



マイクロ相分離構造（メソスケール）がリアルタイムに動く！

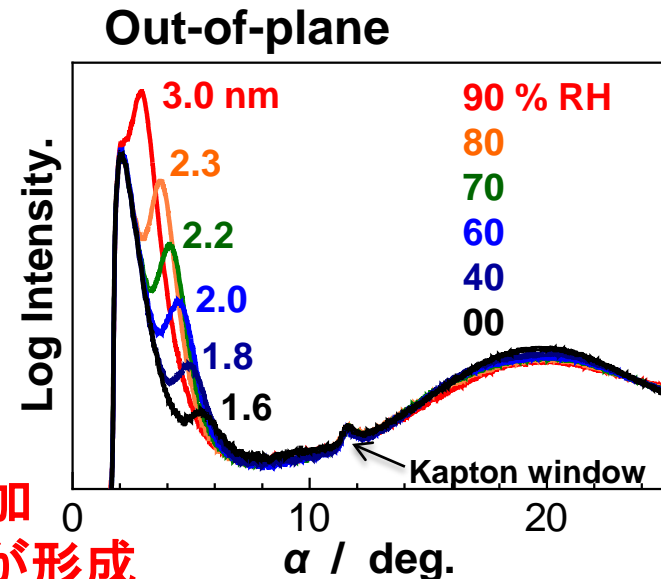
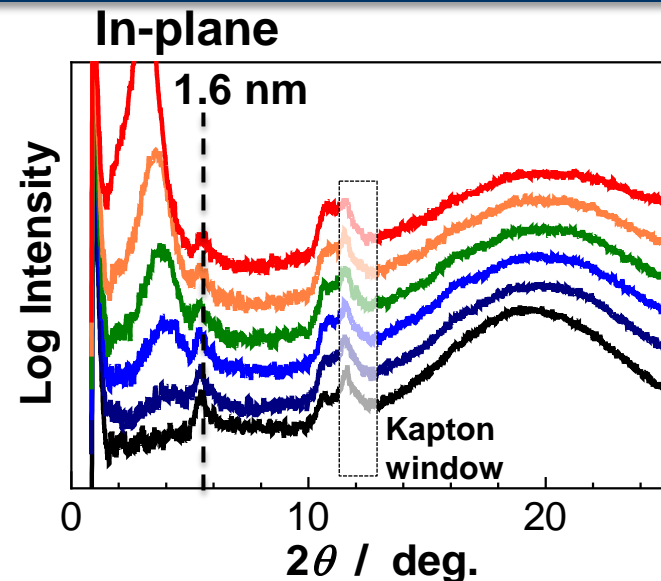
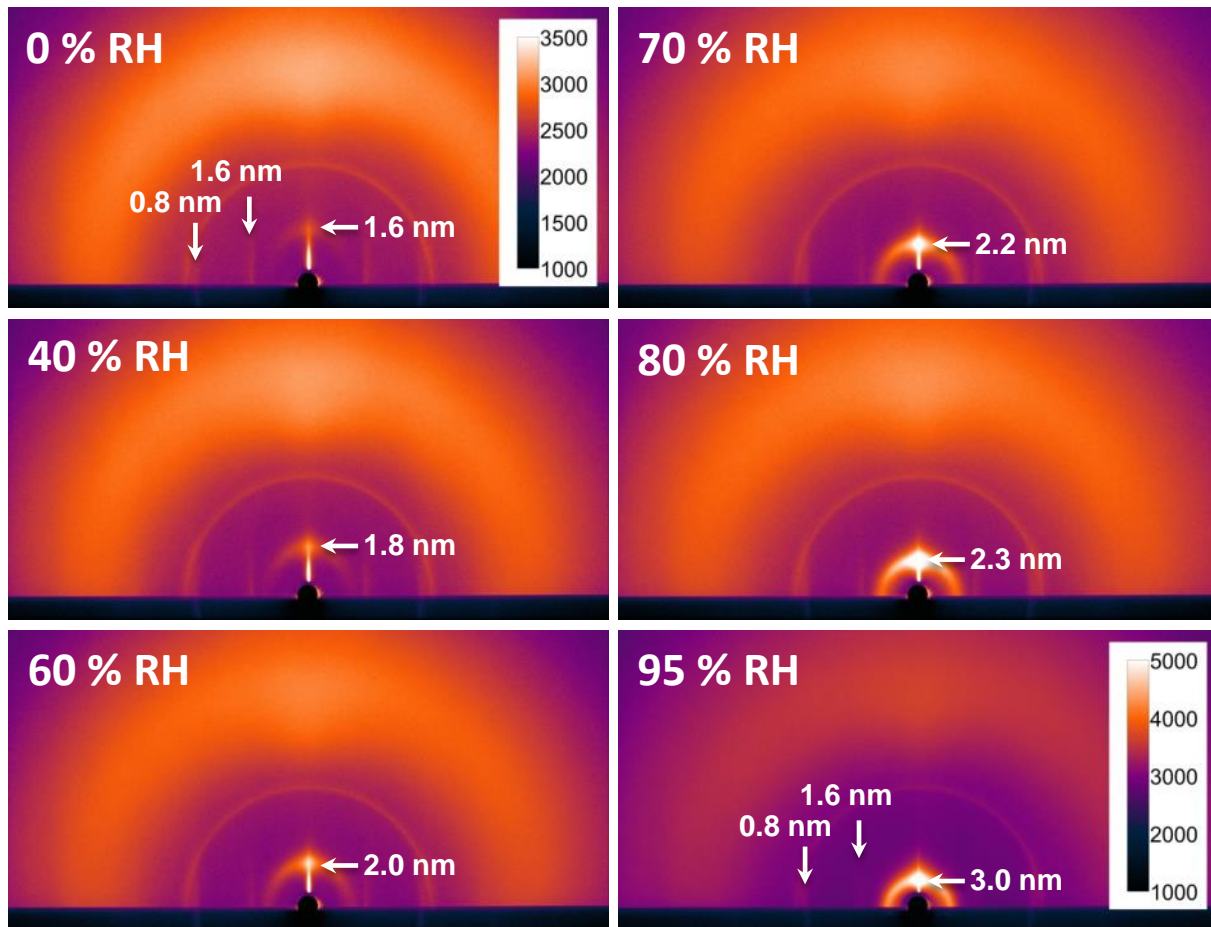


ポリイミド薄膜のGI-SAXS測定の場合



Ando et al. *Macromolecules* **2010**, 43, 1930–1941.

## 2D scattering images

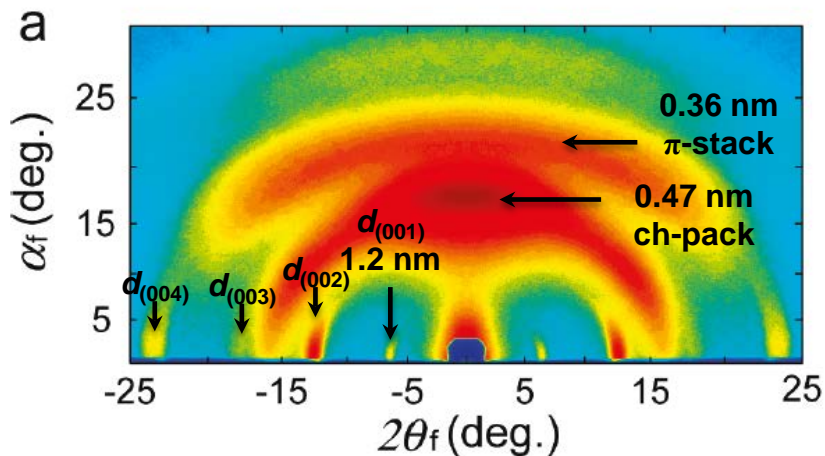
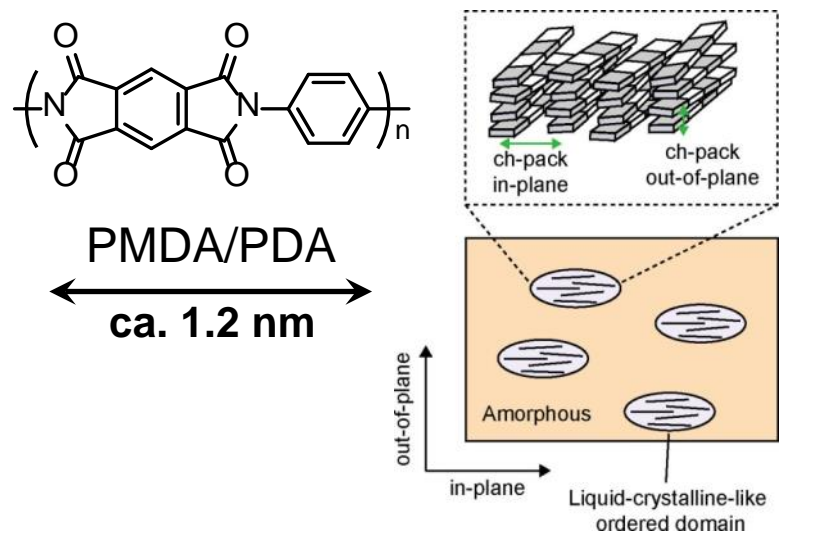


**湿度とともにラメラ構造の散乱が底角シフト・強度増加  
⇒ 吸湿により規則性の高いライオトロピックラメラ構造が形成**

*Macromolecules*, **51**, 3351 (2018), *J. Phys. Chem. C*, **119**, 21767 (2015), *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6895 (2014).

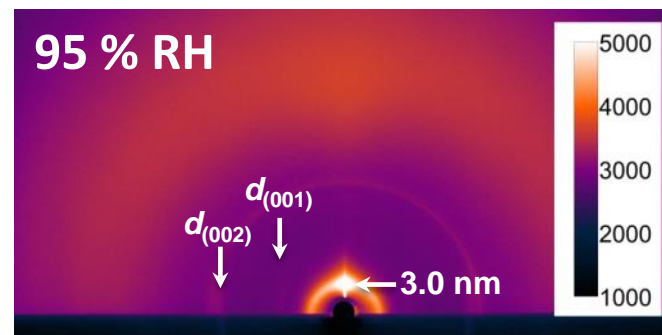
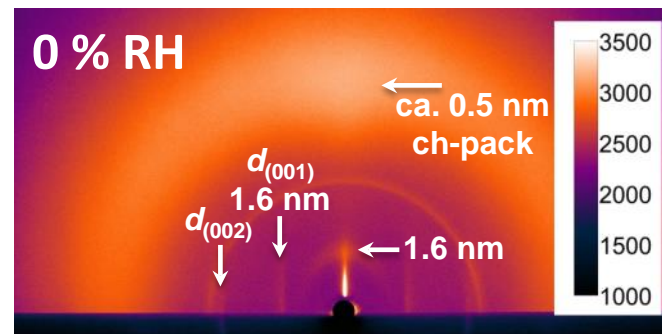
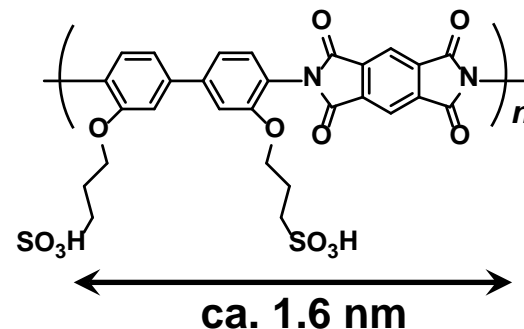


## LC like structure of polyimide



Ando *et al.*, *Macromolecules*, **43**, 1934 (2010).

## Present Results



*Macromolecules*, **51**, 3351 (2018).  
*J. Phys. Chem. C*, **119**, 21767 (2015).  
*J. Mater. Chem. A*, **2**, 6895 (2014).

斜入射X線散乱測定・・・何がよいか

X線の散乱が薄膜の広い範囲(ビーム光路)で測定できる。

【発展】

エッチングなしに

非破壊で深さ方向の分析

もできなくはない

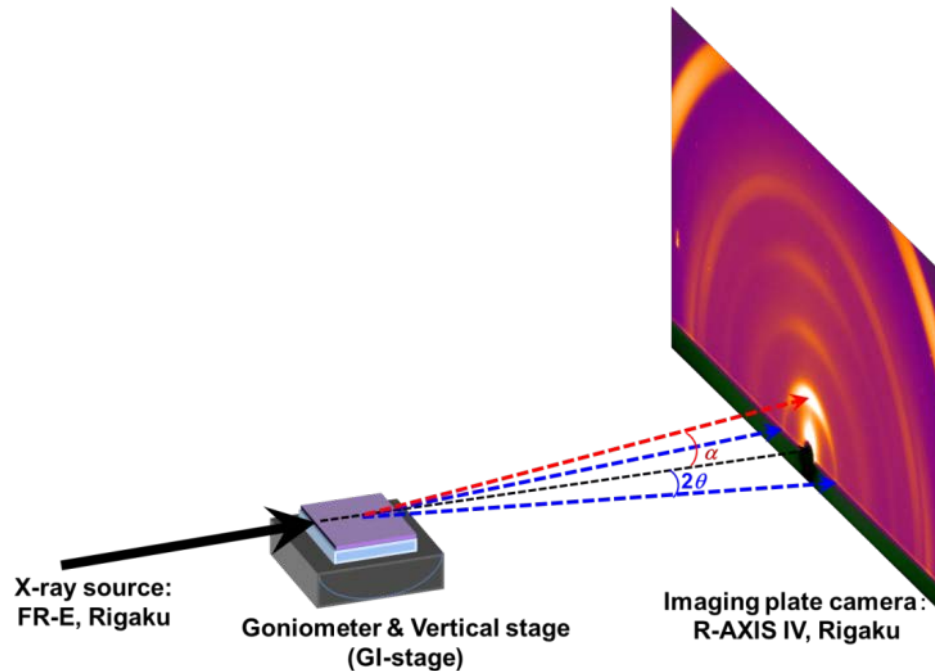
実際に

**application等が行われる状態**

で構造がわかる！

【利用事例：成果報告】

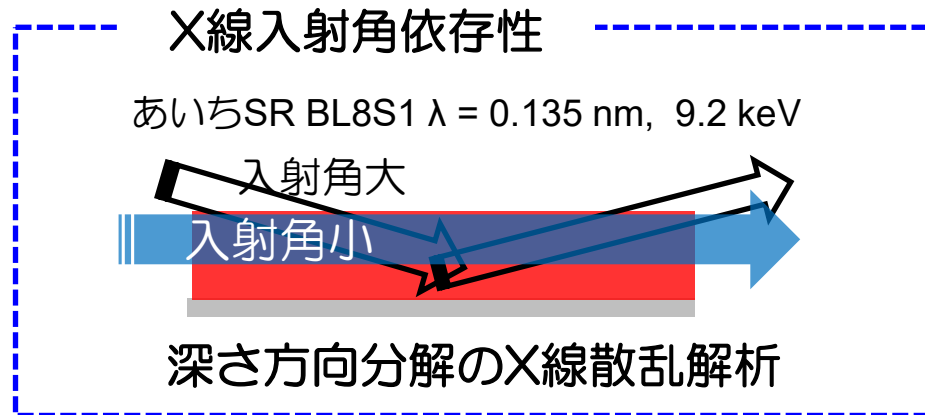
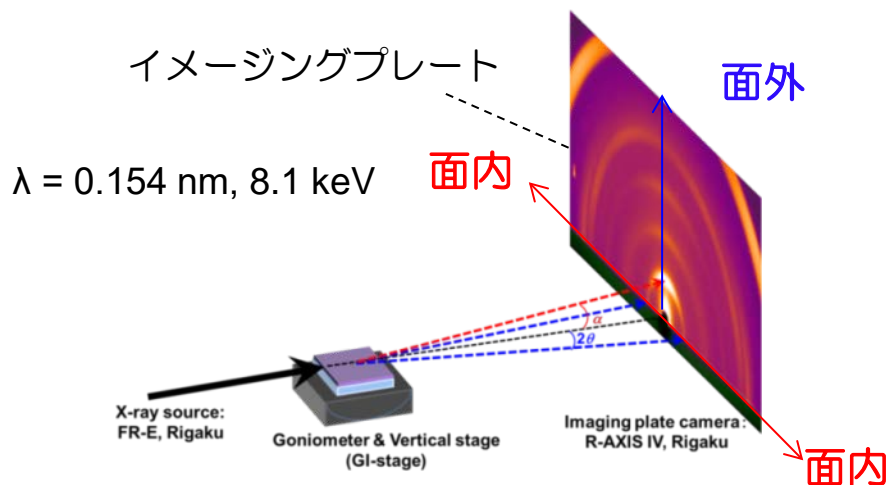
# 導電性高分子薄膜の分子配向構造の 深さ方向解析



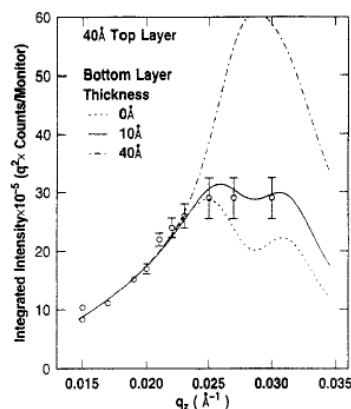
永野 修作

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー

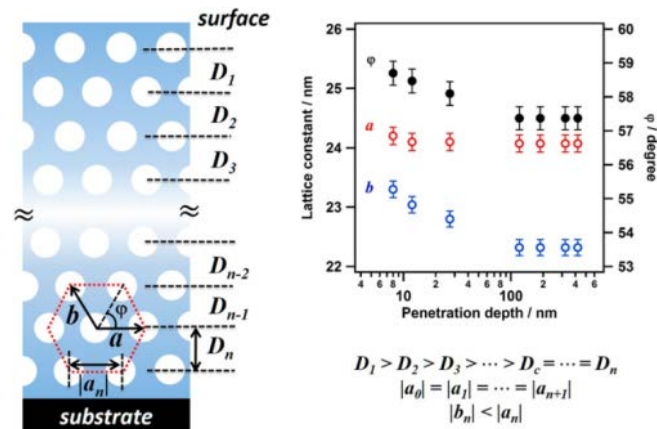
## □ 斜入射小角X線散乱 (GI-SAXS) 測定



ポリイミド



ブロック共重合体のマイクロ相分離構造

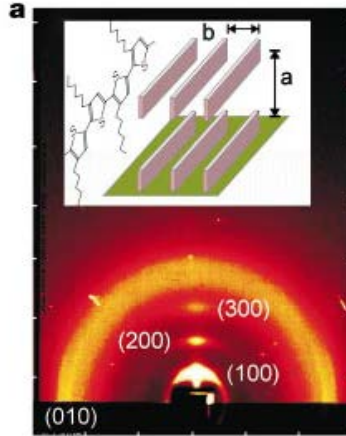
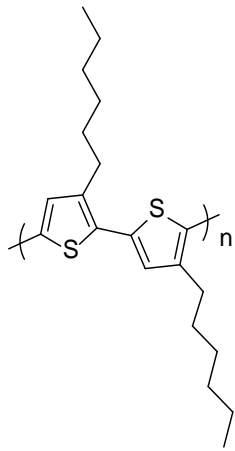


B. J. Factor et al., *Macromolecules*, 26, 11, 2847-2859 (1993)

I. Saito et al., *Macromolecules*, 48, 8190-8196 (2015)

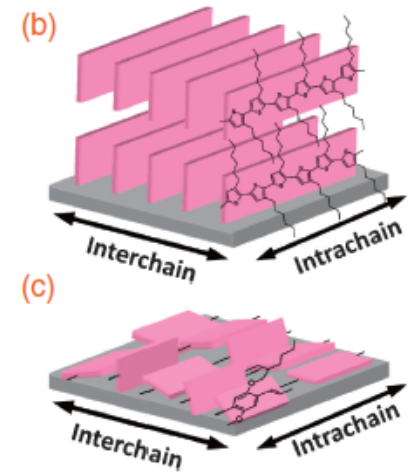
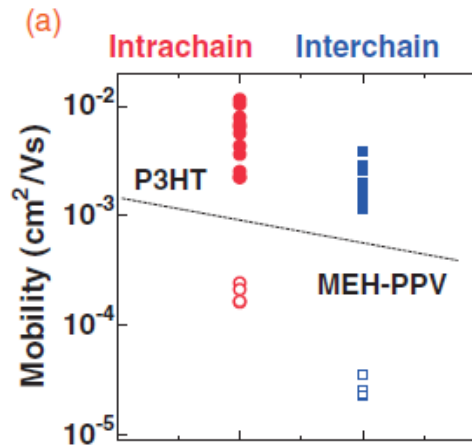
GI-SAXS入射角依存性 → 深さ方向の分子配向構造の精密解析

## ポリ(3-ヘキシルチオフエン) (P3HT)



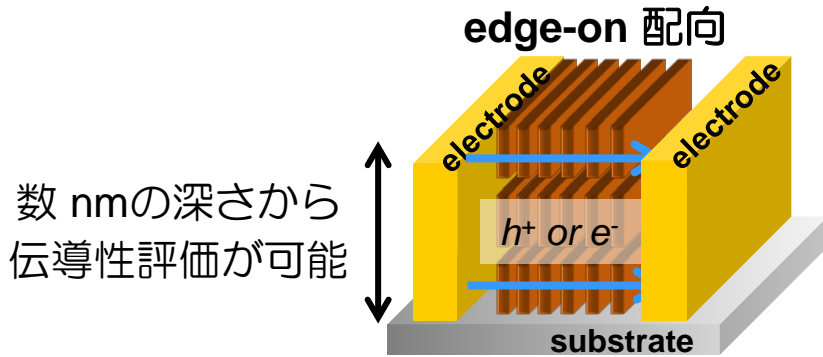
edge-on配向を形成

H. Sirringhaus, et al., *nature*, 401, 685-688 (1999)



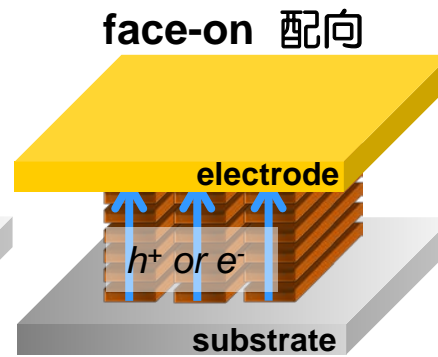
分子の配向により電気伝導性向上

S. Watanabe et al., *Applied Physics Express*, 5, 021602 (2012)



数 nmの深さから伝導性評価が可能

有機FET



有機EL, 有機薄膜太陽電池

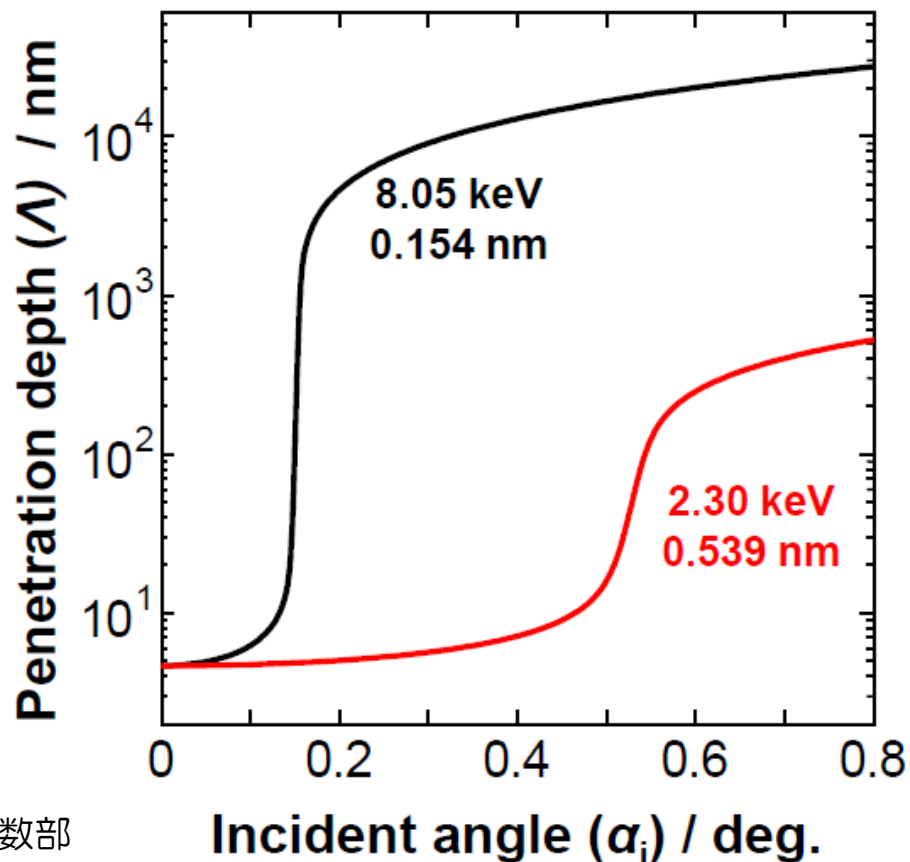
**表面・基板界面を含めた分子配向構造の解明が重要**



つくば Photon Factory BL-15A2,  $\lambda = 0.53906$  nm, 2.30 keV



PF小角散乱ラインHPより



$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}}$$

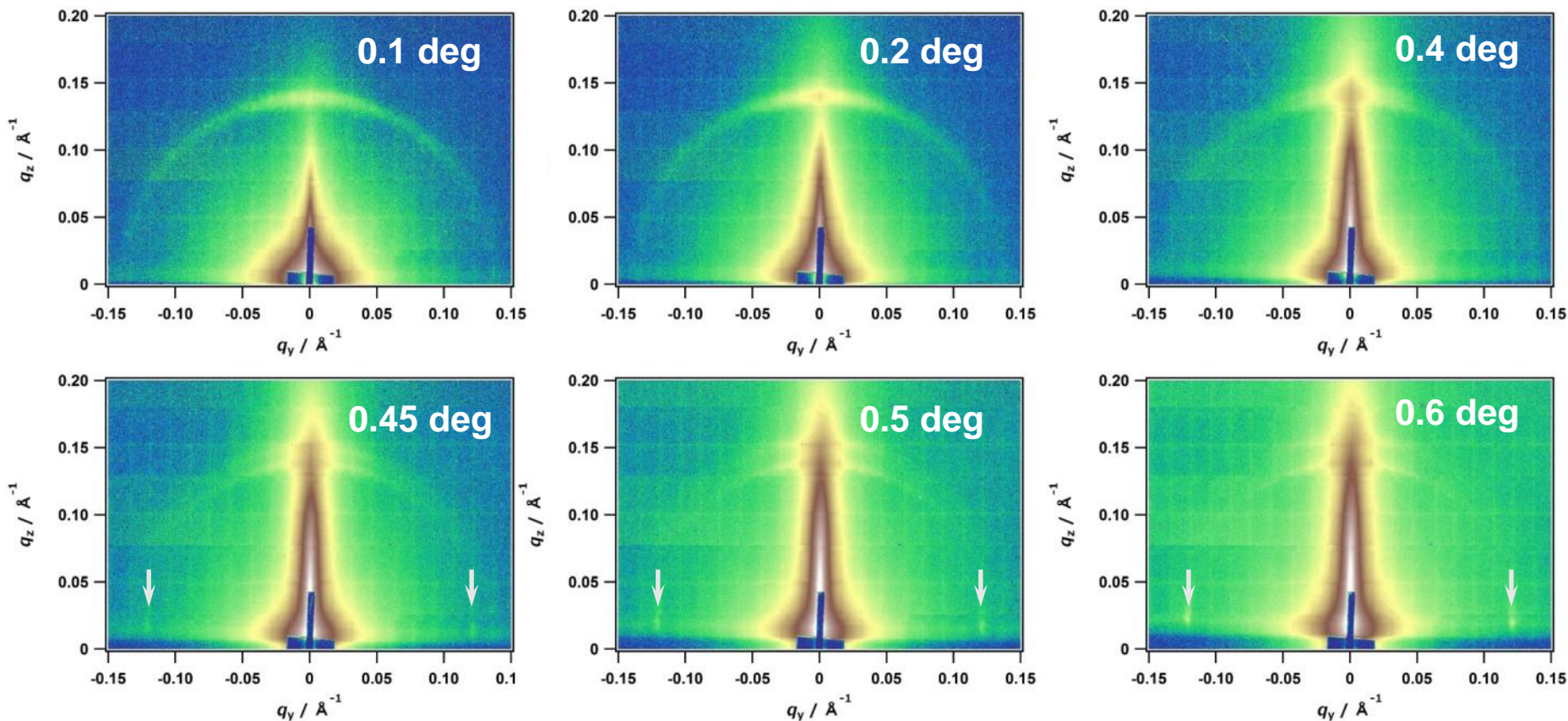
$\Lambda$ : 進入深度  
 $\lambda$ : X線の波長  
 $\alpha_i$ : 入射角  
 $\alpha_c$ : 臨界角  
 $\beta$ : 複素屈折率の虚数部

低エネルギーX線を用いて進入深度を制御  
**深さ方向の構造解析が可能**

Langmuir, 32, 3737-3745 (2016).

謝辞：名古屋工業大学 山本勝宏 先生

つくば Photon Factory BL-15A,  $\lambda = 0.53906$  nm, 2.30 keV



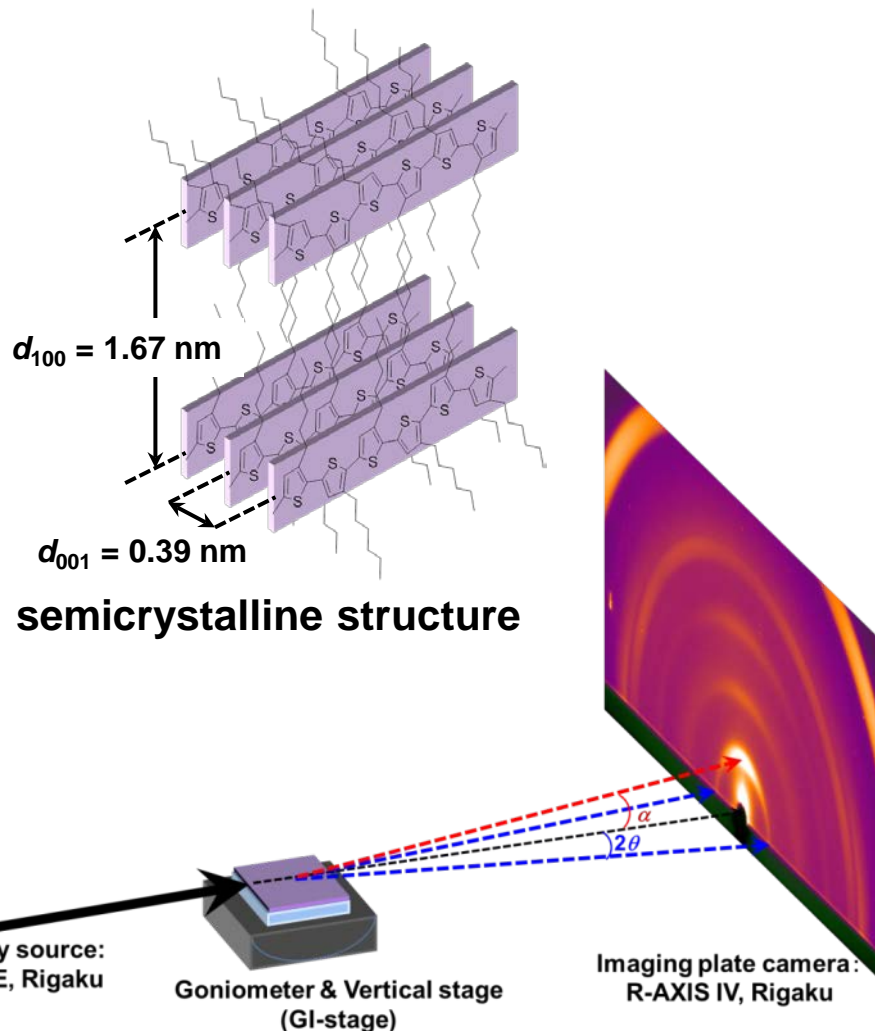
入射角（進入深度）によって散乱方向が異なる  
**自由界面側と基板界面で違う配向構造**

*Langmuir*, **32**, 3737-3745 (2016).

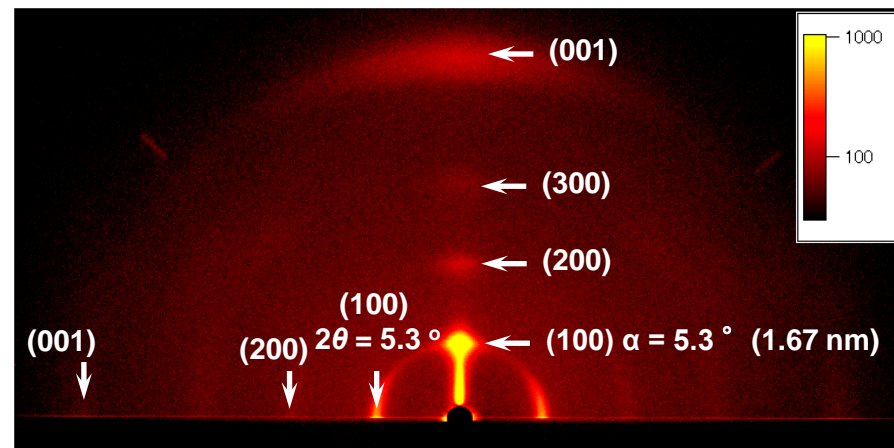
謝辞：名古屋工業大学 山本勝宏 先生





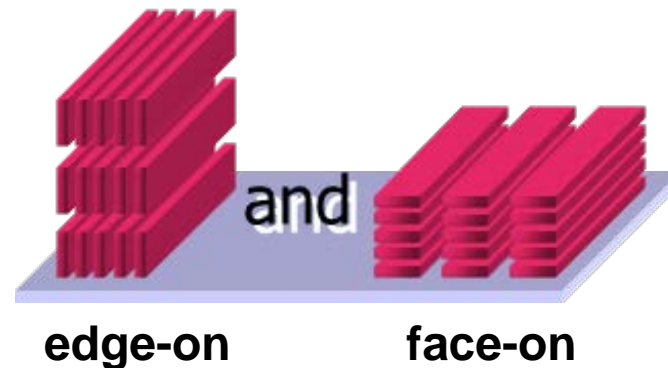


## ラメラ構造の配向



Spincast film (ca. 30 nm from chloroform)

面外 と面内 方向の両方に散乱

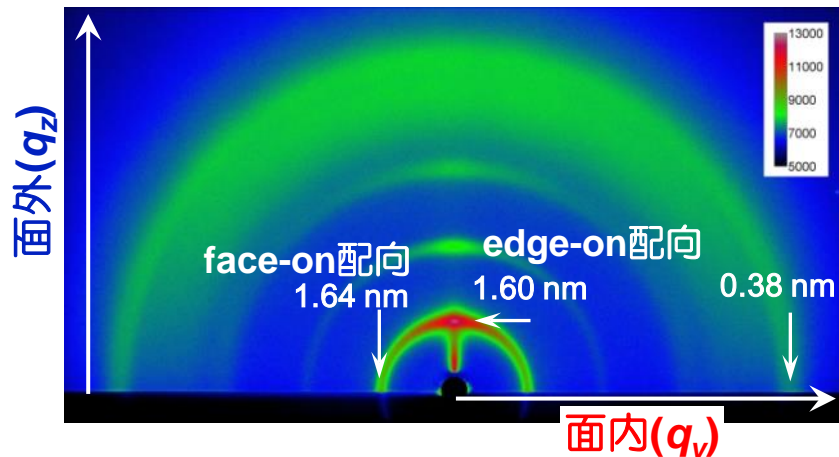


HT-P3HTスピコート膜はedge-on配向とface-on配向が混在する

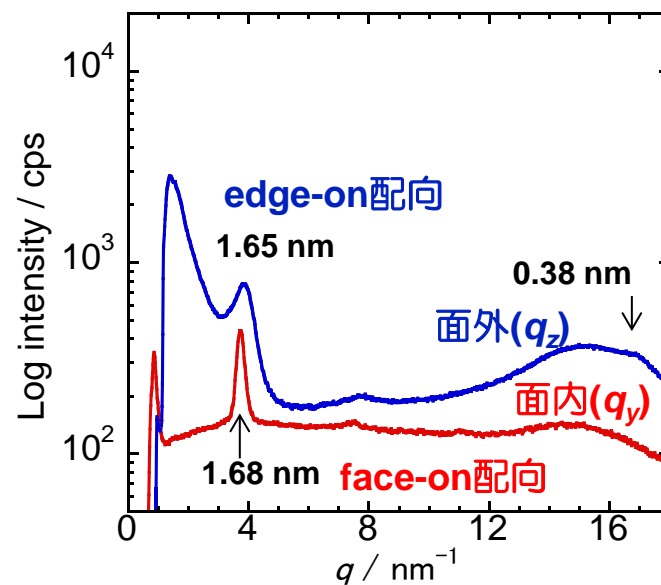
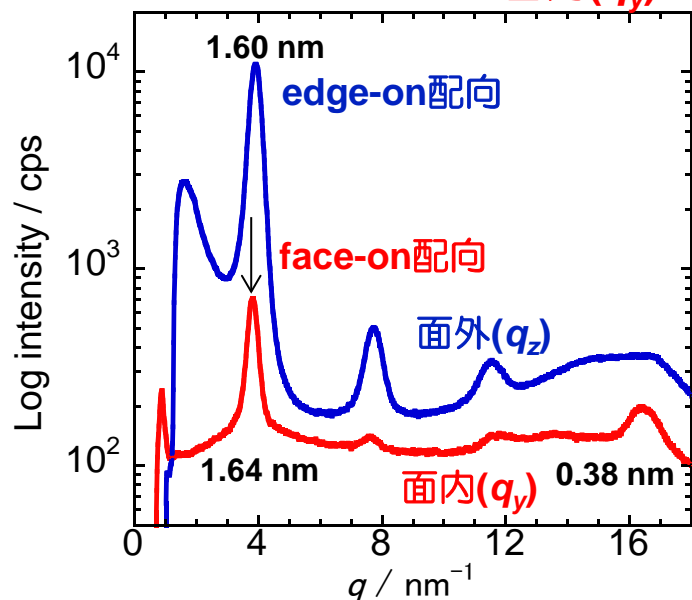
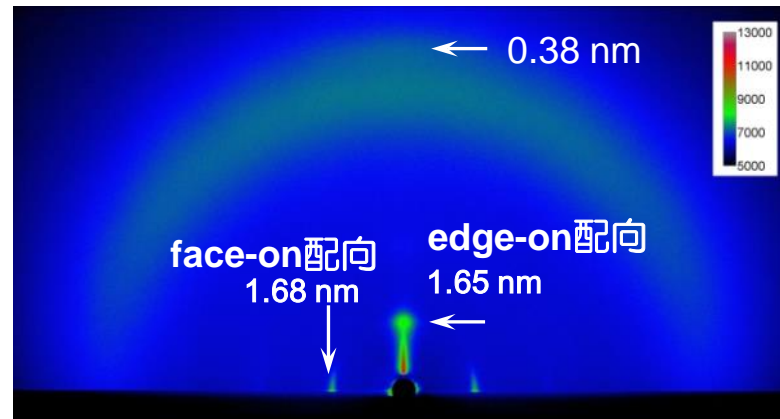
Langmuir, 24(18), 10498 (2008).

名古屋大学超強力X線実験室 Rigaku FR-E  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$

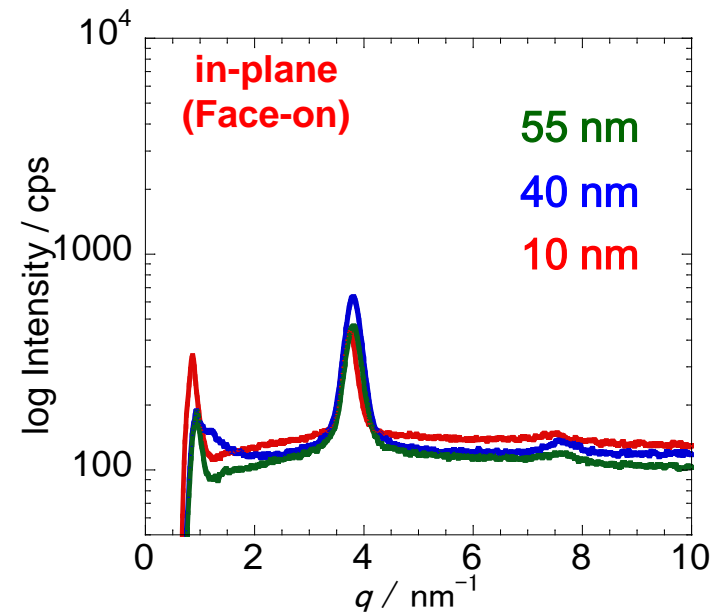
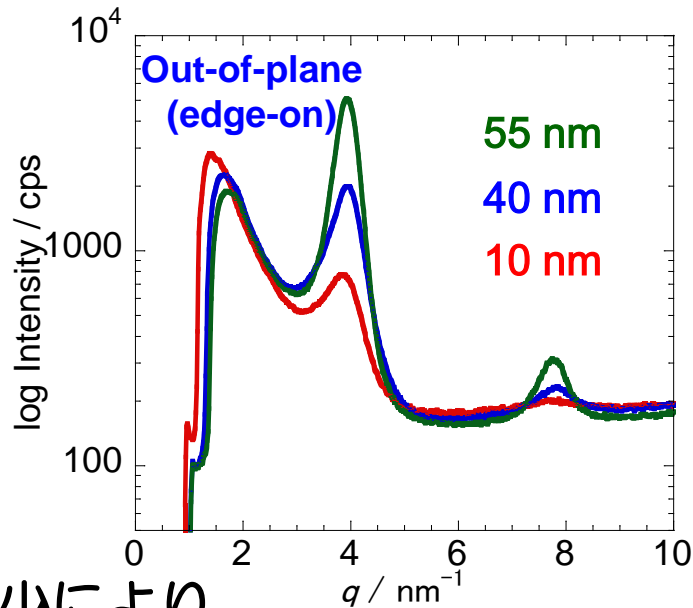
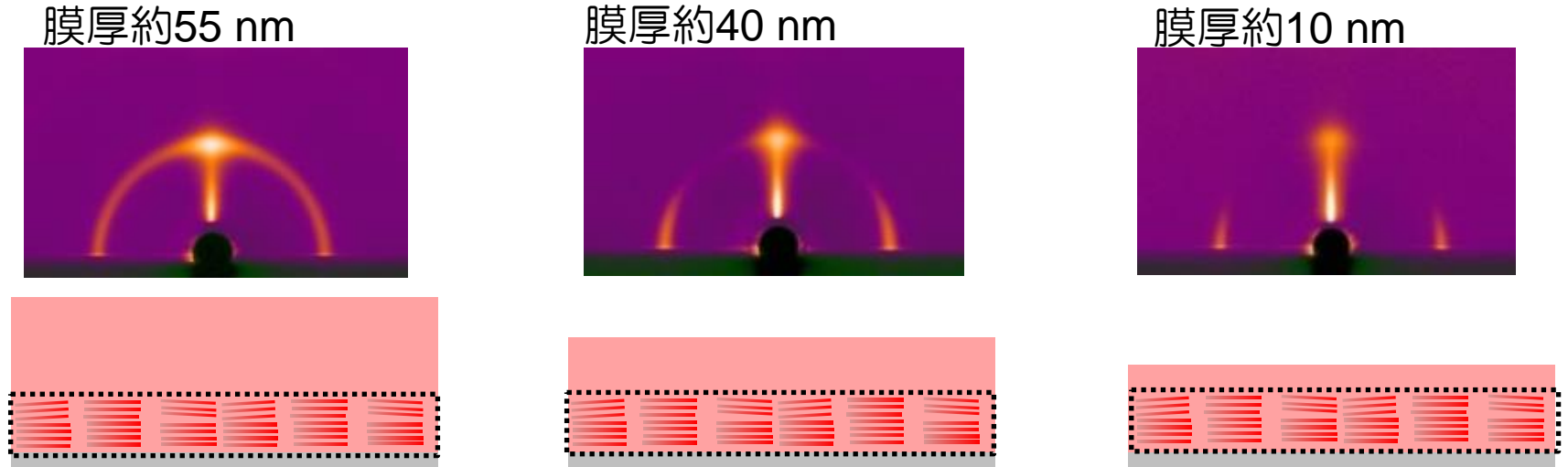
膜厚 200 nm



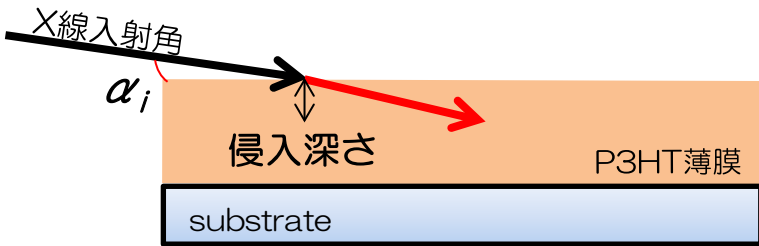
膜厚 10 nm



edge-on配向、face-on配向ドメインが膜厚に依存せず混在



膜厚減少により、  
edge-on配向ドメインは減少、**face-on配向ドメインは常に一定量存在**

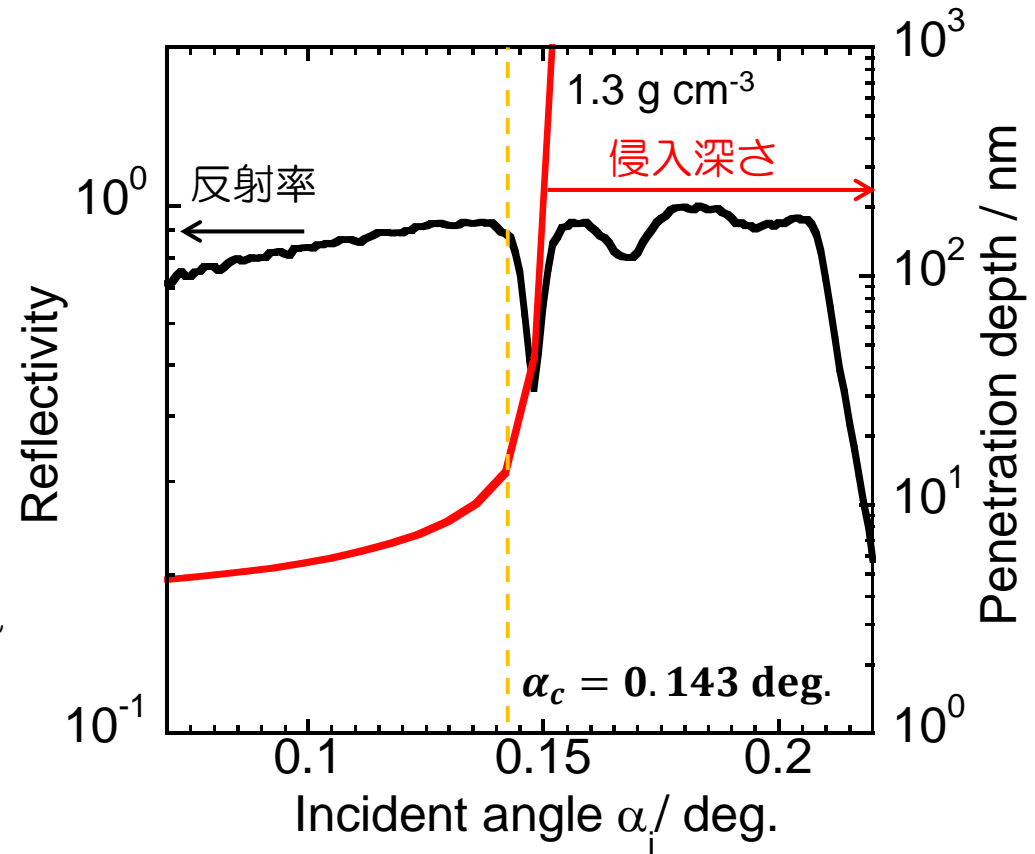


$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}}$$

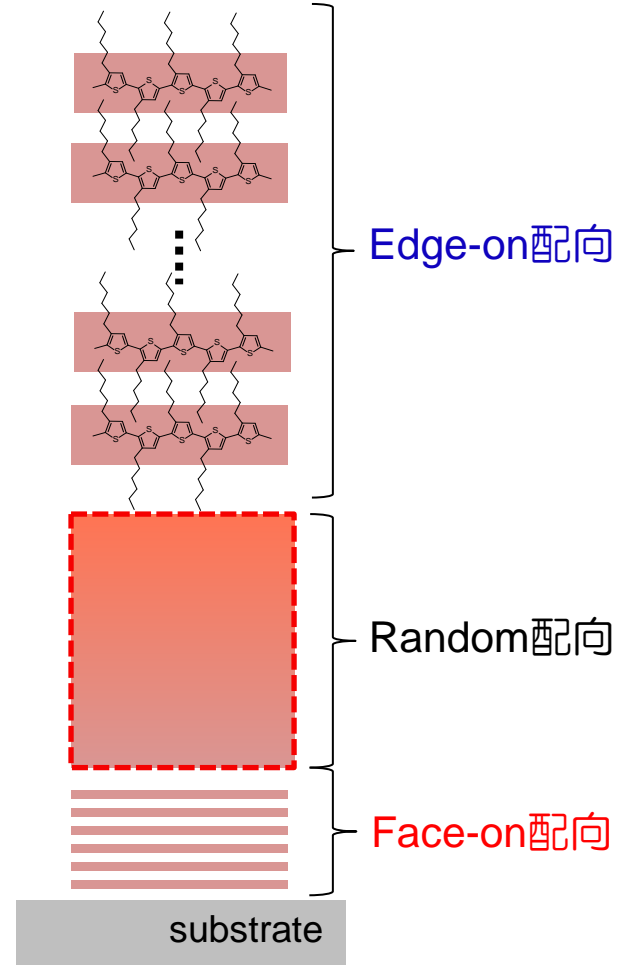
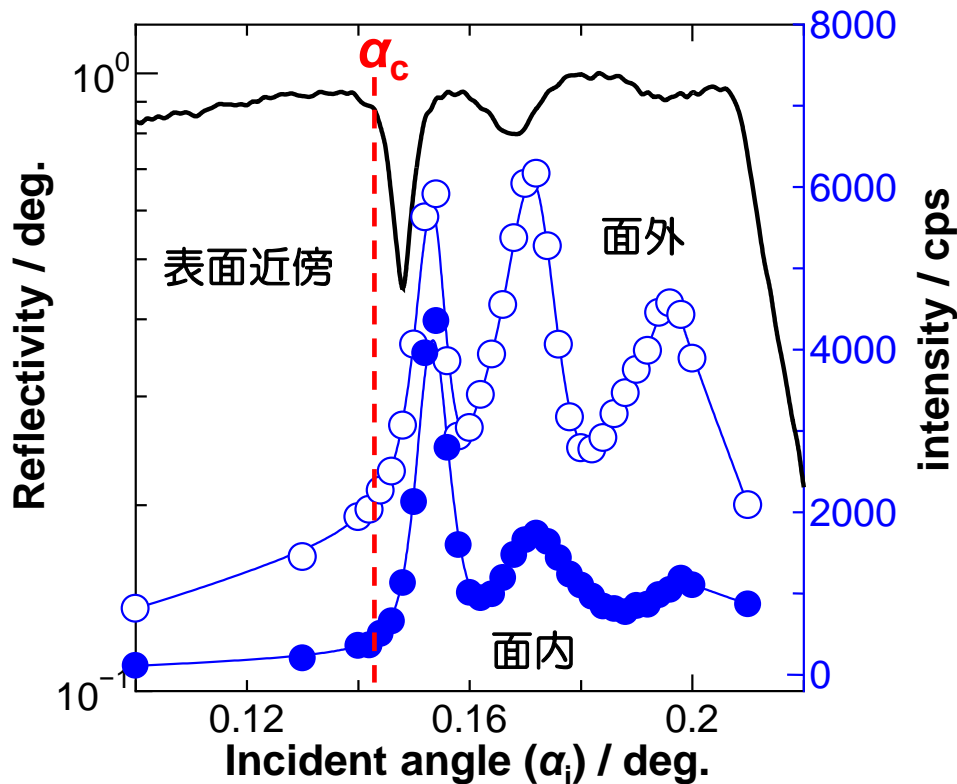
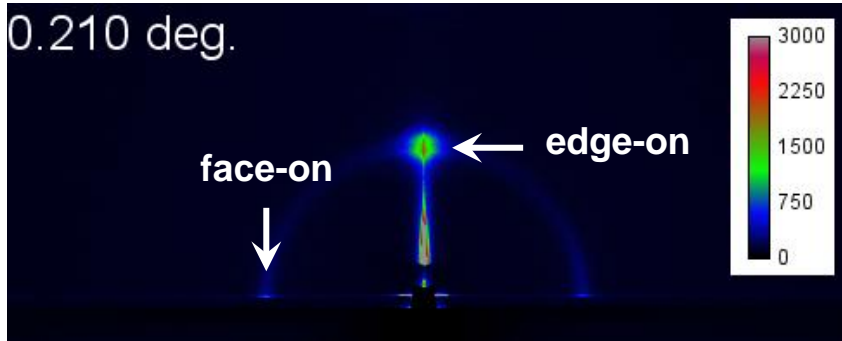
$\Lambda$ : 侵入したX線強度が1/eになる深さ

$\alpha_i$ : X線入射角  $\lambda$ : X線波長

$\alpha_c$ : 臨界角  $\beta$ : 真空の屈折率(=1)からのずれ

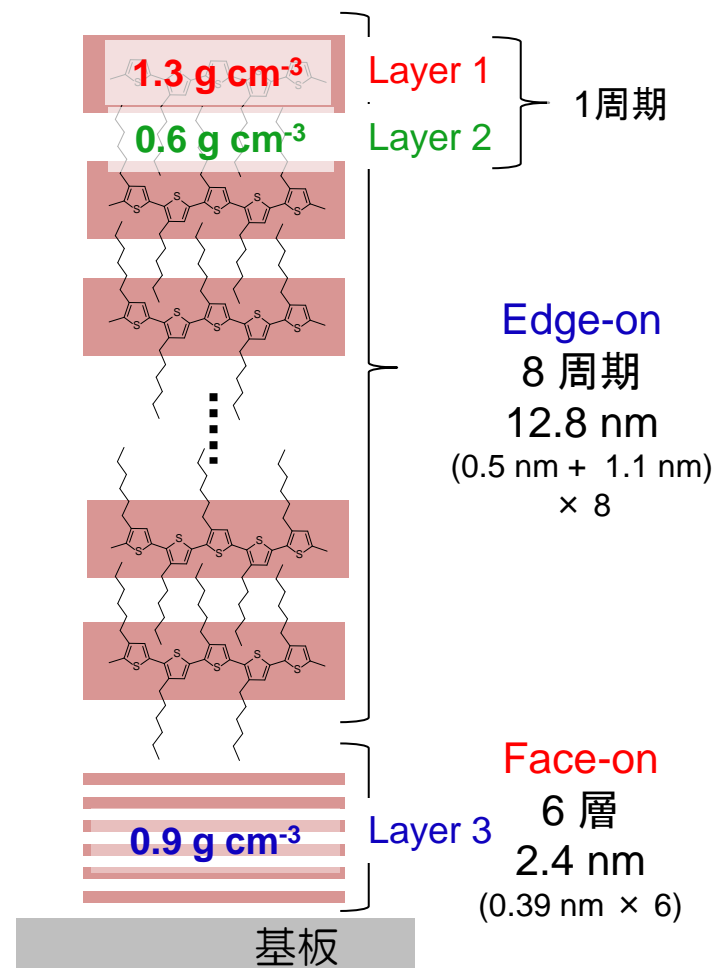
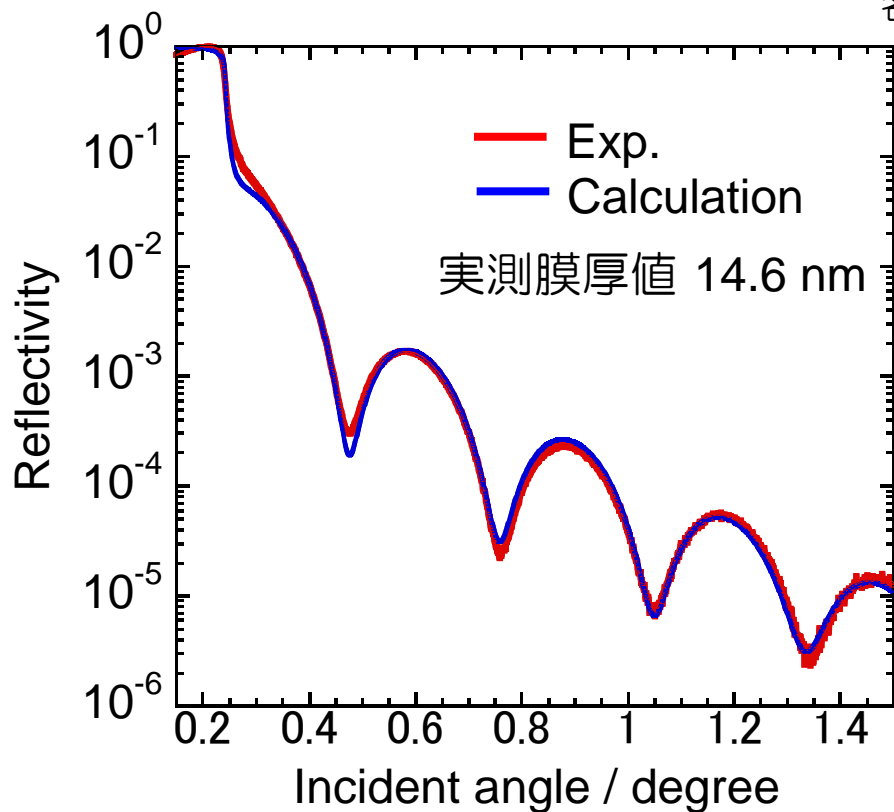


- 臨界角  $\alpha_c = 0.143$  deg.
- $\alpha_c < \alpha_i$ : X線の侵入は表層
- $\alpha_c > \alpha_i$ : X線は膜内部に侵入



表面近傍はedge-on配向、基板近傍はface-on配向、バルクはランダム配向

名古屋大学超強力X線実験室 ATX-G  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$



	膜密度 [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	膜厚[nm]	界面粗さ [nm]
Layer 1	1.3	0.5	0.3
Layer 2	0.6	1.1	0.4
Layer 3	0.9	2.4	1.4
$\text{SiO}_2$	2.2	-	-

$12.8 \text{ nm} + 2.4 \text{ nm} = 15.2 \text{ nm}$

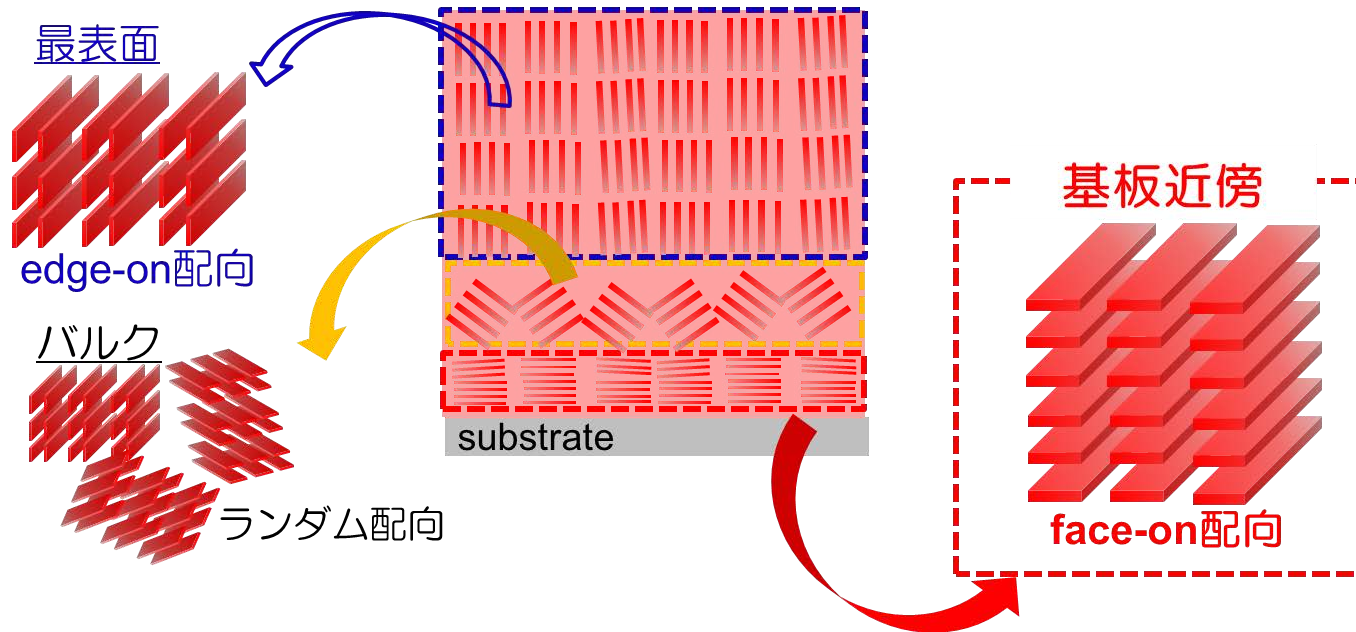
P3HT薄膜の分子配向構造を深さ方向から精密に解明

P3HTスピンコート膜において…

表面近傍では**edge-on**配向

バルクでは結晶ドメインがedge-on配向優先のランダムに配向

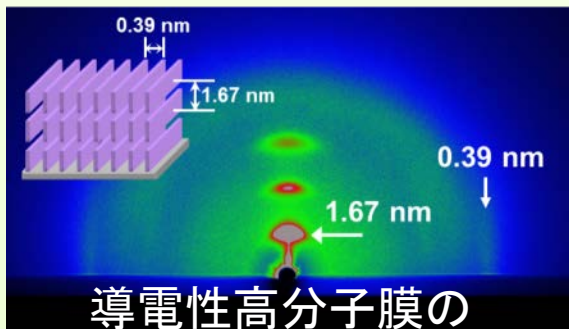
基板界面近傍では、膜厚数 nm程度の**face-on**配向形成



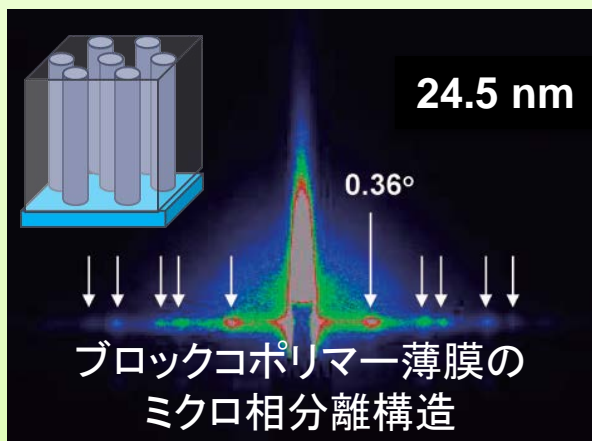
- 反射率測定ライン(BL8S1)と2次元検出器を使うことによって、侵入深さを精密に制御し、深さ方向の構造情報を得ることができる。
- 密度の高い導電性高分子は、Hard X-rayでも、侵入深さが(ある程度)制御できる。



高分子ナノ薄膜形成による組織化されたソフトマテリアル、光の精密利用材料や次世代エネルギー再生・備蓄を目指した分子物質合成支援

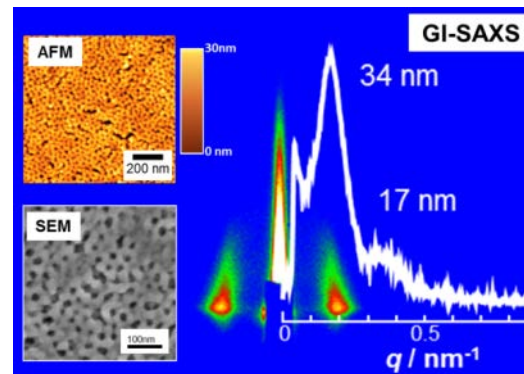


導電性高分子膜の  
分子配向構造解析



ブロックコポリマー薄膜の  
マイクロ相分離構造

斜入射X線回折  
(GI-SAXS・GI-WAXS)  
によるナノ構造解析



垂直配向メソポーラスチタニア膜

薄膜表面・内部ナノ構造を総合解析  
産学官の方々の研究課題解決へ



名古屋大学

分子・物質合成プラットフォーム