



高分子および有機分子薄膜の構造形成観察
Observation of Structure Developments in Polymers and Organic Molecular thin-film Systems

野崎 浩二¹, 池本 一輝¹, 石村 史陽¹, 佐藤 香野¹, 中谷 俊克¹,
岡島 敏浩², 馬込 栄輔²
Koji Nozaki¹, Kazuki Ikemoto¹, Fumiharu Ishimura¹, Kano Sato¹, Toshikatsu
Nakatani¹, Toshihiro Okajima², and Eisuke Magome²

1 山口大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

2 九州シンクロトン光研究センター
SAGA Light Source

1 . 概要

n-アルカン (C26) 薄膜で起こるさまざまな相転移を SOR-X 線を用いた時分割 X 線回折法によって観測した。*n*-アルカン薄膜系特有の過渡的な相転移を初めて観測した。観測結果から、バルク系と薄膜系における結晶多形の自由エネルギーの関係を明らかにした。高分子薄膜や有機分子薄膜の相転移研究に対して SOR-X 線を用いた薄膜 X 線回折法が有効であることを確認した。

(English)

Phase transitions of *n*-alkane (C26) thin-film were observed by means of time-resolved X-ray diffraction using SOR-X-rays. The transient phase transitions peculiar to the C26 thin-film was confirmed for the first time. From the results, the relation between the free energies of the individual phases in C26 thin-film is cleared. The X-ray thin-film diffraction using SOR X-rays is found to be useful for the study of the phase transition in polymer and organic molecular thin-film systems.

2. 背景と研究目的:

近年、高分子や有機低分子が機能材料として盛んに利用され始めており、新規材料の研究開発も活発に行われている。その中でも、太陽電池、有機薄膜トランジスタ、有機 EL 材料等、高分子薄膜や有機分子薄膜を用いた有機薄膜デバイスは特に成長が期待されている分野である。このような背景の中、高分子薄膜や有機分子薄膜の構造評価のニーズが高まっている。

本パイロットコースは、高分子薄膜や有機分子薄膜の相転移現象における特徴的な構造形成現象を理解する研究における放射光 X 線 (SOR-X 線) を用いた薄膜回折実験に有効性を確認する目的で行った。具体的には、高分子フィルムの結晶選択配向状態の迅速測定と n -アルカン (n - C_nH_{2n+1} : C_n) 薄膜系で観測される相転移の時分割測定を行った。ここでは、特に C26 薄膜の相転移観察において SOR-X 線を用いた時分割薄膜 X 線回折法の有効性を確認できたので報告する。

バルク n -アルカン結晶の低温秩序相 (LO 相) には斜方晶系相 (O 相)、単斜晶系相 (M 相)、三斜晶系相 (T 相) の結晶多形があり、炭素数やその偶奇によって出現する結晶相が異なる。さらに、融点直下の温度域では「回転相 (R 相)」と呼ばれる構造が著しく乱れた特徴的な高温相が存在し、LO 相との間で固相転移が起こる¹。

高純度なバルク C26 結晶の LO 相は図 1 に示されるような結晶構造を持つ T 相 (triclinic $P\bar{1}$, $a = 4.269 \text{ \AA}$, $b = 4.803 \text{ \AA}$, $c = 34.883 \text{ \AA}$, $\alpha = 86.92^\circ$, $\beta = 69.74^\circ$, $\gamma = 73.10^\circ$) である。T 相は温度上昇に伴って R 相に固相転移する。(実際には R 相領域では RV 相と RII 相の構造の異なる 2 つの相が出現する²が、本実験結果の議論においてはさほど重要ではないので、ここでは、詳しくは触れない。)

一方、 n -アルカン薄膜では、基本的にバルク結晶と同じ分子秩序配列を示すが、多形の出現挙動や相転移挙動はバルクと薄膜間で相違がある。膜厚 300 nm 程度の C26 薄膜の場合、T 相のみならず、図 2, 3 で示される結晶構造を持つ M 相 (monoclinic $P2_1/a$, $a = 5.577 \text{ \AA}$, $b = 7.421 \text{ \AA}$, $c =$

35.52 \AA , $\beta = 119.68^\circ$) や O 相 (orthorhombic $Pbc2_1$, $a = 4.962 \text{ \AA}$, $b = 7.442 \text{ \AA}$, $c = 69.914 \text{ \AA}$) などの多形が

成膜条件に応じて出現することが、我々の研究によって明らかになっている³。さらに、その相転移挙動を示差走査熱量計分析 (DSC) や汎用的 X 線回折法 (XRD) で観測した結果、初期において T, M, O 相の 3 相が共存する C26 薄膜では、図 4 に示されるように、温度上昇に伴って O, T, T, M のような相転移が起こり、最終的には M 相のみになり、その後、R 相に相転移する (M, R) ことがわかった。回転相からの冷却過程では、回転相は M 相に相転移後、そのまま変化しない。これらの実験事実から推測される C26 薄膜で出現する各結晶相の自由エネルギーの関係は図 5 のようになる。バルク C26 では、回転相以下の低温領域全体で最安定であった T 相は、薄膜系では準安定相となるらしい。それに替わって M 相が最安定相になると考えられる。このような、バルク系と薄膜系の各相の熱力学的安定性の違いは、薄膜系の広い表面の存在が原因であると予想される。

汎用的な XRD で観測された図 4 に示される O, T, T, M 等の相転移現象は、成膜時にオストワルド段階則にしたがって準安定相が出現し、それがより安定な T 相や M 相に連続的に転移する準安定-安定相転移によるものであると考えられる。これらの相転移速度は温度上昇に伴って速くなる。一方、図 5 が正しければ、初期に出現した O 相や M 相は、高速で昇温すれば、各相の自由エネルギー曲線が R 相の自由エネルギー曲線と交わる温度 (図 5 の T_{O-R} , T_{T-R}) で O, R, T, R 等の相転移が観測されるはずである。さらには、各相転移温度の関係は、 $T_{O-R} < T_{T-R} < T_{M-R}$ となることが期待される。汎用装置の XRD 測定では、測定には、1 つの散乱角走査には一定の時間が必要であるため、高速昇温中の XRD 測定が困難である。昇温速度が遅い場合は昇温中に O, T, T, M の相転移が完了してしまう。図 6 は C26 薄膜の DSC 昇温曲線である。昇温前の C26 薄膜は T 相と M 相の共存状態であったが、昇温中に大部分の T 相は M 相へと相転移する。その結果、T, R 相の吸熱ピークはほとんど観測されない。しかし、よく観察すると小さな吸熱ピークの痕跡

が見られる。

以上のように、図5で示される自由エネルギーの関係を用いると、実験観測事実はおおよそ説明できる。しかし、その信頼性を保証する決定的な証拠は示されていない。そこで、本実験は、SOR-X線を用いたC26薄膜相転移のXRDその場観察によって、推測されたC26薄膜の自由エネルギーの関係をより詳しく検証する目的で行った。

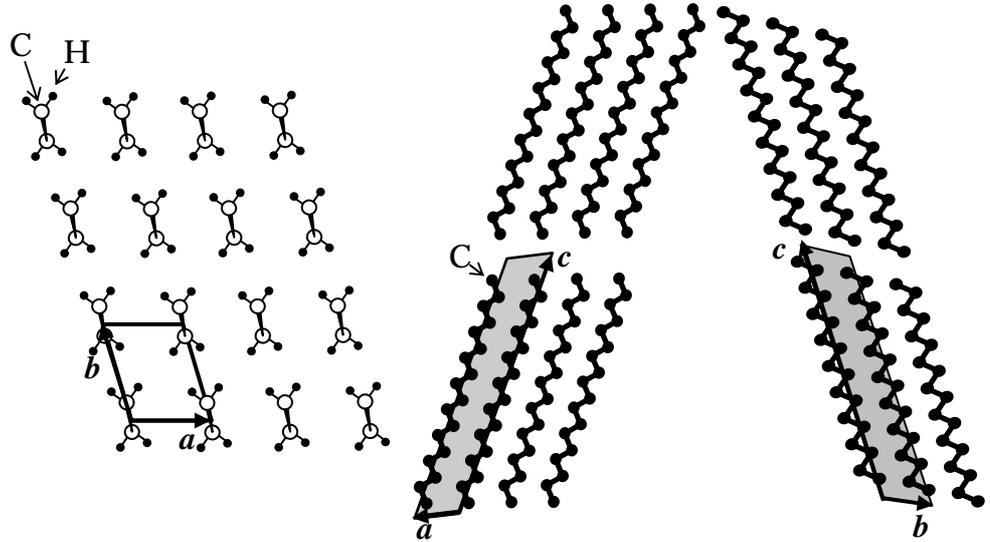


図1 n -アルカンの三斜晶系相 (T相) の結晶構造

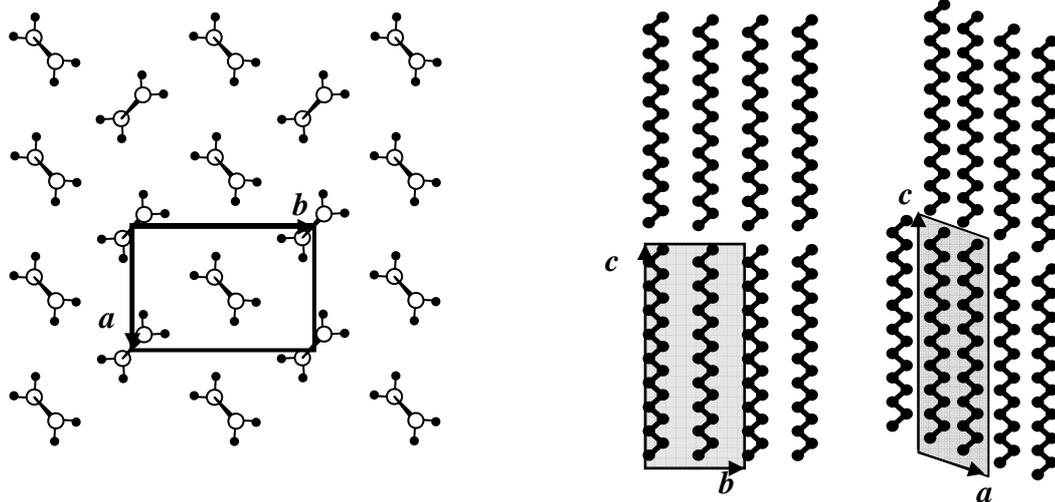


図2 n -アルカンの単斜晶系相 (M相) の結晶構造

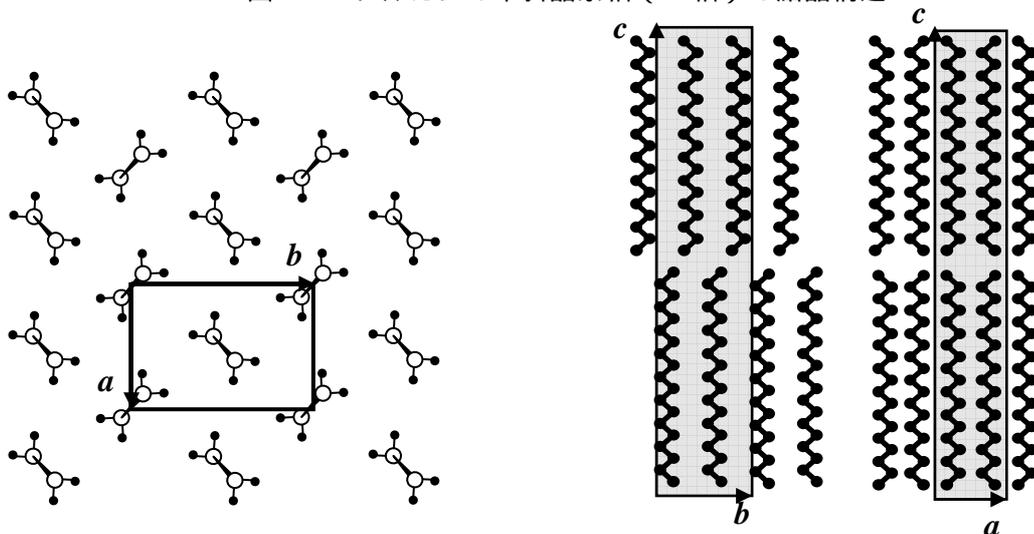


図3 n -アルカンの斜方晶系相 (O相) の結晶構造

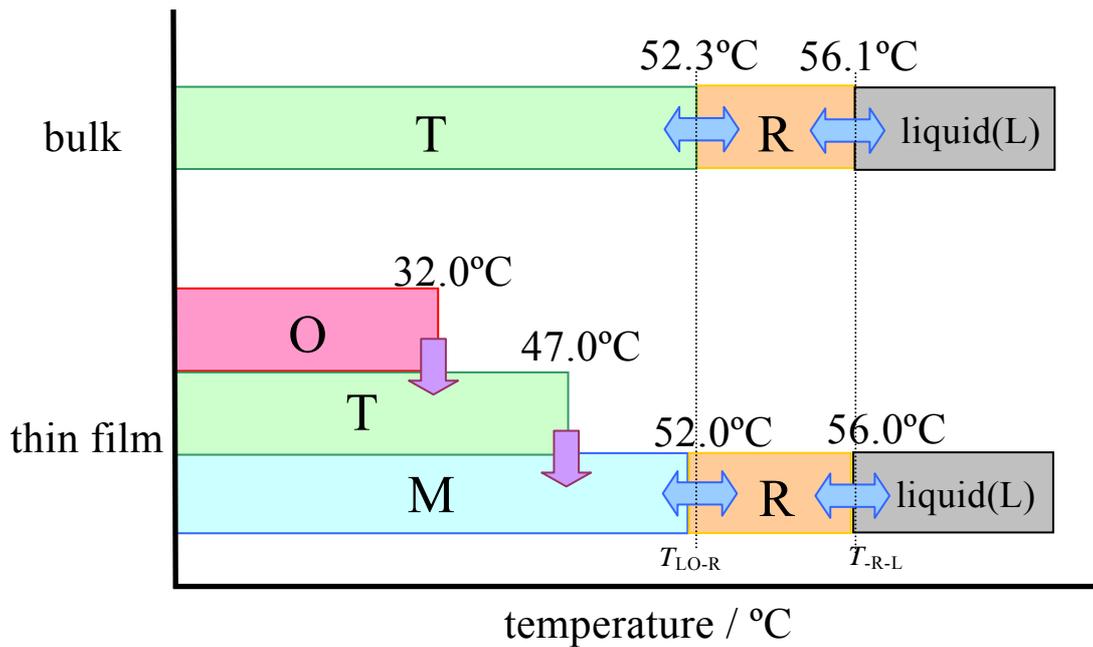


図4 C26のバルク系と薄膜系の相転移挙動の比較

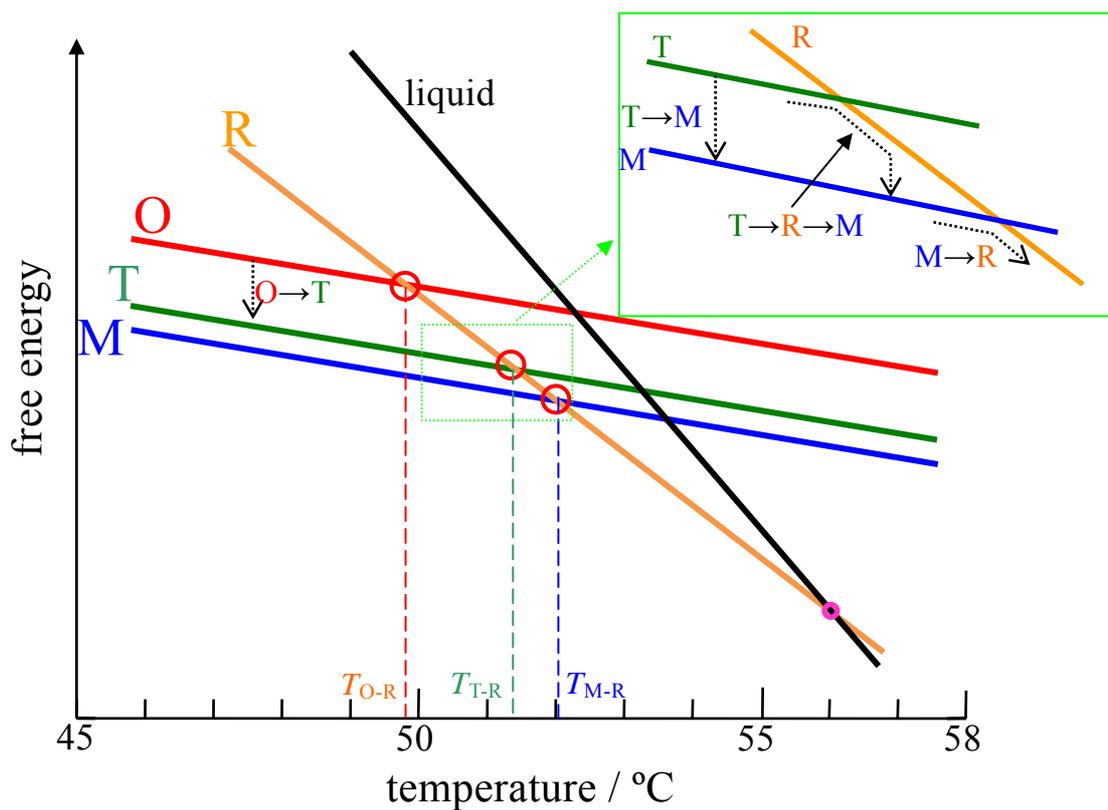


図5 推測される C26 薄膜の自由エネルギー

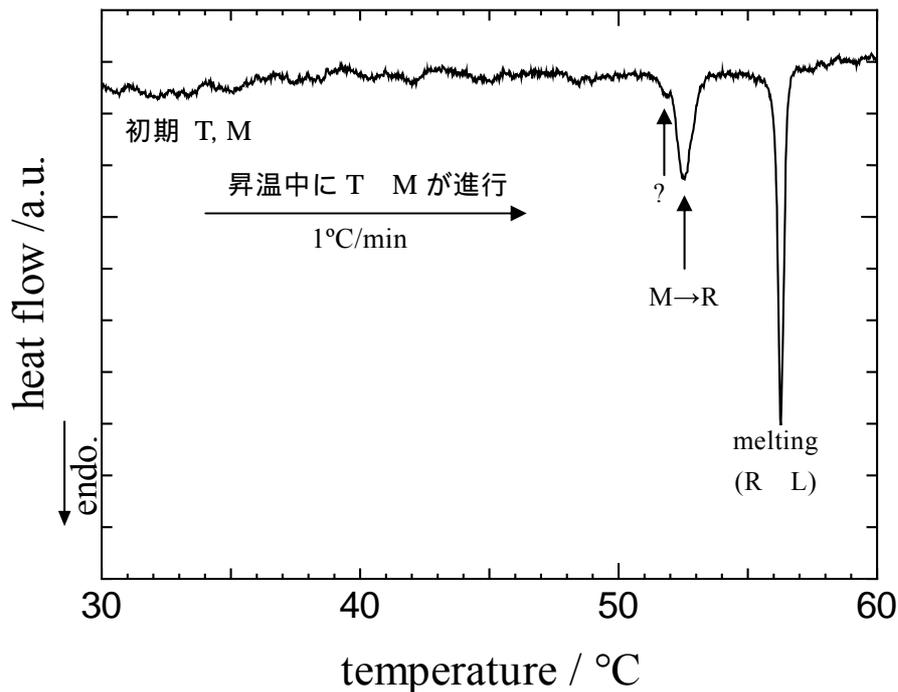


図6 C26 薄膜の DSC 昇温曲線 (初期: T, M 相)

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

C26 薄膜試料の調製

C26 薄膜試料は、出発原料に東京化成工業製 n -ヘキサコサン (n - $C_{26}H_{54}$; 純度 99% \leq) を用い、真空蒸着法によって膜厚約 300 nm になるように作製した。基板にはポリイミドフィルム (18 mm \times 18 mm) を用いた。初期の C26 薄膜に出現している結晶相は汎用 XRD によって確認した。

C26 薄膜の相転移その場観察

C26 薄膜の相転移その場観察は、SAGA-LS の BL15 に設置されている薄膜・粉末 X 線回折装置

(SOR-SmartLab) を用いて行った。

この装置には図 7 のような薄膜測定用の試料ステージがあり、薄膜試料面内の分子配列 (基板に平行な散乱ベクトル) と基板に垂直な方向の分子配列 (基板に垂直な散乱ベクトル) を XRD によって調べることができる。前者を面内回折法 (In-plane 法)、後者を面外回折法 (Out of plane 法) と呼ぶ。今回の実験では、X 線

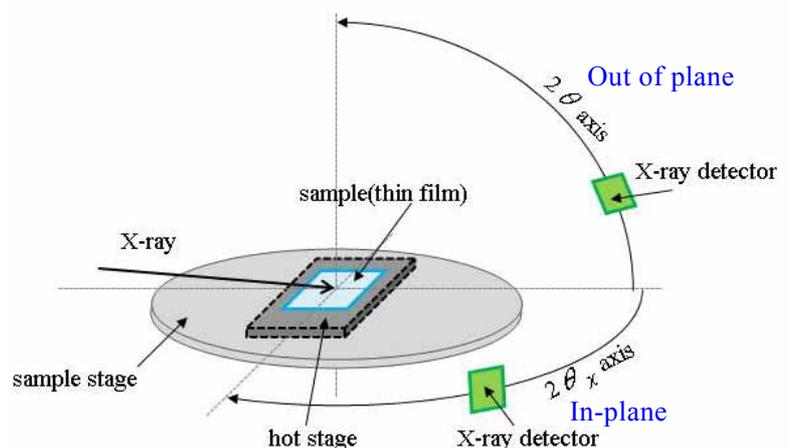


図7 SOR-SmartLab の薄膜試料ステージ

のエネルギー (波長) は 8.00 keV (1.55 Å)、ビームサイズは 0.5 mm \times 0.4 mm、検出器には、高速 2次元 X 線検出器 (PILATUS 100K/R: 検出面積 40 mm \times 80 mm) を用いた。時分割 XRD パターンは 1 ショット 6-15 s の間隔で観測した。XRD 測定中の薄膜試料の温度は、図 8 に示す自作のホットステージを用い PID コントローラで $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。このホットステージは同仕様の試料ステージを有する汎用的な X 線回折装置で使用するために自作したものであり、最高使用温度 80°C で設計されている。ヒータが接合されているプラスチックプレートとステンレス製の試料ステージはマグネット脚で連結されている。マグネット脚はその面接がなるべく小さくなるように

作られており、それ以外は空気層でのみ断熱されている。80°C で使用中のステンレス製試料ステージは50°C以下に保たれている。(ステンレス製ステージの下にはステージ駆動用のモーターが入っているため、温度が50°C以上に上昇しないように瀬形しなければならない。)

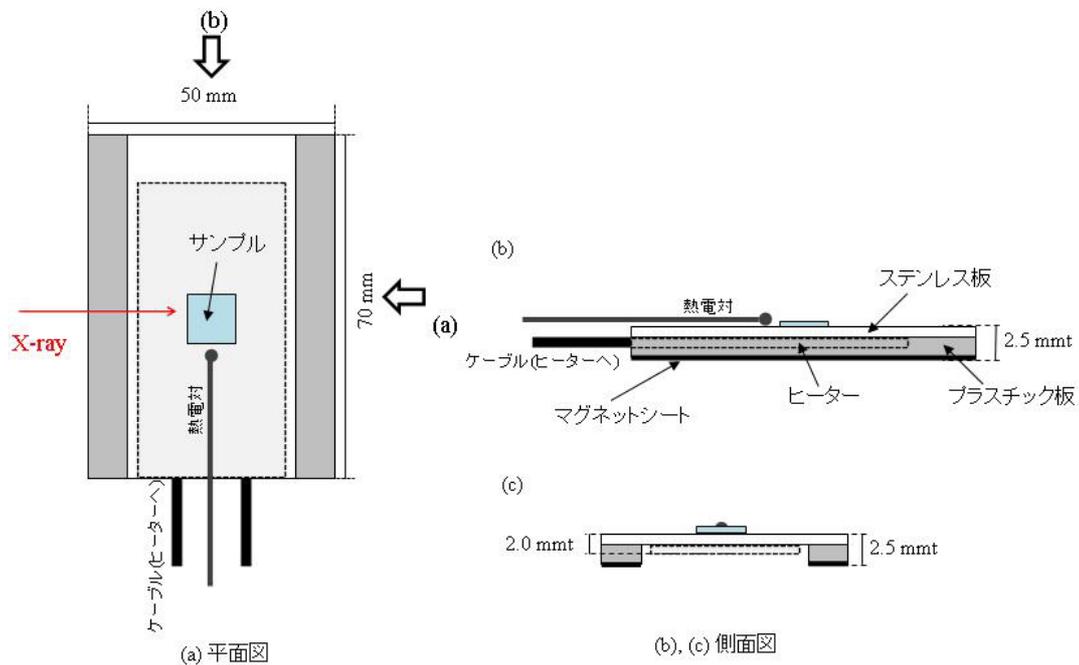


図8 SOR-SmartLab で使用した自作の薄膜試料ホットステージ

4. 実験結果と考察

図9に *n*-アルカン単結晶の X 線回転写真 (c 軸回転) のイメージを示す。本実験で用いた C26 薄膜試料は、図1～図3に示されている結晶構造において、 c^* 軸が基板に垂直に強く選択配向している (垂直配向)。この場合、単結晶にも匹敵するほどの高い選択配向度を示す。したがって、基板法線に垂直に X 線を入射したときに得られる XRD パターンは図9と基本的に同じである。

図9の I の子午線上の低散乱角領域に出現するブラッグ反射は、単分子層の積層長周期構造 (図1～図3) による長周期反射である。各相における分子層平面と分子軸の角度が異なるため、長周期が異なり、長周期反射の位置に差異が生じる。したがって、長周期反射の位置によって出現する多形の同定が可能となる。これらの Bragg 反射を観測するには Out of plane 法を用いる。一方、図9の II の赤道線付近に出現する反射群は、結晶構造における単分子層内の分子配列を反映しており、サイドパッキング反射と呼ぶ。O, T, M 各相で Bragg スポットの位置や強度が異なるので、これらの反射群によっても各相が同定できる。これらの Bragg 反射を観測するためには In-plane 法を用いる。ただし、長周期反射あるいはサイドパッキング反射のどちらか一方のみでは相の同定が困難な場合があるので、両散乱角領域の反射を観測する必要がある。

図10(a)-(d)は初期に O, T, M の3相が共存する C26 膜を 0.5°C/min で昇温した時の長周期反射領域の XRD パターンの温度変化である。35°C (図10(a)) までは、3相が共存したままであったが、35°C から 47°C の間に O 相は消滅した (図10(b))。52°C (図10(c)) では、M 相の長周期

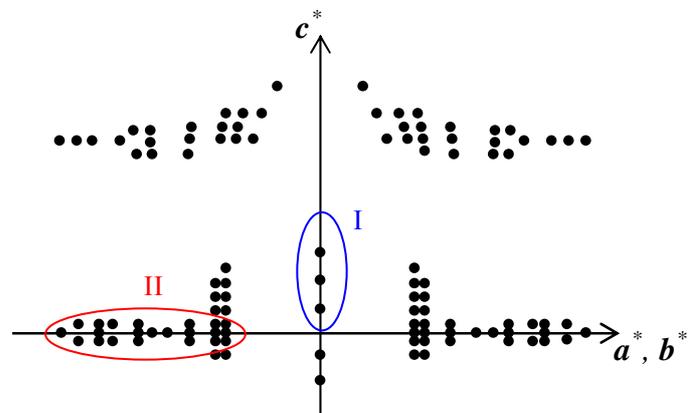


図9 *n*-アルカン単結晶の X 線回転写真イメージ

反射と R 相の長周期反射が観測された。53°C (図 10(d)) では、R 相の長周期反射のみが残った。ここで、子午線上に存在する複数の長周期反射を 2 次元検出器で同時に観測するためには、厳密には、試料薄膜ステージの θ 軸を振動させる必要がある。しかし、本実験では、それぞれの逆格子ベクトルの大きさが小さく、位置も近くに存在することから、観測したい 3 つの反射の逆格子ベクトルはおおよそ反射球面上に載ると考え、試料は静止させたまま観測した。

図 1 1 (a)-(d) は、同様の C26 薄膜を 0.5°C/min で昇温した時のサイドパッキング反射領域の XRD パターンの温度変化である。(スポットが 2 つに割れている原因を現時点では明らかにできていない。) 基本的に Out of plane 法で測定した長周期反射の温度変化から推測される相変化に一致する変化が観測された。特に、R 相の出現は図 1 0 の長周期反射の温度変化のみからは直接決定できず、図 1 1 のサイドパッキング反射の温度変化を合わせて初めて R 相の出現が明確になった。

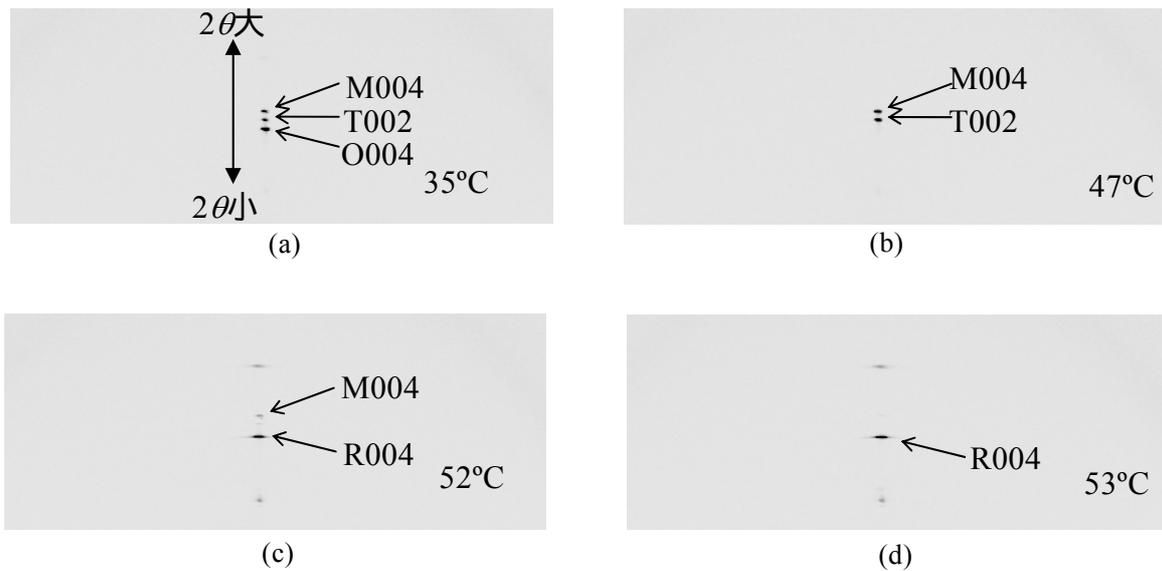


図 1 0 C26 薄膜の長周期反射領域の X 線回折パターンの温度変化
(a): 35°C , (b): 47°C , (c): 52°C , (d): 53°C

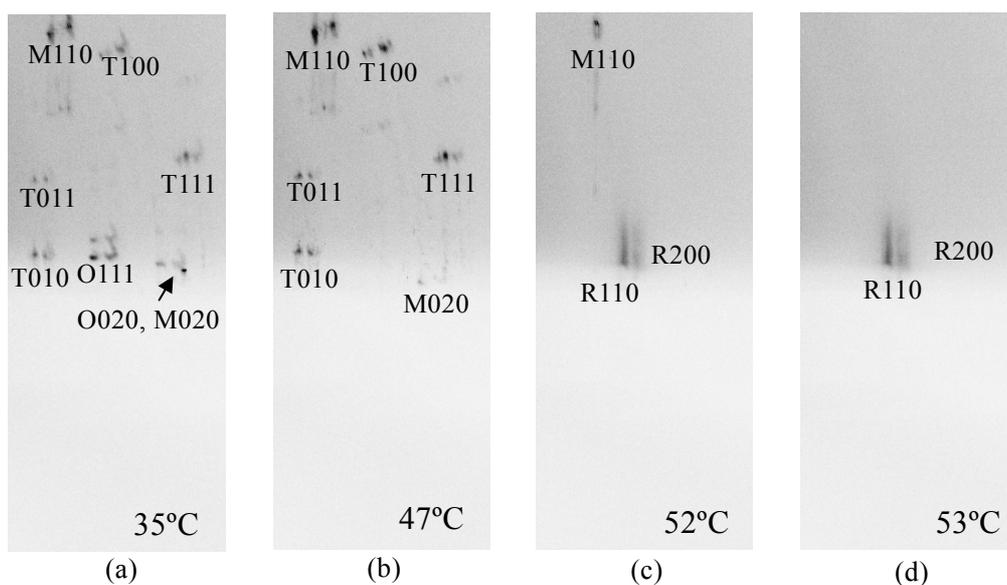


図 1 1 C26 薄膜のサイドパッキング反射領域の X 線回折パターンの温度変化
(a): 35°C , (b): 47°C , (c): 52°C , (d): 53°C

図 1 2 は C26 薄膜の昇温中の長周期反射のピーク強度の温度変化を示したものである。この温度変化は Out of Plane 法によって行った XRD その場観察の結果より求めた。比較のために、同じ条件で作製した C26 薄膜の DSC 昇温曲線を図 1 2 に併せて示す。34°C-42°C の温度領域で O T, M 相転移が進行していることがわかった。さらに、DSC の低温側の吸熱ピーク付近の 48°C-54 °C で T, M R 相転移によると思われる長周期反射のピーク強度変化が見られた。この温度領域の拡大してみると(図 1 2 下図)、最初に T M 相転移によるものと見られるピーク強度の変化の後、51.4°C 付近で T 相の長周期反射の急激な減少が始まり、同時に R 相の長周期反射の増加が始まった。これは T R 相転移によるものと考えられる。さらに、同じ温度領域で M 相の長周期反射のピーク強度は継続して増加しており、転移後の R 相が再びその温度域では最安定な M 相(図 5) に転移していることも推測される。つまり、この温度付近の長周期反射強度の温度変化は T R M の相転移によって説明される。この温度域は DSC 曲線の最も低温側の小さな吸熱ピーク(図 6 の?)の温度とおおよそ一致する。51.9°C では、M 相の長周期反射ピーク強度が急激に減少し、替わって R 相のピーク強度が増加した。この温度は DSC の 52°C 付近で立ち上がる吸熱ピークとおおよそ一致し、M R 相転移が起こったと考えられる。以上の結果より、 $T_{T-R} < T_{M-R}$ の関係が示され、図 5 に示された各相の自由エネルギーの関係の信頼性が確認された。

以上のように、汎用的な XRD 測定では確認できなかった過渡的に起こる相転移が SOR を用いた XRD その場観察によって初めて観測された。それによって、今まで明確でなかった *n*-アルカン薄膜の結晶多形の熱力学安定性が明らかになった。このように、有機分子薄膜の相転移研究に対する SOR を用いた薄膜 X 線回折法の有効性が確認できた。

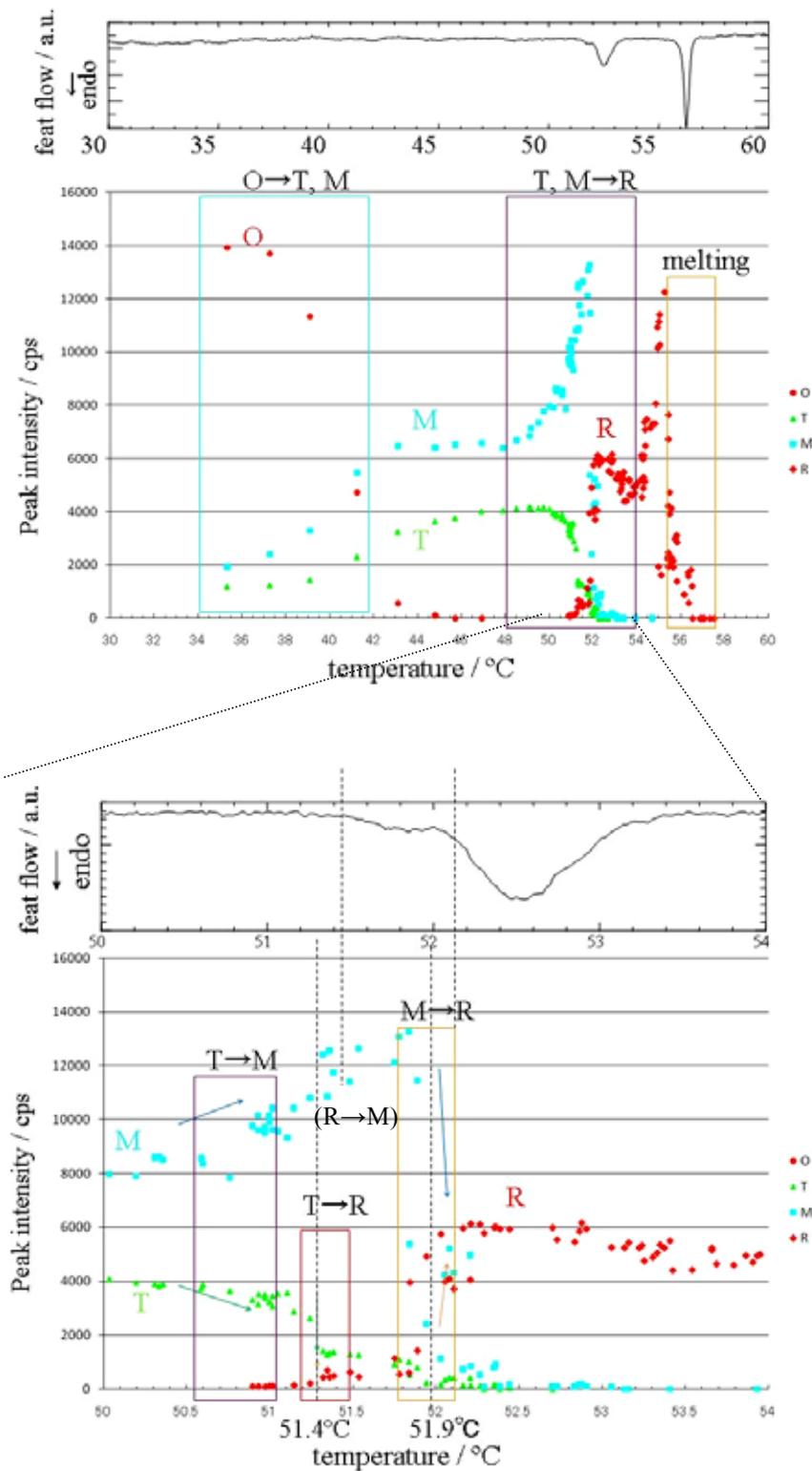


図 1 2 本実験の XRD その場観察によって測定した C26 薄膜の X 線長周期反射のピーク強度の温度変化と DSC 昇温曲線 (下図は上図の 50°C-54°C の範囲を拡大したもの)

5 . 今後の課題 :

本実験では高速 2 次元検出器を用いた。ある位置に検出器を固定し、さらに試料も固定したまま、時分割 XRD 測定を行った。しかし、2 次元検出器を有効に活用するためには、薄膜試料の χ 軸振動や ω 軸振動が必要である。(これらの測定モードがパイロットコースの時点では、使用できなかった。)

本実験の相転移は 60°C 以下の低温で起こる現象であった。しかし、高分子薄膜等は 200°C 以上の温度での構造変化が重要であるので、その温度で測定可能なアタッチメントが必要である。

6 . 論文発表状況・特許状況

なし

7 . 参考文献

1. D. M. Small, "The Physical Chemistry of Lipid : From Alkanes to Phospholipids", (Plenum, New York, 1986).
2. E. B. Sirota, H. E. King, Jr., D. M. Singer, and Henry H. Shao, J. Chem. Phys. **98**, 5809 (1993).
3. K. Ikemoto, K. Nozaki, and T. Yamamoto, Polymer Preprints, Japan Vol. **59**, No. 2, 2879 (2010)

8 . キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2 ~ 3)

・ n -アルカン薄膜

直鎖状飽和炭化水素分子 ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$) の薄膜。ここでは膜厚 300 nm 以下の膜を使った。基本的にバルク結晶と同様な分子の秩序配列を示す。分子軸が基板に対しておおよそ垂直に配列する「垂直配向」と、分子軸が基板に平行に配列する「平行配向」の 2 つの特徴的な選択配向が出現する。

・ In-plane 法 (面内回折) と Out of plane 法 (面外回折)

X 線薄膜回折法において、In-plane 法は基板面に平行な散乱ベクトルを観測する手法。したがって、基板面内の分子 (原子) 配列の情報を得ることができる。一方、Out of plane 法は基板に垂直な散乱ベクトルを観測する手法であり、基板に垂直な分子 (原子) 配列に関する情報を得ることができる。