

テnder X 線を用いた斜入射広角 X 線回折による 結晶性ポリマー薄膜の膜厚方向の構造解析

○神谷和孝¹、平井 智康^{1,2}、小椎尾 謙^{1,2}、高原 淳^{1,2}

¹九大先導研、²WPI-I2CNER

【緒言】

高分子薄膜材料の機能や物性の本質を理解するためには、薄膜最表面からバルクに向かって形成される分子鎖凝集構造を詳細に解明することが必要不可欠である。本研究では膜最表面の構造評価を可能にする Tender 領域の X 線を用いた微小角入射 X 線広角回折 (GIWAXD) 測定に基づき、側鎖型ペリレンジイミド含有高分子(PAc12-PDI) 薄膜の最表面からバルクへの分子鎖凝集構造を詳細に解析することを目的とした。

【実験】

試料は、PAc12PDI 薄膜を用いた。深さ方向の構造は、テnder X 線 ($\lambda = 0.5 \text{ nm}$) を用いた GIWAXD 測定に基づき評価した。テnder領域の GIWAXD 測定は SAGA-LS の九州大学ビームラインで行った。入射 X 線波長を 0.5 nm 、カメラ長を 314.14 mm とした。視斜角 (α_i) は 0.2 、 0.4 、 0.5 、 0.6° とし、それに対応する X 線侵入深さは、それぞれ 4 nm 、 8 nm 、 25 nm 、 50 nm 、 120 nm である。

【結果と考察】

Fig.1 に各視斜角における膜厚 140 nm の PAc12PDI の GIWAXD パターンを示す。入射角 0.2° は最表面近傍の構造を反映しており、PAc12PDI が $a = 2.41$ 、 $b = 0.74$ 、 $c = 5.98$ 、 $\beta = 108^\circ$ (Type 1) の単斜晶を形成しその芳香環が基板に対して垂直に配向した edge-on 構造を形成するモデルで帰属される回折ピークが子午線方向に観測された。視斜角の増加に伴い、Type 1 の異なる配向のモデルを考えることで帰属される新たな回折ピークと、 $a = 2.38$ 、 $b = 0.74$ 、 $c = 6.0$ 、 $\beta = 71^\circ$ (Type 2) からなる単斜晶の配向の異なるモデルを考えることで帰属される回折ピークが混在して観測され始めた。これらの結果より、疎水的なアルキル基が表面に濃縮した Type 1 の edge-on 構造が薄膜の最表面に高い濃度で存在していることは明らかである。

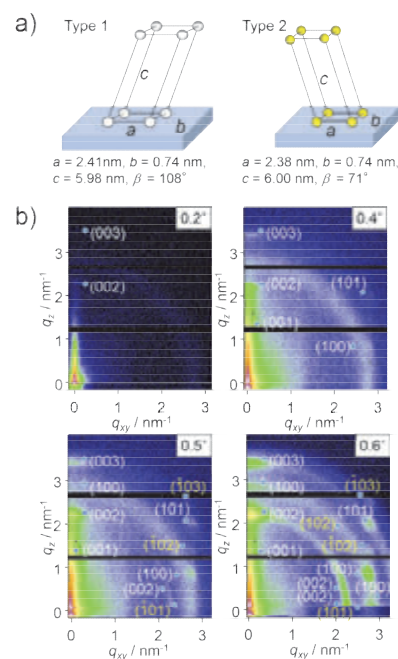


Figure 1. a) Two kinds of crystalline lattice b) 2D GIWAXD patterns with tender X-ray of PAc12PDI film at given α_i .

テNDER-X線を用いた斜入射広角X線回折による結晶性ポリマー薄膜の膜厚方向の構造解析

○神谷和孝^{1,2}、平井 智康^{1,2}、檜垣 勇次^{1,2}、小椎尾 謙^{1,2}、高原 淳^{1,2}

¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

² International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I²CNER), Kyushu University

*E-mail : takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

INTRODUCTION

高分子薄膜の機能の向上には、分子設計と構造制御が重要。薄膜内部の構造の設計および制御のためには、精密な一次構造の解析が重要。

薄膜構造評価 → 斜入射小角X線散乱 (GI-SAXS) / 斜入射広角X線回折 (GI-WAXD)

Hard X-rayを用いた斜入射散乱法は、薄膜の構造解析には最適。

深さ方向の構造解析: X線の侵入深さの制御の困難さのために精密な解析は不可能

Tender X-ray: 入射角度に対するX線の侵入深さが緩やかに変化

目的
薄膜内部での深さ方向の構造、基板界面、最表面 → Tender X-rayを用いたGI-WAXDによる精密な構造解析

EXPERIMENTS

Characterization of depth profiling along the thickness direction

Kyushu University Beamline, SAGA-LS
Wavelength: 0.5 nm
Detector: Pilatus 3314 mm
Exposure time: 300 sec

High vacuum condition / High condition

Mirror of Removed higher harmonic / Sample / Pilatus 300k

異なるエネルギーのPAC12PDI薄膜への侵入深さ

$\lambda = 0.1 \text{ nm}$: Hard X線
全反射臨界角上で侵入深さが急激に増加
→ 視射角による侵入深さの制御は困難

$\lambda = 0.5 \text{ nm}$: Tender X線
全反射臨界角上で侵入深さが緩やかに増加
→ 視射角による侵入深さの制御は可能

薄膜に含まれる微結晶の構造解析および深さ方向の構造依存性の解明には、**Tender X線が有用**

RESULTS and DISCUSSION

GI-WAXD measurement of PAC12PDI

n型PAC12PDI

- 空気安定性
- 熱安定性
- 高い結晶性

高分子量 / 低分子量

5 wt% Chlorobenzene solution, 3000 rpm, annealed at 463 K for 12h

九大ビームライン
Wavelength: 0.5 nm
Sample: $M_n = 8,000$
Detector: Pilatus 300K
Camera length: 314 mm
Exposure time: 300 sec
Thickness: 76 nm

入射角度 0.4°: 表面から10 nmまでの表面近傍 → 芳香環が基板に垂直なEdge-on構造を形成

芳香環の末端基が濃縮した構造 (微結晶(1)) がエントロピー的に安定

- 基板界面ではFlat-on構造が増加
- 薄膜内部には、Type1, Type2の微結晶が混在
- 表面近傍では芳香環が基板に対して垂直なEdge-on構造が安定

薄膜内部の構造分布解析 (0.6° Δ=120nm)

$d(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp\left[-\frac{(p-\bar{p})^2}{2\sigma_p^2}\right]$

$I_p(q) = \int_{-\pi}^{\pi} I(q)D(p)dp$

Flat-onとEdge-onの比較
 $I_i(q) = \int_{-\pi}^{\pi} I(q)2\pi q \sin(p) dp$
 $i = 1 \text{ or } 2$

Incidence angle / °	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
0.2 (4 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.4 (8 nm)	100	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.45 (11 nm)	93.6	0.0	6.4	0.0	0.0	0.0
0.5 (25 nm)	84.3	1.9	13.8	0.0	0.0	0.0
0.55 (50 nm)	56.1	2.9	3.5	0.7	26.4	10.5
0.6 (120 nm)	17.8	1.0	2.4	0.8	49.6	28.4

GI-WAXD measurement of PEG-b-PFAC8

Method: Spin-coat (2000 rpm, 30 sec)
Substrate: Si wafer
Solvent: HFIP [CF₃CH(OH)CH₂] 0.5 wt%
Annealing process: 373 K, 10 hrs → 336 K, 1 hr → 307 K, 1 hr → r.t.
Film thickness: ca. 70 nm

九大ビームライン
Wavelength: 0.5 nm
Detector: Pilatus 300K
Camera length: 135 mm
Exposure time: 300 sec
Thickness: 70 nm

入射角 0.45° 以上で基板に対して垂直に配向したフルオロアルキル基のラメラ構造由来のピークが観測された。

入射角 0.4° まで、基板に対して水平に配向したフルオロアルキル基のラメラ構造由来の回折ピーク強度の増加が確認された。

表面では、ミクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向、基板側では、ミクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向している。

最表面から15 nmまでは、面外方向にラメラ構造が確認された。面内方向のラメラ構造は存在しない。

GI-WAXD measurement of iPP thin film

入射角度 0.25° まで In plane 方向に (110) が存在しない → 最表面では、アモルファス構造を形成

入射角度 0.3° 以上で (110) が観測された。 → 内部では α-1 相を形成

CONCLUSIONS

- PAC12PDI 薄膜は、表面近傍では排除体積効果の観点から側鎖基が基板に対して垂直に配向する状態が熱力学的に安定であり、Edge-on配向が表面近傍に多く存在している。
- PEG-b-PFAC8 薄膜は、熱処理前では、ラメラ構造の配向はランダム構造を形成していたが、熱処理により表面では、ミクロ相分離構造が基板に対して水平方向に配向、基板側では、ミクロ相分離構造が基板に対して垂直方向に配向している。
- Si 基板上に成膜したアイソタックチックポリプロピレン薄膜は、最表面では、アモルファス構造を形成し、内部では α-1 相を形成している。
- Tender X線を用いたGI-WAXD測定は、薄膜試料の分子鎖凝集構造、深さ方向の依存性および最表面の構造解析に有益である。

ACKNOWLEDGMENTS

本研究は、JST、未来社会創造事業、JPMJMI18A2の支援を受けたものです。

本研究の一部は、MEXT/JST 光・量子融合研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」および内閣府革新的研究開発推進プログラム ImPACTの支援を受けて実施しました。