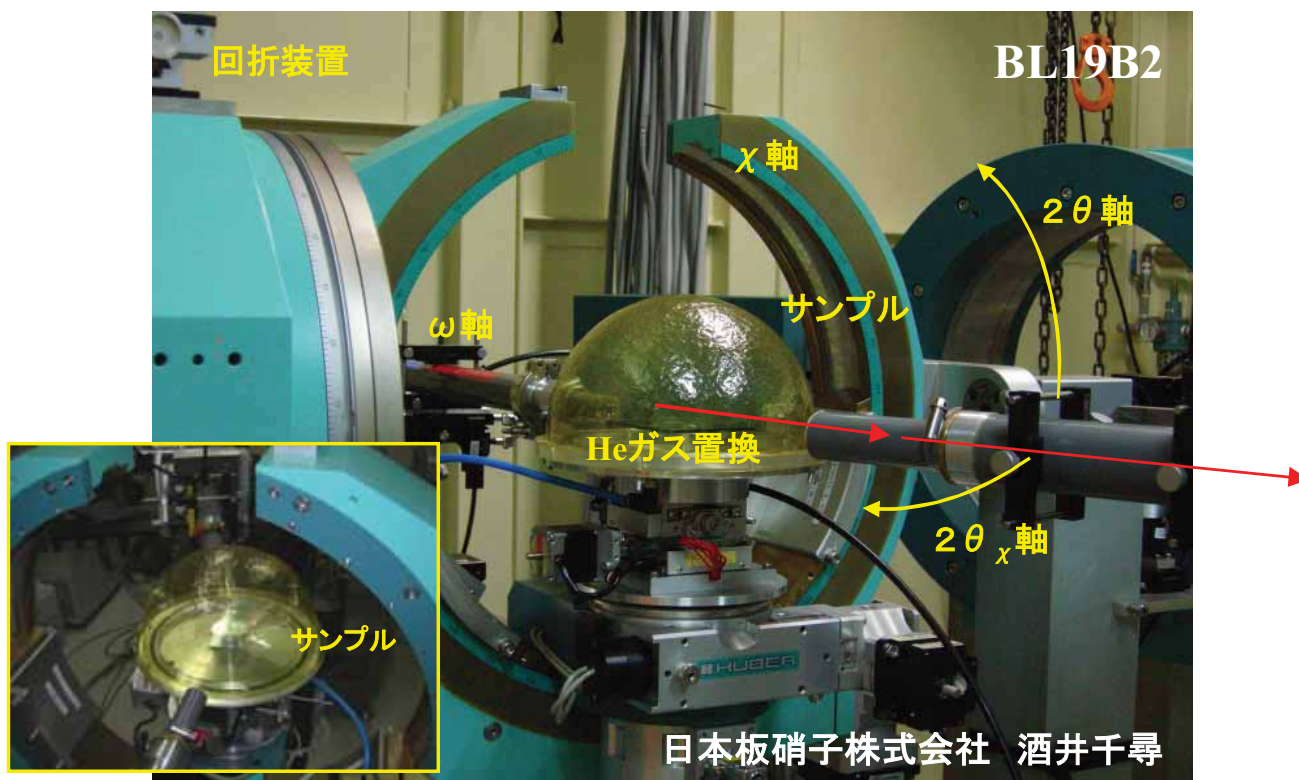


NSG GROUP

放射光を用いた極表面でのX線回折による ガラス基板上的有機薄膜の結晶状態調査



2009A1772 「ガラス基板上の単分子撥水膜の周期構造の解析」

2009B1786 「有機バイオ単分子薄膜の周期構造の解析」

2009A1772

撥水機能を持つガラス製品の開発で重要なフルオロアルキルシラン(FAS)の単分子薄膜は、FAS分子鎖が基板上に高角度で配向する周期構造を形成する(高野・橋本・高原)。FAS単分子鎖が六方細密重点構造を形成する時の5Å周期構造の状態は撥水性能を左右すると言われている。本課題では、異なるFASサンプルの5Å周期構造の状態を正確に把握するために、平行性の良い高輝度放射光ビームを用いて「すれすれ入射光学系」での薄膜X線回折を行った。

2009B1786

ガラス基板を用いたバイオ商品の開発において、アミノシランやヨードシランの単分子膜は官能基が化学的に活性であることからバイオ分子を基板上に固定化できるために興味を持たれている。これらの単分子鎖の配向や集合体が構成する構造的な特徴は製品性能を左右する場合が多い。ヨードシランの分子鎖の配向性の評価に対して、SPring-8の高輝度放射光を用いて「すれすれ入射光学系」でのX線回折を行いこれらの配向性を評価した。

3

ラボX線回折と放射光ビームラインの比較

ラボX線回折(汎用X線回折装置)

- メリット : フレキシブルに測定が出来る(マシンタイム選択)。
 - : 数多くのサンプルの測定が可能である。
- デメリット : ビーム出力に上限がある(高い検出下限)。
 - : 測定時間が長い(データのS/N比改善が課題)。

SPring-8 ビームライン(大容量放射光装置)

- メリット : 高出力ビームを照射できる(短時間で高精度)。
 - : ビームの平行性が極めて高い(薄膜測定に有利)。
- デメリット : テーマ毎に課題申請をする必要がある。
 - : 申請した課題の全てが採択されない。
 - : 測定できるサンプルの個数が少ない(時間制約)。

4

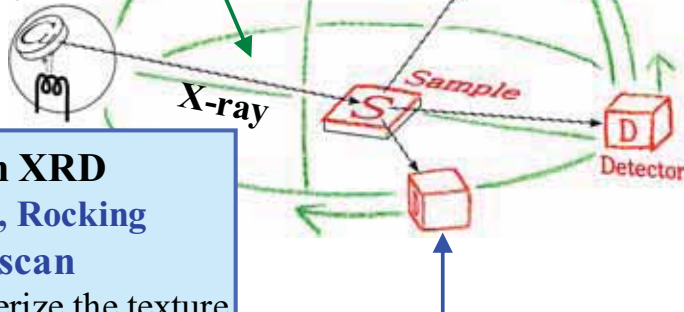
様々なX線回折の測定法

Grazing Incidence X-ray focuses on **glass surface** and **thin films** on the substrate.

Out-of-plane XRD

is used for determination of **crystals** in glasses. It sometimes shows the **stress state** on the surface or in the **thin films**.

Filament



Stage scan XRD

Pole figure, Rocking curve, Phi-scan can characterize the texture of **thin film**, orientation order of **solar cell**, and epitaxy of **single-crystal film**.

In-plane XRD

reveals the **crystalline phase**, **crystallinity**, and orientation order of **thin films**.

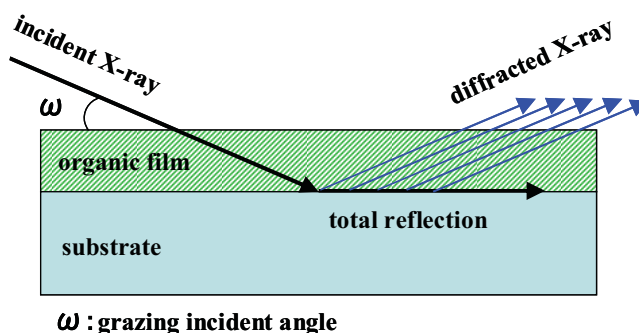
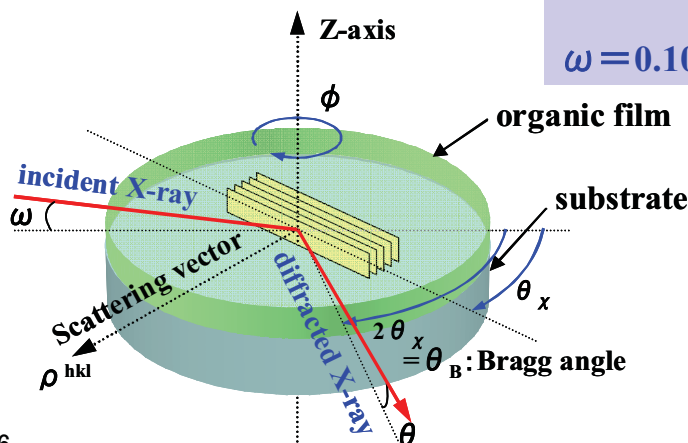
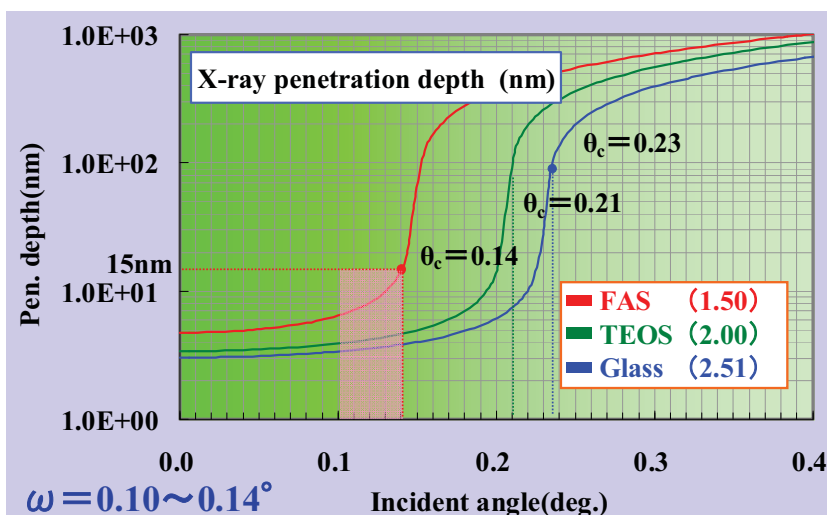
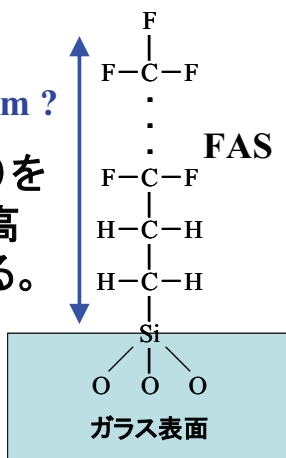
X-ray reflectometry

provides information about **thickness (nm)**, **density**, and **surface roughness** of multi-layered thin film. **Small angle X-ray scattering** outlines **nano-particles** (and **pores**) dispersed in **glass, sol-gel film and solution**.

全反射インプレーンX線分析

1nm~数nm?

軽元素(C,H,F)を含む極薄膜を高精度で検出する。

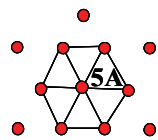


ガラス基板上的有機薄膜の配向性

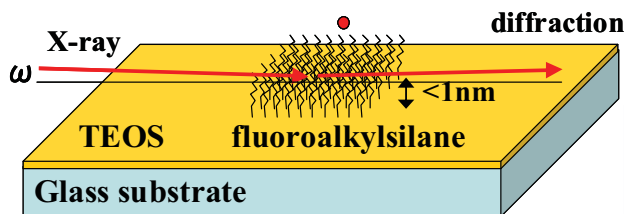
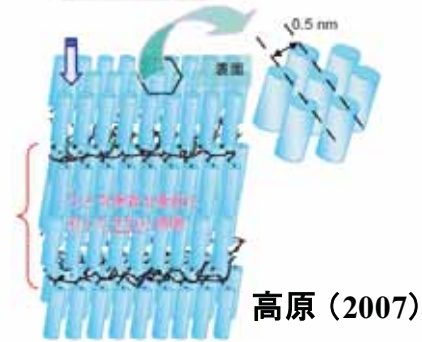
1) フルオロアルキルシラン(FAS)単分子膜



六方細密充填



膜厚:
1nm~数nm?



フルオロアルキルシラン(FAS)の単分子鎖のパッキングの状態と配向性の評価技術を構築することが重要である。

他社(リガク・デンソー)では既に測定の実績がある(SPring-8など)

インプレーンX線回折(すれすれ入射X線回折)を行うことによって、これらの単分子鎖の配向性を評価した。配向性の違い 性能の違い

7

ガラス基板上的有機薄膜の配向性

1) フルオロアルキルシラン(FAS)単分子膜

- ・製造方法(条件)の違いでFAS単分子鎖の周期構造に変化があるか。
- ・製造時の環境(温度や湿度)は単分子鎖の周期構造に変化を与えるか。
- ・FAS単分子鎖の長さの違いと製品性能に相関があるか。

これらの評価結果と撥水膜の性能(例えば接触角など)との関係が把握できれば、製品開発に対して大きなメリットになる。

(乗り越えなくてはならない課題)

- ・膜厚が数nmレベルで測定が難しい(測定条件の最適化が必要)。
- ・FAS単分子膜を構成する元素が軽元素であり検出感度を上げにくい。

SPring-8の高輝度ビームを利用する。

ルーチン試験に応用することができるか?

8

ガラス基板上のFAS単分子薄膜の測定結果

SPring-8(2009/05/17-05/19)

測定装置と条件

ラボのX線回折装置よりも 10^7 以上の輝度を持つ放射光光源を用いて、平行性の非常に高い10eVのX線で全反射インプレーンX線回折を行った。

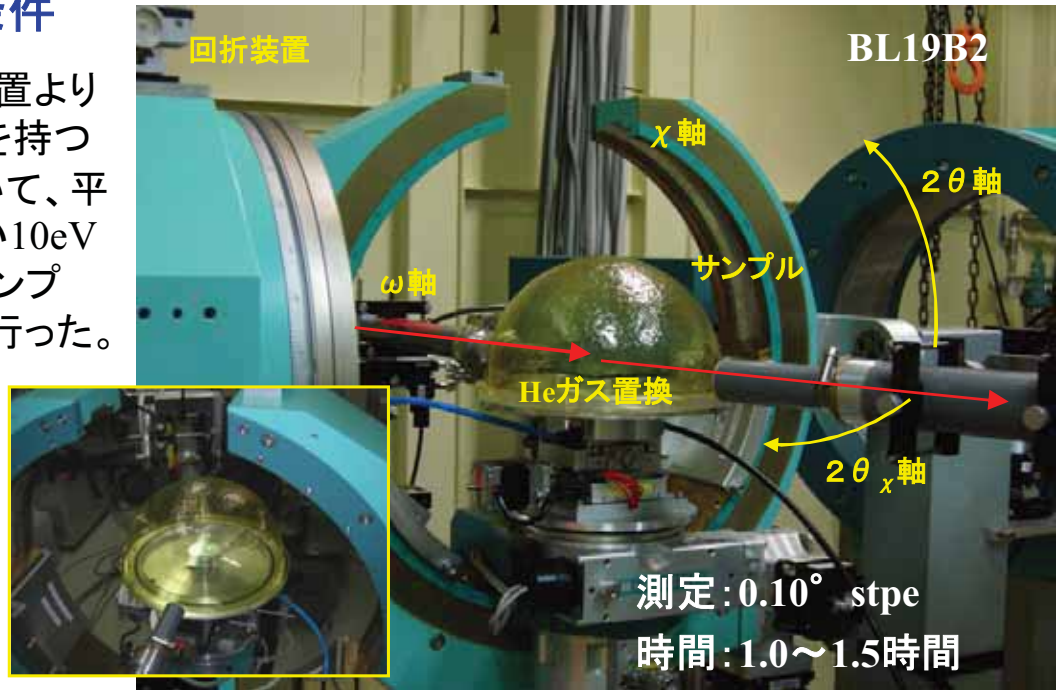
(測定条件)

X線入射角度:

$$\omega = 0.12^\circ$$

Heガス置換

真空path使用



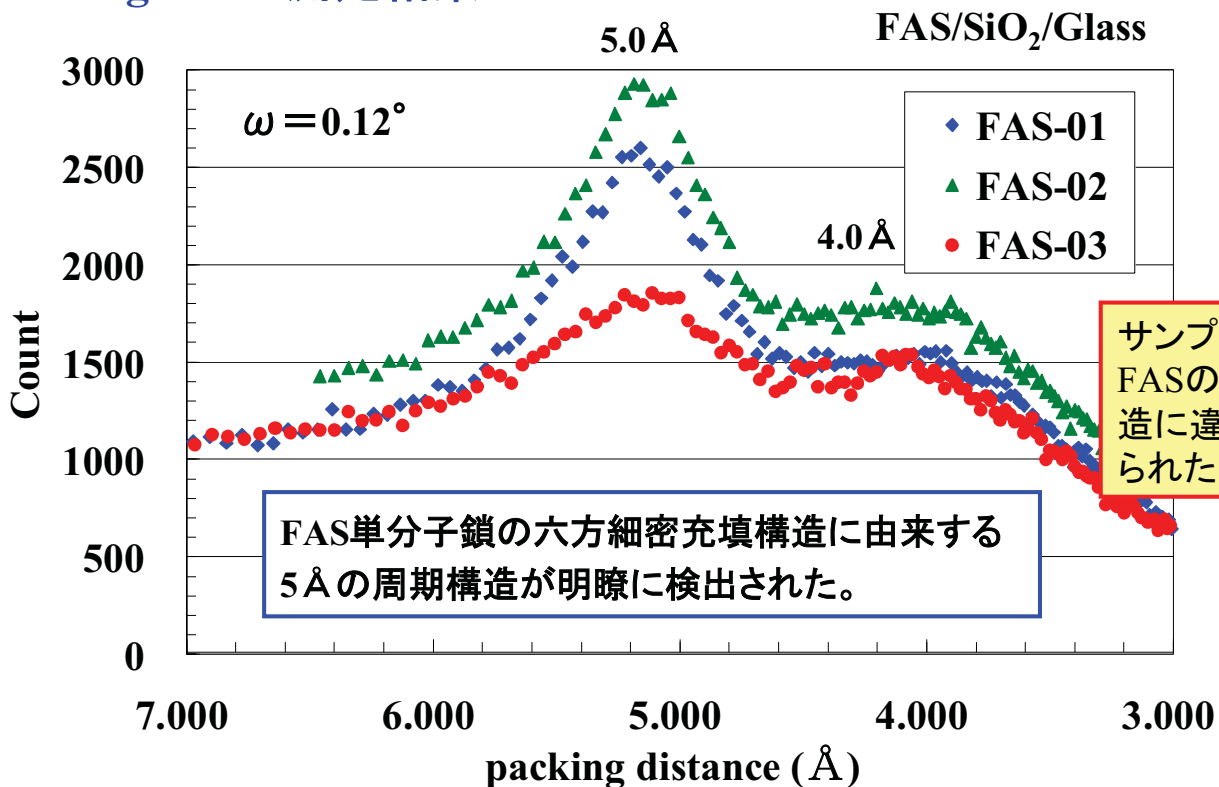
測定: 0.10° step

時間: 1.0~1.5時間

5 ÅのFAS単分子鎖のX線回折は2.0時間以内で完了できた(含軸調整)。

ガラス基板上のFAS単分子薄膜の測定結果

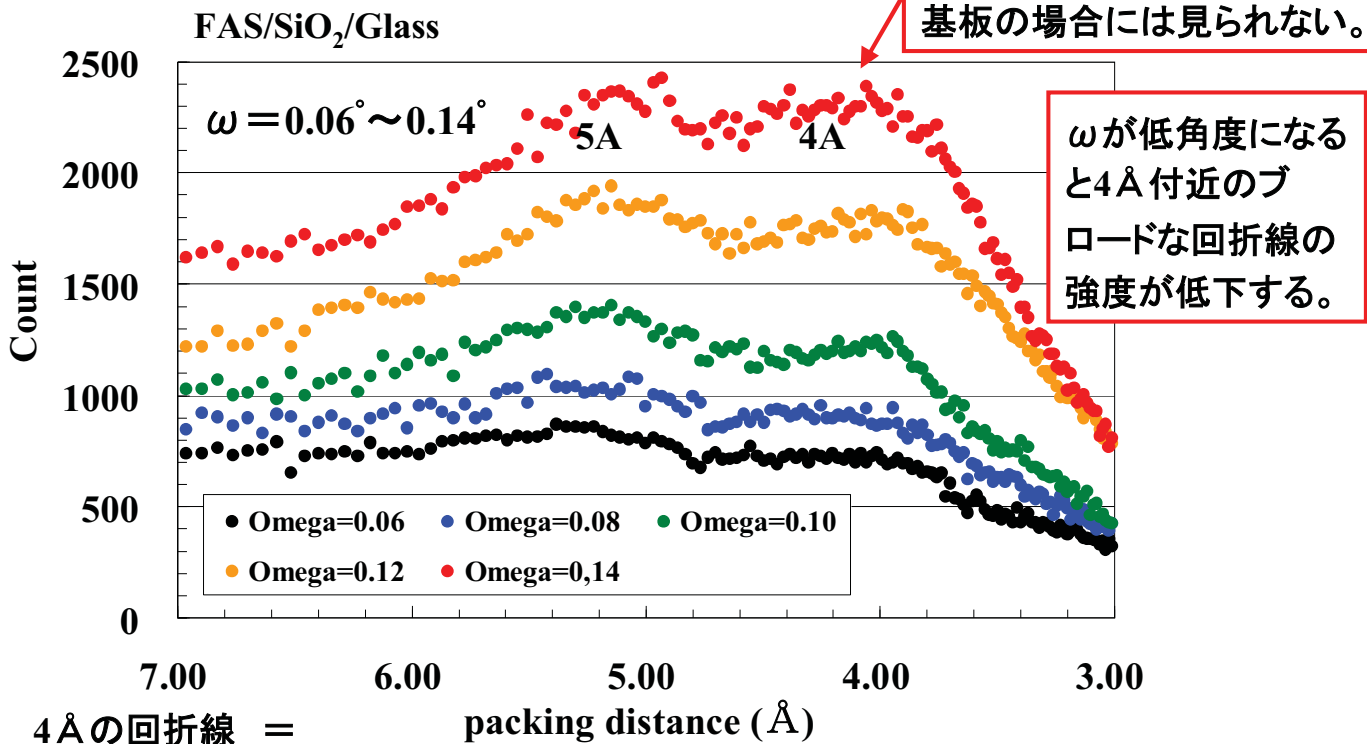
SPring-8での測定結果



SPring-8での測定で、4.0 Å付近にもブロードな回折線の盛り上がりが確認された。

ガラス基板上のFAS単分子薄膜の測定結果

SPring-8での測定結果

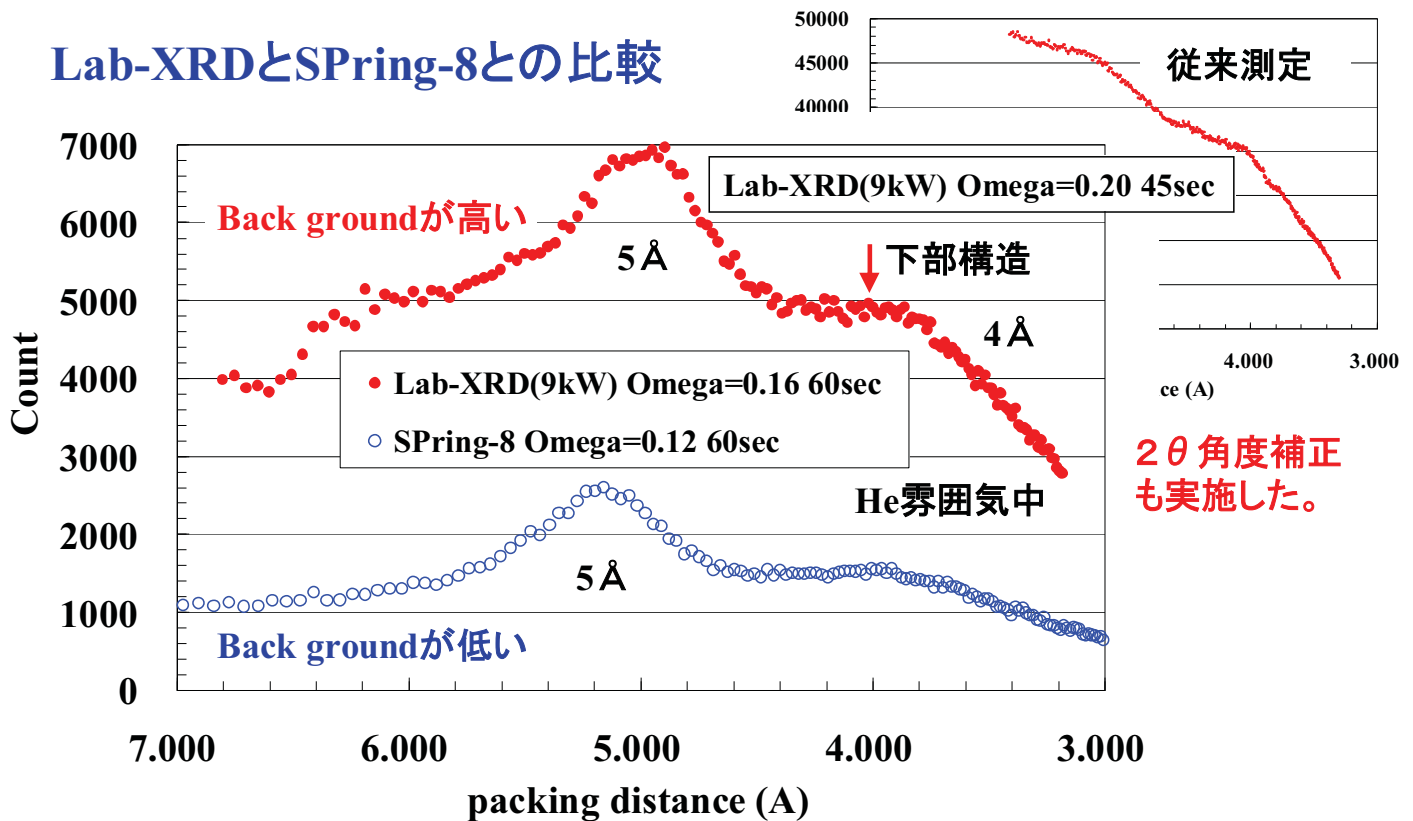


FAS単分子膜の下部の周期構造 or FAS/SiO₂(TEOS)との界面の構造や配向状態？

11

ガラス基板上のFAS単分子薄膜の測定結果

Lab-XRDとSPring-8との比較

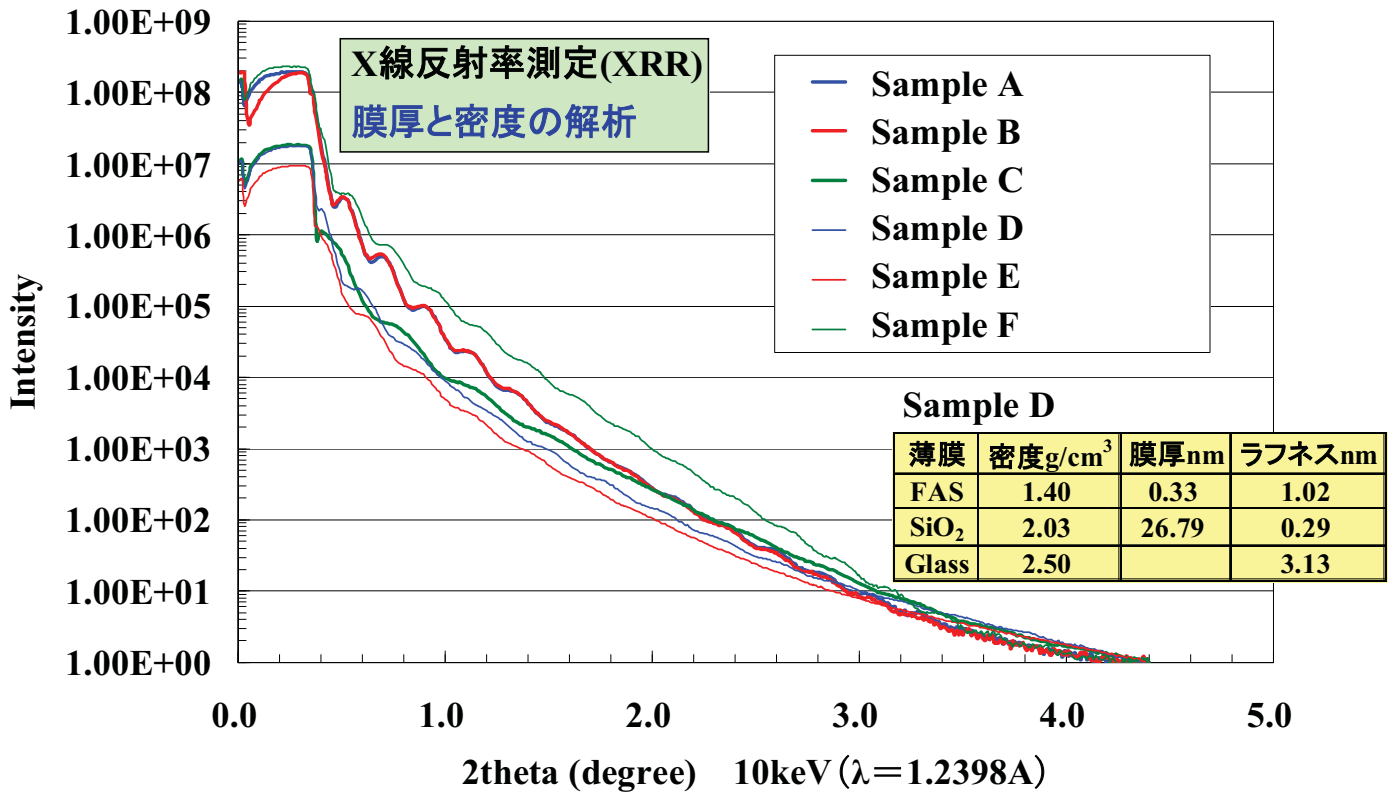


ラボX線回折装置(9.0kW)でも、FASの5Åの周期構造を検出することができた。しかし、バックグラウンドは依然として高い。

12

ガラス基板上のFAS単分子薄膜の測定結果

FASの膜厚を測定できるか？



XRRに対しては、さらに測定条件と解析の最適化が必要 !

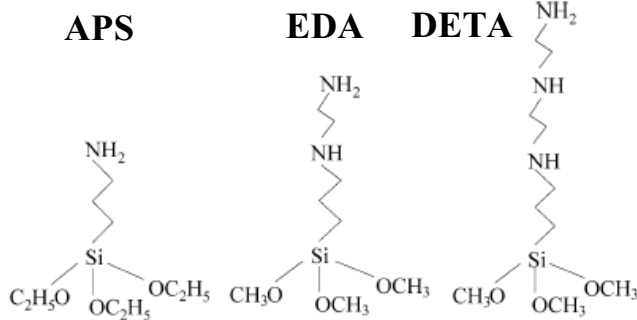
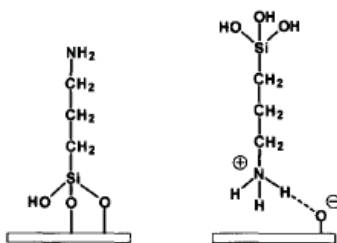
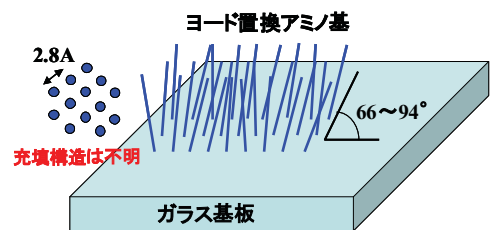
ガラス基板上の有機薄膜の配向性

難度の高い有機単分子薄膜の構造解析

2) バイオ単分子薄膜

単分子鎖が何かの周期構造を作っている？

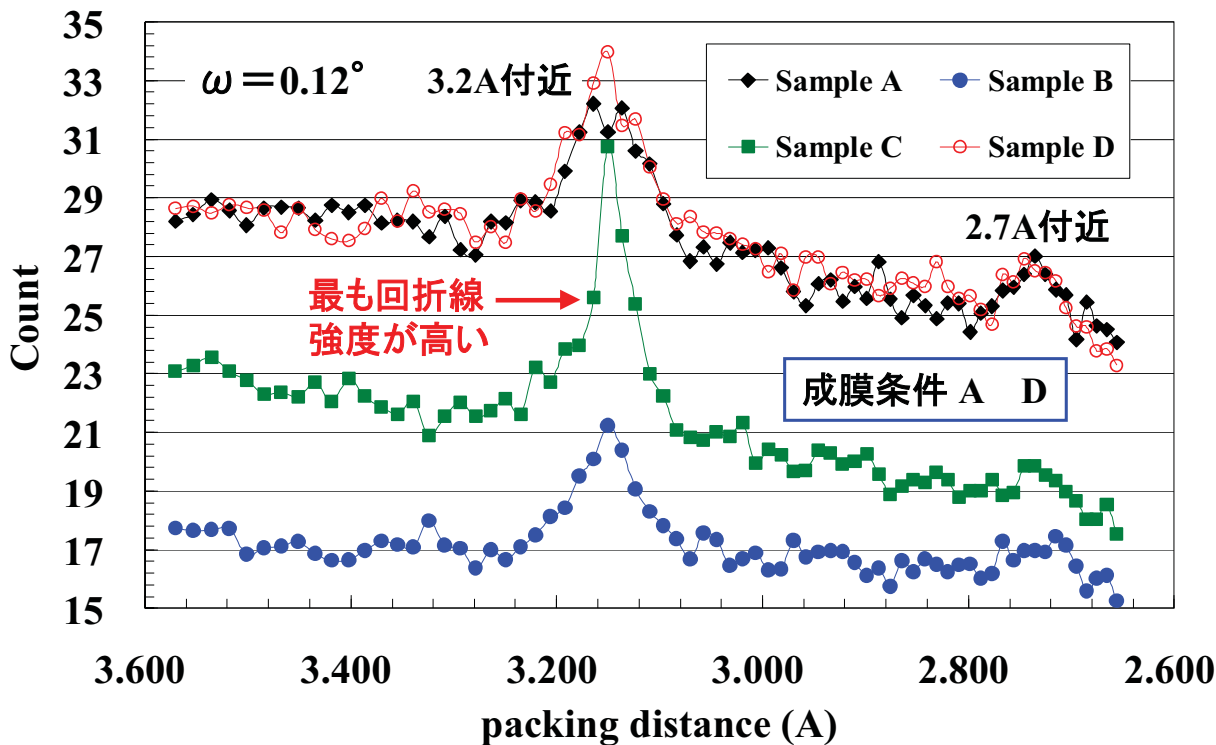
Aminopropyltriethoxy silane (APS)の模式図



Kowalczyk et al.(1996)

Metwalli et al.(2006)

バイオ単分子鎖がガラス基板上で何かの周期構造を形成している可能性が考えられる。末端部分をヨウ素(I)に置換したヨードシランの単分子鎖は全反射インプレーンX線回折でも回折線を検出できるのではないか？

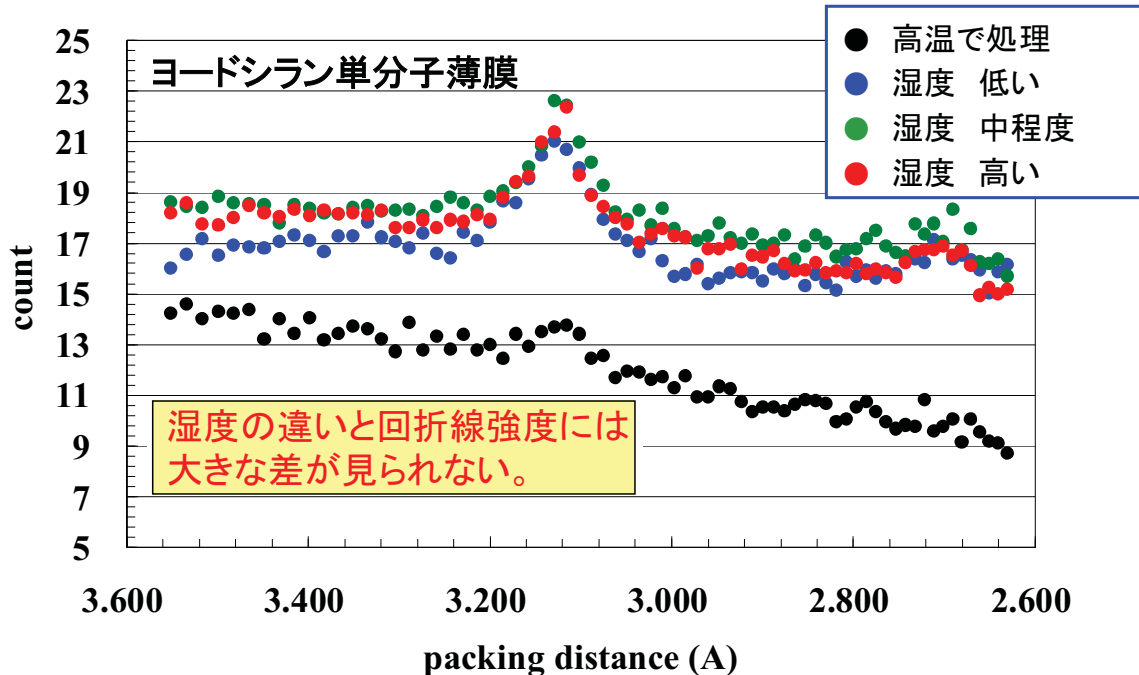


ヨードシラン単分子薄膜において、3.2Å付近に回折線(周期構造)が明瞭に検出された。この回折線の強度変化で単分子膜の状態を評価できる？

15

ガラス基板上のバイオ単分子薄膜の測定結果

成膜温度と湿度との関係 (SPring-8)



高温処理のサンプルの回折線の強度は他のサンプルより低い。

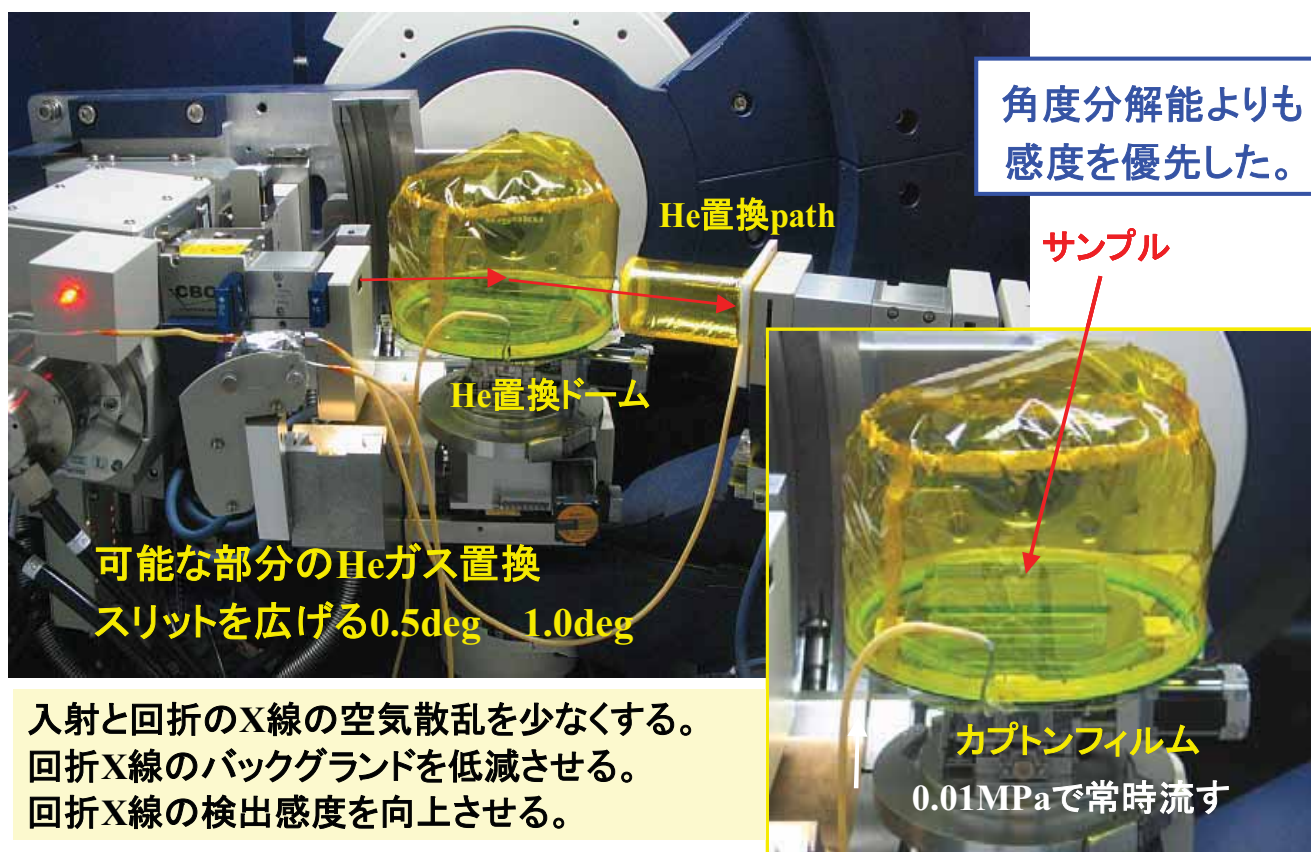
成膜条件としては低温処理が適している？

もっと分析したい

16

実験室でのバイオ単分子薄膜の測定結果

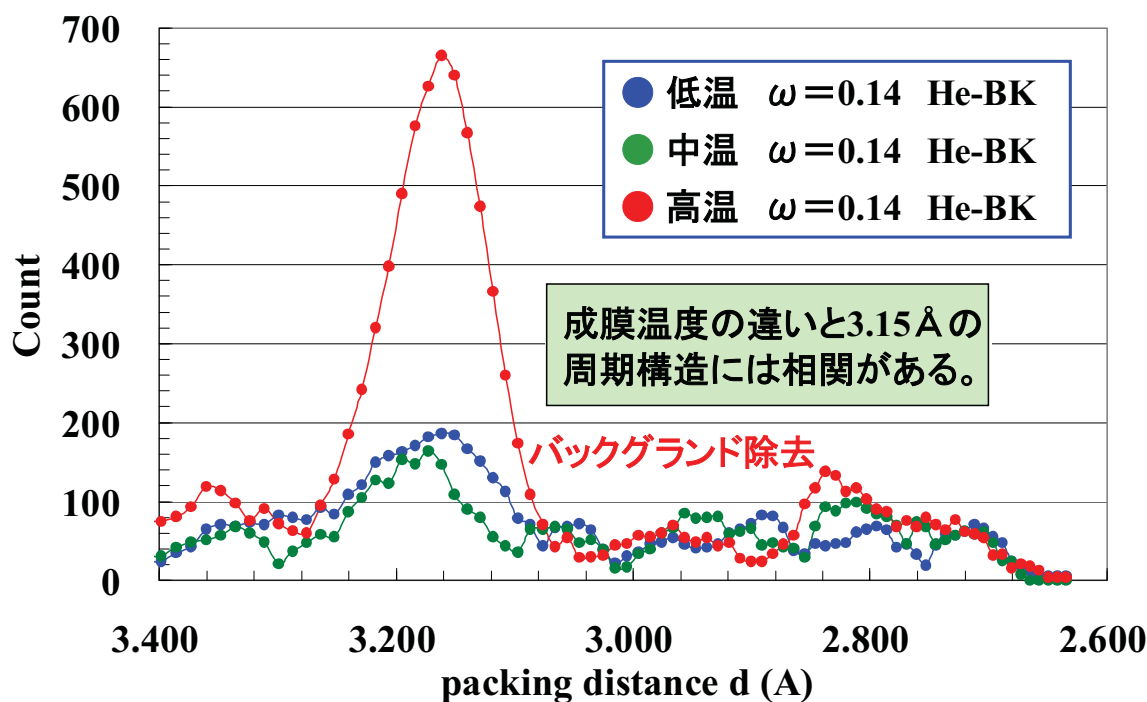
SPring-8の測定環境に近い条件を再現させる 強度低下はやむ得ない



17

ガラス基板上のバイオ単分子薄膜の測定結果

成膜温度との関係 (SPring-8)



3.15 Åの周期構造の違いは最表面の状態を反映するらしい?

企業のR&DにおけるSPring-8の活用

薄膜製品の高性能化のために

1. 薄膜の多層膜化

多機能(光・電気・耐久性向上など)、高機能付加(反射率 * %以下)多層膜を構成する各薄膜層のそれぞれの結晶状態を把握する。

2. 薄膜の極薄膜化

コストダウンと機能向上の目的で膜厚数nm以下の薄膜が多くなった。

3. 下地膜との相関性把握

エピタキシャル成長や結晶性向上の目的での下地膜の分析。

4. 薄膜の諸物性の評価

薄膜の密度、膜厚、表面の状態や凹凸、あるいは空孔径などの評価のニーズが多くなった。

これらのニーズに対応するために、照射エネルギーの高いX線を「すれすれに入射」させて、薄膜そのものの結晶状態を把握することが求められる。

放射光設備の利用促進に対して

1. 中小企業でも利用できるフレキシブルな課題採択

- ・企業は論文成果や学会発表ではなかなか結果を示せない。
特許だけでなく製品開発や新技術などにも貢献したことも成果としたらどうか(evidenceをどうするか)?
- ・企業に優先的なマシンタイムや専用ビームラインを考慮したらどうか。

例: J-PARK(茨城県の評価装置など)

2. 企業でメリットを生かせる利用促進の考慮

- ・SPring-8の測定事例を何ができるか紹介して広く認識してもらう。
- ・測定アドバイザーの体制の充実を行う(解析に対してもフローが必要な場合もある)。
- ・測定技術や解析技術のノウハウなどの支援する。