

## 小角 X 線散乱を用いた有機薄膜光学ローパスフィルター(OLPF)の自己組織化構造の解析

### Study of the self-organized structure of the organic thin film for the optical low-pass filter by small angle X-ray scattering

酒井 隆宏<sup>a</sup>, 茶谷 俊介<sup>a</sup>, 大谷 剛<sup>a</sup>, 服部 俊明<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>b</sup>  
Takahiro Sakai<sup>a</sup>, Shunsuke Chatani<sup>a</sup>, Go Ootani<sup>a</sup>, Toshiaki Hattori<sup>a</sup>, Ichiro Hiroswawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>三菱レイヨン(株), <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Mitsubishi Rayon CO. LTD., <sup>b</sup>JASRI

小角 X 線散乱を用いて自己組織化した有機薄膜の表面規則性について調べた。本実験により、これまで困難であった自己組織化有機薄膜の表面規則性を定量的に評価できる可能性が示唆された。また、有機薄膜を金属染色する手法により、より詳細に議論できる可能性が明らかとなった。

キーワード： 自己組織化、光重合、小角 X 線散乱

#### 背景と研究目的：

ナノテクノロジーの実現手段として、自己組織化が重要な役割を担う事は疑う余地がない。とりわけ SAM(self-assembled monolayer film)やブロックコポリマーなどの有機材料を用いた静的自己組織化に関する研究に非常に多くの研究グループが取り組んでいる事は、周知の事実である。しかし、その詳細は未だ解っていないことが非常に多い。

ところで、我々は光重合反応中に生じる自己組織化に注目している。これは我々が世界で始めて発見した現象であり、化学反応の進行と共にミクロンオーダーの周期構造を形成できる。この周期的な相分離構造は、重合反応の粗密及び組成の分布に基づいているが、その形成メカニズムは十分に解っていない。一方、産業的な用途として、我々は回折光学素子としての可能性に着目している。周期的な相分離構造は、屈折率の周期的変化と同じなので、この自己組織化有機薄膜は二次元の回折格子として振舞う。この二次元回折格子の用途として、有機薄膜光学ローパスフィルター(OLPF)としての展開に注力している。

現在、電子の目である撮像素子は、今やデジカメや携帯電話などの情報デバイスにとって必須であり、その市場は今後ますます拡大すると予測される。一方で情報デバイスには常に小型・高性能化が求められており、撮像素子にも薄型・軽量・高精細化の要求が強い。一般に撮像素子は連続かつ規則正しく配置された画素を有しているため、被写体に衣服の繊維などの画素間隔よりも細かい高周波成分が含まれているとモアレと呼ばれるノイズが発生する。そこで、水晶の複屈折を利用して光を分割することでノイズを消す光学ローパスフィルター(OLPF)が用いられている。

一般にこの OLPF には水晶の複屈折を用いた水晶 OLPF が利用されるが、水晶 OLPF は原理上 1 mm 以上の厚さが必須な上、複数枚組み合わせるの必要があり、薄型・軽量化は難しい。一方で我々が開発した有機薄膜 OLPF は原理上、厚さ数百  $\mu\text{m}$  の薄膜 1 枚で水晶 OLPF 複数枚の性能を実現可能で、撮像素子の薄型・軽量・高精細化に大きく貢献できる。

一方、この有機薄膜 OLPF の更なる高性能化のためには、有機薄膜の自己組織化メカニズムを明らかにし、相分離構造を完全に制御する必要がある。これまで電子顕微鏡観察などにより、有機薄膜表面のナノオーダーの規則構造から徐々にマイクロオーダーの相分離構造が形成されることが推定されている。しかし、解像度や定量性に問題があり、メカニズムの解明に至っていない。そこで本実験では、微小角入射 X 線散乱を用いることで、有機薄膜表面と膜全体との規則性を定量的に評価し、自己組織化メカニズム解明の一端を掴むことを大目標とする。

前回(2008B)の実験では、中角から広角 X 線散乱実験を行い、規則的に自己組織化した試料と自己組織化していない試料の規則性を比較した。この結果、オングストロームから数ナノまでの領域においては、有意な差が観測されなかった。しかし、染色した試料では無染色の試料では見え

なかった数ナノの大きさに対応する散乱が観測され、これらの膜では比較的大きな構造があることを示唆する結果となった。一方、膜表面とは異なり、膜底部において形成される自己組織化の相分離構造は最終的にはマイクロオーダーである。これらを考慮し、今回は、数ナノから数百ナノオーダーの領域における膜面内の規則性を観察するために、微小角入射条件下での小角あるいは超小角 X 線散乱実験を行った。本実験では第一段階として、規則的に自己組織化した試料と自己組織化していない試料の規則性を比較することを目標とした。

### 実験：

自己組織化有機薄膜は光重合した官能基を含む PMMA（ポリメチルメタクリレート）を主成分とした高分子有機薄膜であり、条件を変えることにより規則的に自己組織化した試料 A および、自己組織化していない試料 B を用意した。これら A,B の各試料に対して、入射角を変えて微小角入射 X 線小角散乱の測定を行うことにより、これまで定量的に評価できなかった、自己組織形成過程での有機薄膜の表面と膜全体の官能基の分散状態変化を評価した。

### 結果および考察：

先ず始めに、X 線入射角を変えることで試料表面からの X 線浸入深さを変化させた実験を行った結果、深さ方向に規則性が変化していることが明らかになった。しかし、これらの変化は自己組織化した試料 A と、自己組織化していない試料 B との間で有意な差は観察されなかった。これは、試料を形成する主成分である PMMA と官能基とが共に軽元素から成っているため、電子密度に起因する X 線散乱においては、試料間の差を捕らえ切れていない可能性が考えられる。

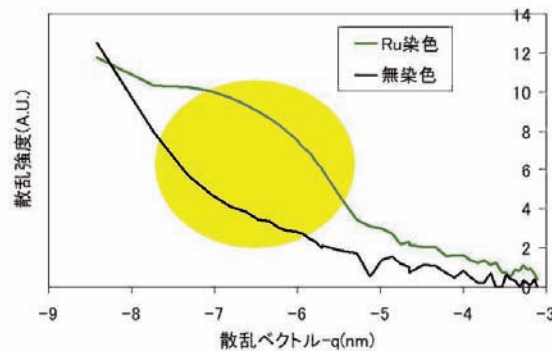


図.1 無染色試料と Ru 染色した試料との比較

そこで、官能基を金属 Ru で染色した試料を用意して実験を行った。試料を Ru にて染色した結果、無染色状態の自己組織化有機薄膜では観察されなかった新たな規則性を示唆するピークが出現した(図 1)。

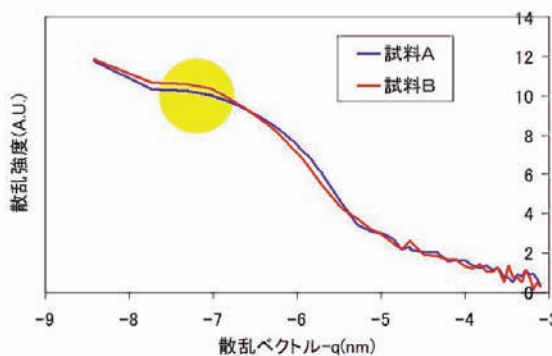


図.2 自己組織化した試料 A と自己組織化していない試料 B

さらに、規則的に自己組織化した試料 A と自己組織化していない試料 B との間で、有意差が測定された(図 2)

### 今後の課題：

今後は X 線入射角依存性の詳細な実験と染色条件による染色深さの制御を行うことで、自己組織化メカニズムの解明を行っていく予定である。