

ナノインプリント高分子基板に固定化した無機ナノ材料の GISAXS 解析 GISAXS Analysis of the Structure of Inorganic Materials on the Nano-Imprinted Polymer Substrate

高原 淳^a, 佐々木園^b, 増永啓康^b, 小林元康^a, 本田幸司^a,
寺山友規^a, 山口央基^a, 木村太一^a, 葉永安^a

Atsushi Takahara^a, Sono Sasaki^b, Hiroyasu Masunaga^b, Motoyasu Kobayashi^a, Koji Honda^a,
Yuki Terayama^a, Hiroki Yamaguchi^a, Taichi Kimura^a, Yah Weng On^a

^a九州大学, ^b高輝度光科学研究センター
^aKyushu University, ^bJASRI

本研究ではクロロフィル(Chl)をドーピングしたポリ(3-ヘキシルチオフェン)/Mobile Composite of Material-41(MCM-41)ナノコンジット(MCM-41/P3HT/Chl)に対してナノインプリントを施した高分子薄膜上での分子鎖凝集構造を評価することを目的としている。今回は微細加工高分子薄膜上での無機ナノハイブリッドの分子鎖凝集構造と比較するため、MCM-41/P3HT/Chl をスピネクキャストによりシリコン基板上に製膜しその分子鎖凝集構造を微小角入射小角 X 線散乱 (GISAXS) により評価した。その結果、ナノインプリント前で、半円散乱パターンが MCM-41 細孔のランダムな配向に起因することが確認された。

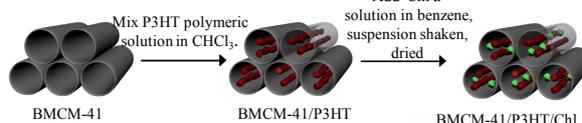
Polymeric thin film containing chlorophyll doped poly(3-hexythiophene)/MCM-41 nanocomposite was prepared by spin cast method. Molecular aggregation state of poly(3-hexythiophene) and orientation of MCM-41 mesopore in thin film before nanoimprinting were characterized by grazing incident small angle X-ray Scattering (GISAXS) and Grazing Incident Wide Angle X-ray Diffraction (GIWAXD) measurements.. Partial ring pattern was observed on the intensity map indicates that MCM-41 mesopore orient randomly in the polymeric thin film.

キーワード：ナノインプリント、メソポア、ナノコンジット、微小角入射小角広角 X 線散乱

背景と研究目的：最近、ナノ構造物質を使用して半導体高分子をナノエンジニアリング加工し、光学や電子的特性を改善するための研究が盛んに行われている¹⁾。また、ナノインプリント技術は高分子固体表面への大面積・短時間での微細加工を可能とする技術であり、ナノメートルオーダーの分解能を有するため次世代記憶媒体・バイオデバイスなどをはじめ多くの分野への応用が期待されている^{2,3)}。ナノ構造物質をナノメートルオーダーでパターン化した基板での凝集構造を検討することは、将来的に新規な特性を有する電子・光応用材料への展開が期待される。しかし、これまでナノ構造物質を微細加工を施した基板上に周期配列させた例は殆どない。そこで本研究は、微細加工のパターンやサイズを系統的に変化させ、ナノ構造物質の凝集状態を系統的に検討することを目的としている。今回は、ナノインプリント前での結晶状態および結晶ドメインの配向を微小角入射小角 X 線散乱/広角 X 線回折 (GISAXS/WAXD) により評価し、ナノ構造物質の基礎的な構造知見

を検討した。

実験：ブタンジオールで表面修飾した MCM-41 (BMCM-41) をクロロホルムに分散させた後、P3HT を加え、BMCM-41/P3HT 複合体を作成した。作成した複合体とクロロフィルをベンゼン中にて混合させることで BMCM-41/P3HT/Chl ナノコンジットを調製した (Scheme 1)。得られたナノコンジット溶液を 2000rpm、20 秒の条件でシリコン基板上にスピネクキャストした薄膜を測定に用いた。GISAXS/WAXD 同時測定は、BL40B2 ビームラインを用いて波長 0.1nm、カメラ長 104.6 mm/1345 mm の条件で、イメージングインテンシファイアと CCD を組み合わせた検出器を用いて行った (Figure 1)。



Scheme 1. Preparation of BMCM-41/P3HT and BMCM-41/P3HT/Chl.

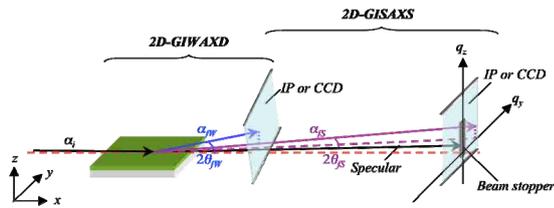


Figure 1. Schematic geometry of GISAXS/GIWAXD measurement.

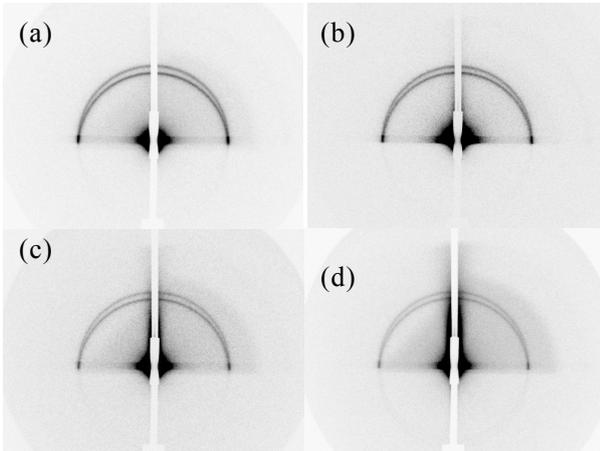


Figure 2. GISAXS pattern of BMCM-41/ P3HT/Chl nanocomposite thin film before nanoimprinting with polymer weight percent (wt%) (a)10 (b) 30 (c) 60 and (d) 90 at incidence angle of 0.05° .

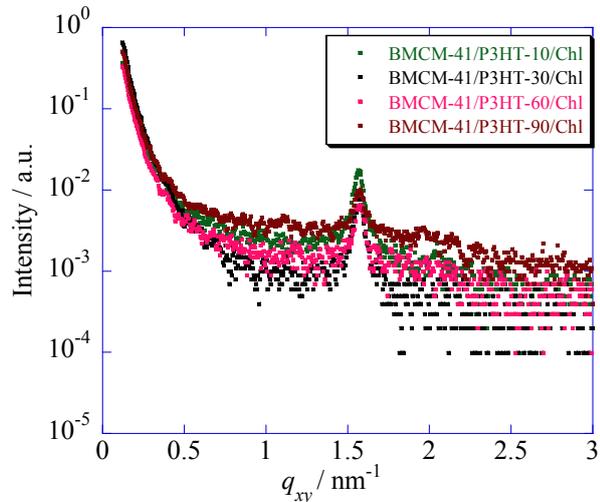


Figure 3. *in-plane* GISAXS profile of BMCM-41/P3HT/Chl nanocomposite thin film before nanoimprinting at 0.05° incidence angle.

結果および考察： Fig.2は MCM-41 と P3HT との重量比が 90/10、70/30、40/60、10/90 のハイブリッド薄膜の GISAXS パターンである。BMCM-41 のメソ細孔がポリマーマトリック中で3次元的にランダム的配向していることに由来するデバイシェラーリングが確認された。この図には、示していないが入射角を 0.10° 、 0.15° 、 0.20° に変化させて、同様の実験を行っているがどの角度においても 0.05° の結果と変化は見られなかった。また *in-plane* 方向のプロファイルをプロットし、ピークの面間隔を求めたところ約 4 nm であった。窒素吸着試験から算出した細孔の大きさが 3.8 nm であることから、得られた BMCM-41 の細孔の d_{100} の結晶面のピークであることが示唆された。すべてのサンプルにて面外方向において、2重になって半円が見られるがこれは、薄膜に全反射した X 線と薄膜を透過した X 線の両者が検出されたためではないかと考えられる。しかしながら、P3HT の結晶化に由来する回折・散乱ピークに関しては SAXS、WAXD のどちらにも観測されなかった。これは、P3HT が MCM-41 と強く相互作用し、結晶化が阻害されているためと推測される。

今後の課題：今回の測定では、シリコン基板上に製膜した有機/無機ナノコンポジットの構造評価を行った。次回以降、 nanoimprint によって表面に微細加工を施した高分子薄膜上に MCM-41/P3HT/Chl を調整し、今回得られた結果と比較し、ナノメートルオーダーで周期配列した有機/無機ナノコンポジットの凝集構造とその機能性について検討を行う。

参考文献

- 1) 例えば、B. K. Kuila, A. K. Nanri, *J.Phys.Chem.B* **110** (2006) 1621.
- 2) M. Kondo, H. Yasuda, K. Kubodera, Japanese Patent, 1979-22389,
- 3) S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3114.