

## ガラス基板上の単分子撥水膜の周期構造の解析

### Analysis of the periodic structure of the single molecule water-repellent film on the glass substrate

酒井 千尋, 湊 淳一

Chihiro Sakai, Junichi Minato

日本板硝子テクノリサーチ株式会社

NSG Techno-Research Co.,Ltd.

SPring-8 の BL19B2 ビームラインによって、ガラス基板上に成膜されたフルオロアルキルシラン (FAS) の単分子薄膜のすれすれ入射 X 線回折を行った。この結果、FAS 単分子鎖の長さの違いに対して、5Å の周期構造の違いを明確に把握できた。また、照射ビームの入射角度を  $\omega=0.06^\circ$  から  $\omega=0.14^\circ$  まで連続的に変化させることによって、FAS 単分子膜の深さ方向に対する周期構造の違いを明確に把握できた。

**キーワード：** フルオロアルキルシラン、有機単分子薄膜、すれすれ入射 X 線回折、周期構造

#### 背景と研究目的：

フルオロアルキルシラン(FAS)の単分子薄膜は、FAS 分子鎖が基板に高角度で配向する周期構造を形成する (高野・橋本[1]および高原[2])。これらの単分子膜は、その物理的な性質から、単分子薄膜上に水滴などが存在する場合には接触角が大きくなり撥水状態を形成する。すなわち、これらの有機単分子薄膜を用いて撥水機能を有するガラス製品の開発が可能となる (文献[3])。この場合に、FAS 単分子鎖が六方細密重点構造を形成する時の周期構造 (5Å 付近) の状態が、撥水性能に影響している。また、従来のラボの X 線回折測定では、4Å 付近にもブロードなピークが存在していた。しかし、これらの周期構造は未だ帰属されていない。

本研究は、異なる FAS サンプルに対して、上記の 5Å 周期構造の状態の正確な把握と、ラボ X 線回折で確認される 4Å 付近の周期構造の成因の解明を行うことを目的として、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 X 線回折を行った。以下にそれらの結果を記載する。

#### 実験：

BL19B2 におけるすれすれ入射 X 線回折は、ガラス表面に成膜された FAS 単分子薄膜を 10keV ( $\lambda = 1.2398\text{\AA}$ ) の X 線を用いて、ガラス基板表面に対して  $0.12^\circ$  の入射角度で設定した。ゴニオメーターのスキャン範囲は、 $2\theta = 9\sim 24^\circ$  で行った。この角度範囲は、面間隔で  $d=3.000\sim 8.000\text{\AA}$  に相当する。

## 結果および考察

図1には、単分子鎖の長い FAS のすれすれ入射 X 線回折の結果を比較して示した。図1から明らかのように、FAS 単分子鎖の六方細密充填構造に由来する 5A の周期構造が明瞭に検出されていることがわかる。また、4.0A 付近にもブロードな回折線の盛り上がりが確認される。いっぽう、単分子鎖の短い FAS に対するすれすれ入射 X 線回折では、この 5A の周期構造を示す回折線の強度が低いことがわかった。ただし、図1にも示される 4A 付近のブロードな回折線は全てのサンプルで類似した回折パターンを示した。

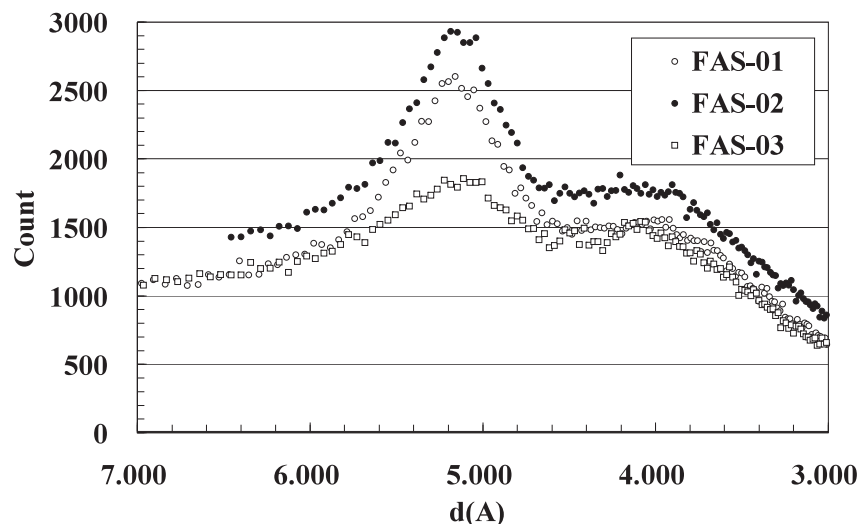


図1. BL19B2 でのすれすれ入射 X 線回折の結果 (3 サンプル比較: 入射角  $0.12^\circ$ )

図2には単分子鎖の短い FAS のすれすれ入射 X 線回折の結果を示した。図1の FAS と比較して、5A の回折線強度は低い、4A 付近のブロードな回折線の状態は類似していることがわかる。事前に実施したラボの X 線回折でもこのような 4A 付近の回折線が確認されている。この場合に X 線の入射角度は  $0.20^\circ$  のために FAS の下部まで X 線が照射されているが、下地膜の SiO<sub>2</sub> 薄膜/Glass 基板のサンプルではこのような回折線は検出されないことがわかっている。したがって、5A の周期構造は FAS の六方細密充填構造を示し、4A の回折線は FAS/SiO<sub>2</sub> 膜の界面部分の構造を示していると考えられる。

図3は、ラボの X 線回折装置を用いたすれすれ入射 X 線回折の測定結果を示している。ラボの X 線回折装置を用いた測定では、単分子鎖の長さの違いに応じた 5A 周期構造の変化がわかるが、バックグラウンドが非常に高く回折線の S/N 比が低い。この原因としては、ラボの X 線が放射光に対して、ビームの平行性が低いなどが考えられるが、バックグラウンドが大きくなるために、X 線入射角度をさらに低く出来ないなどの制約もあるので、SPRING-8 での今回の測定結果は非常に有効であったと考えられる。図3に示した結果から、FAS の状態に左右されず 4A 付近の回折線の状態が類似していることがわかった。

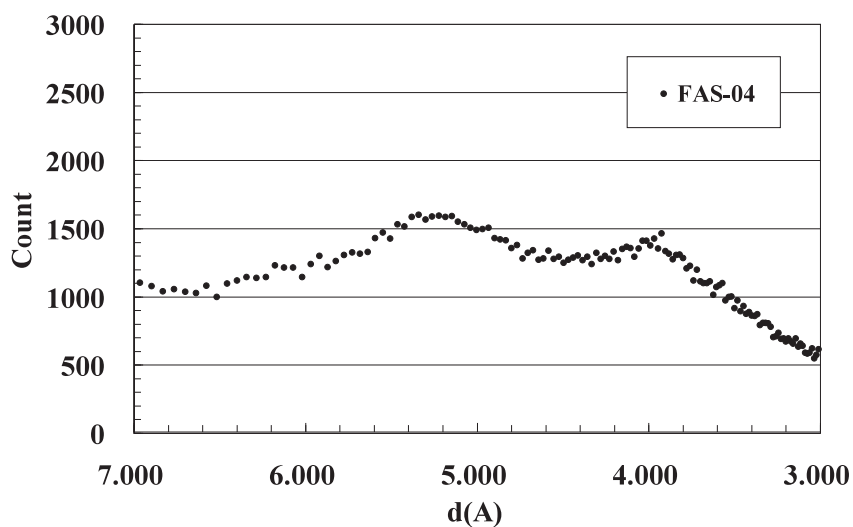


図2. BL19B2 での単分子鎖の短い FAS のすれすれ入射 X 線回折の結果 (入射角  $0.12^\circ$  )

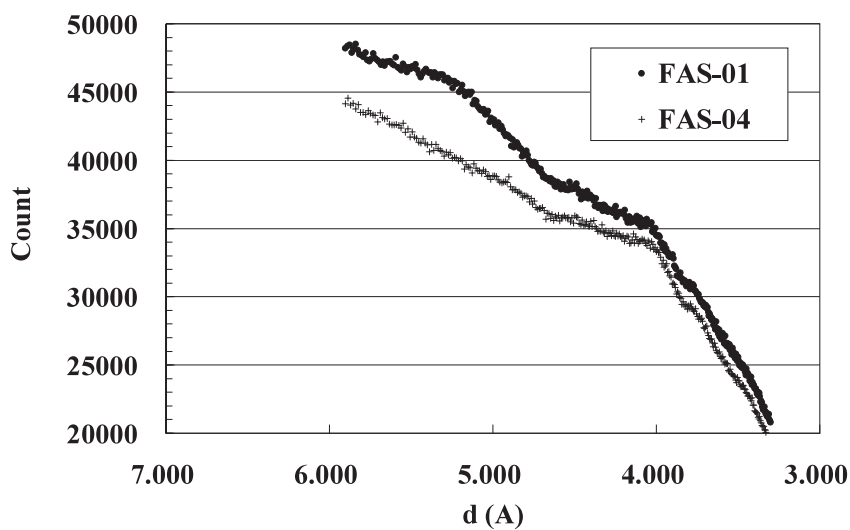


図3. ラボ X 線回折装置による FAS のすれすれ入射 X 線回折の結果 (入射角  $0.20^\circ$  )

図4は、単分子鎖の短い FAS に対して、BL19B2 ビームラインでの X 線入射角度を  $0.06^\circ$  から  $0.14^\circ$  まで連続的に変化させたときのすれすれ入射 X 線回折の結果を比較して示したものである。X 線の入射角度が低角度になる、4Å 付近のブロードな回折線の強度が低下していることがわかる。この構造的な特徴は、SiO<sub>2</sub> 下地膜/Glass や Glass 基板のみの場合には見られない。これらのことから、4Å 付近の周期構造は FAS 単分子鎖の下部が作る周期構造か、あるいは、FAS/SiO<sub>2</sub> 下地膜との界面での構造や配向状態を現しているものと考えられる。

今回のBL19B2 ビームラインのすれすれ入射 X 線回折によって、上記のような異なる単分子鎖の長さの FAS の違いを 5A の周期構造の回折線強度の違いで識別することが可能となった。また、FAS 単分子鎖は、SiO<sub>2</sub> 下地膜との界面に形成される構造にも左右されることがわかった。これらの FAS の面内での違いに対しても 5A の周期構造に違いがある可能性がわかってきた。今後、さらに、幾つかの異なる作製条件との対比をすることによって、FAS のさらなる評価と製品開発への貢献が期待される。

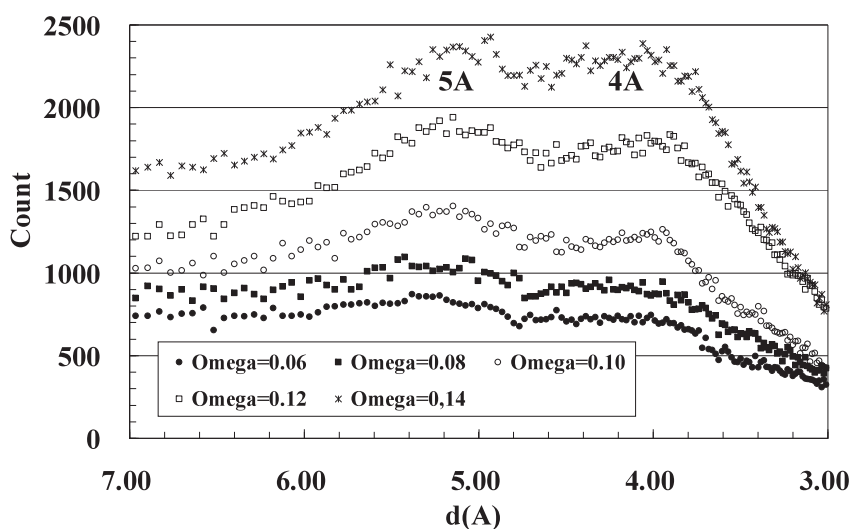


図4. 分子鎖の短い FAS の GIXD プロファイルの すれすれ入射角( $\omega$ )依存性の結果  
(入射角 0.06~0.14° )

#### 今後の課題：

今回の SPring-8 の BL19B2 ビームラインでのすれすれ入射 X 線回折においては、異なるフルオロアルキルシランの単分子薄膜の六方細密充填構造を示す 5A の周期構造を明確に検出することが出来た。バックグラウンドの低い S/N 比の高い放射光のすれすれ入射 X 線回折法は、有機単分子薄膜の製品開発に対して有効な評価ツールと考えられる。今後も、このような評価を行いながら、新たな作製条件や異なる製品に対しての放射光を用いた評価を行うことが必要であると考えられる。

#### 参考文献：

- [1] 高野 聖史・橋本 豊 「フッ素系表面改質剤によるポリマー表面改質」  
DIC Technical Review、No.7、13-20、2001。
- [2] 高原 淳 「高性能高分子材料の開発を支える表面・界面解析技術」  
デンソーテクニカルレビュー、Vol.12、No2、3-12、2007。
- [3] セラミックス光学ハンドブック (第2版) 技報堂出版株式会社