

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：60-2408059P

B L 番号：BL15

(様式第 5 号)

無機液晶デバイス実現に向けた GI-XRD による前駆体層状
酸化ボロフェンの結晶構造解析と液晶相転移挙動の検証
Crystal Structure Analysis of Precursor Layered Borophene Oxide and Verification
of Liquid Crystal Phase Transition Behavior Using GI-XRD with the Aim of
Realizing Inorganic Liquid Crystal Devices

神永 健一

Kenichi KAMINAGA

佐々木 啓太

Keita SASAKI

戸部 匠人

Takumi SATO

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、層状酸化ボロフェン (BoL) 薄膜における液晶状態を検証するため、ビームライン BL15 において放射光 X 線回折測定を実施し、液晶相転移前後および過冷却状態を含む幅広い温度範囲における BoL 薄膜の結晶構造を詳細に解析した。放射光 GI-XRD 測定の結果、BoL 薄膜において温度変化に伴う結晶相-液晶相転移が観測され、BoL 薄膜がサーモトロピック液晶としての特性を示すことが明らかとなった。

(English)

This study investigates the liquid crystalline behavior of layered borophene oxide (BoL) thin films. Synchrotron radiation X-ray diffraction measurements were conducted at beamline BL15 to analyze the crystal structure of BoL thin films over a wide temperature range, encompassing the liquid crystal phase transition and supercooled states. Grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD) measurements revealed a temperature-dependent crystal-to-liquid crystal phase transition in the BoL thin films, confirming their thermotropic liquid crystalline nature.

2. 背景と目的

液晶は、流動性と結晶性を併せ持つため、ディスプレイなどの電子産業で広く使われている機能性材料である。しかし、従来の液晶素子の開発は有機物が中心であり、通常は無機物は剛直で液晶になりにくいとされていた。無機液晶が実現すれば、その高い安定性や耐熱性によって、これまで有機液晶では動作できなかった高温で過酷な環境での利用が期待できる。そうした中で、2022 年に、水素化ホウ素カリウム(KBH_4)を原料とする層状化学ボロフェン(BoL)が登場した[1],[2],[3]。ボロフェンの末端部の脱水反応により結晶性が低下し、通常の有機液晶の SmA 相に相当する層状の液晶相が過冷却で室温でも安定に存在することが確認された。

この無機液晶材料を微細化し、半導体エレクトロニクスへ応用するためには、まず BoL の薄膜化とその高品質化が必要である。申請者らはすでに赤外レーザ蒸着法を用いた BoL 薄膜の気相合成法の開発に成功している。後述するように、具体的には KBH_4 薄膜を真空蒸着する際にアセトニトリル(MeCN)蒸気をチャンバー内に導入し、その触媒作用により KBH_4 分子を酸化させ、無機液晶 BoL の前駆体結晶相の薄膜を生成する方法を見出した。

本実験課題では、SAGA-LS での放射光 X 線回折を用いて、液晶相転移前後および過冷却状態での結晶構造を詳細に解析し、BoL 薄膜における液晶状態を検証する。作製した BoL 前駆体結晶相薄膜の詳細な結晶構造解析を SAGA-LS BL-15 の放射光 XRD により実施する。具体的には、室温下での

面外・面内スキャン測定から得られる結晶ピークから前駆体結晶相の格子定数を算出し先行報告のバルク体との比較を行なう。特に Lab XRD では困難な a 軸長の決定に焦点を当てる。また、測定の際に先行報告と同じ 120℃程度まで昇温することで、BoL 薄膜での液晶相転移に関する予備的検討も合わせて実施する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

赤外レーザ蒸着法を用いて Si 基板上に BoL 薄膜を設計膜厚 200 nm で製膜した。作製したサンプルは 8 keV 入射での GI-XRD により、面外・面内測定で結晶構造を評価した。この際に、He ガスをフローさせながら、温度を 35-90℃ 程度までゆっくりと変調させることで BoL 薄膜における液晶相転移挙動を検証した。

4. 実験結果と考察

作製した BoL 薄膜に対し、室温から 90℃ までの温度範囲において、段階的に温度を変調させながら面外 GI-XRD 測定を実施した。その結果、薄膜は c 軸配向性を示し、(101) 及び (201) 面に帰属する微弱な多結晶ピークが確認された。80℃ まではピーク位置に有意な変化は見られなかったが、90℃ まで昇温すると BoL 結晶相由来のピークが消失した。同時に、先行研究[2]と同様に、(101) ピークの低角側へのシフトと、液晶相に特徴的なピークが出現した。このことから、BoL 薄膜においても液晶相転移挙動が確認され、バルク体[2]と比較して相転移温度が 30-40℃ 程度低いことが示唆された。さらに、90℃ から室温まで急冷したところ、BoL 結晶相のピークが再び観測されたことから、結晶-液晶相転移は温度に対して可逆的であることが明らかとなった。

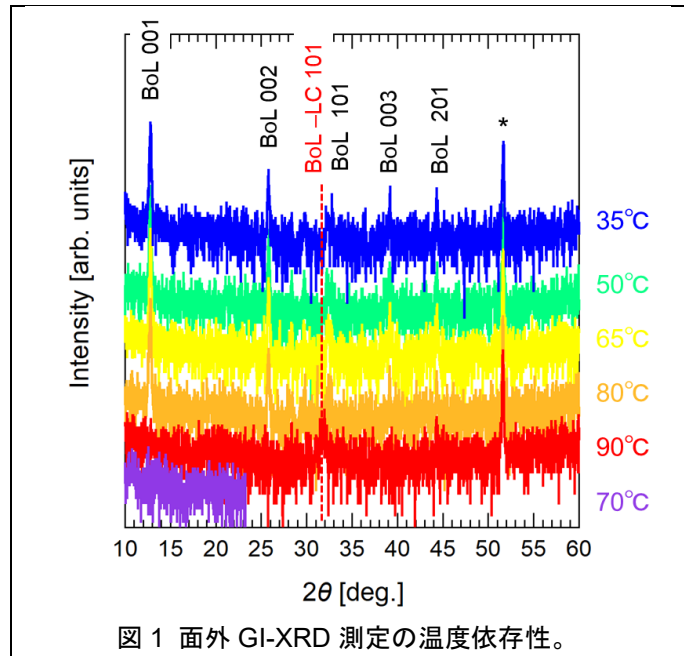


図 1 面外 GI-XRD 測定の温度依存性。

5. 今後の課題

今回の放射光 GI-XRD 測定から実際に液晶相転移挙動を確認し、温度に応じて結晶相・液晶相が変化するサーモトロピック液晶であることが確認された。今後は今回明らかになった知見を基に、実際に BoL 液晶相を用いて無機液晶デバイスの作製と評価を試みる。

6. 参考文献

- [1] *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 12984–12988 (2019).
- [2] *Nat. Commun.* **13**, 1037 (2022).
- [3] <https://www.titech.ac.jp/news/2022/063176>

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- ① Takumi Sato, Keita Sasaki, Kenichi Kaminaga, Hibiki Murakami, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto, “Stable nature of $[\text{BH}_4]^-$ ions in deliquescence thin-film NaBH_4 and humidity control of their decomposition toward hydrogen supply and storage application”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, 74, 232-237.
- ② Hibiki Murakami, **Kenichi Kaminaga**, Rintaro Kimura, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto “Infrared laser deposition of high-quality CsBH_4 epitaxial thin films stable under atmospheric conditions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2024**, 63, 020905.
- ③ Wenzhong Zhang, Haruka Komatsu, Shingo Maruyama, **Kenichi Kaminaga**, Yuji Matsumoto, “Ionic Liquid Crystal Thin Film as Switching Layer in Nonvolatile Resistive Memory”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 45, 52806–52813

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

薄膜・無機液晶・赤外レーザ蒸着

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2026 年 3 月）