

X線・中性子反射率とすれすれ入射小角散乱による高分子薄膜構造研究

小川 紘樹*・金谷 利治

Studies on Polymer Thin Film Structure by X-ray and Neutron Reflectivity and Grazing Incidence Small Angle Scattering

Hiroki OGAWA^{1*}, Toshiji KANAYA² (¹ Japan Synchrotron Radiation Institute, Kouto1-1-1, Sayo-gun, Sayo-cho, Hyogo-ken 679-5198, Japan. ² Kyoto University, Institute for Chemical Research, Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan. *ogawa@spring8.or.jp)

We have reviewed structure studies of polymer thin films using synchrotron radiation X-ray and neutron reflectivity as well as recently developed grazing incidence small-angle X-ray and neutron scattering, including studies on polymer thin films with embedded ordered nanometer cells, distribution of glass transition temperature T_g in thin polystyrene films, and dewetting process of polymer blend thin films.

Key Words : Grazing Incidence Small-angle Scattering, Reflectivity, Synchrotron Radiation X-ray, Neutron, Polymer Thin Film

1. 緒 言

高分子を含むソフトマターの構造的な特徴は、非常に広い空間スケールで階層構造を持つ点である。また、それぞれの階層構造は独立に存在せず、むしろ構造相関が物性を大きく支配していることが多い。そのため、高分子構造研究においては広い空間スケールでの構造観察が非常に重要になってくる。特にタイヤなどに代表されるゴム材料では μm オーダーのコンポジットの構造から $\text{\AA}$ オーダーの結晶・分子相関までの非常に幅広い構造が互いに関係して物性を決定している。構造評価に関しては様々な手法が存在するが、X線及び中性子を用いた散乱、反射法はその代表的な手段の1つである。近年、SPRING-8に代表されるX線散乱測定が可能な放射光施設や東海村で稼働を始めたパルス中性子散乱実験が可能な大強度陽子加速器施設／物質生

命実験施設 (J-PARC/MLF) が立ち上がったことにより、高分子の構造研究も新たな時代を迎えつつある。

高分子薄膜や表面・界面の物性はバルクとは異なり、多くの物性が表面や界面の影響を強く受けることは知られている。その物性の理解には、当然ながら表面・界面や薄膜の構造解明が不可欠である。従来、物質の表面構造の研究は、主として電子顕微鏡、プローブ顕微鏡、光学顕微鏡等の方法で調べる事が多く、有用な情報をもたらしてきた。しかし、そこで得られる情報は表面情報に限られていた。最近、盛んに用いられるようになってきた反射率測定は、非破壊で薄膜の内部や界面の深さ方向の構造を調べる方法として注目を集めている。薄膜面内で構造が均一な場合は、反射率法は非常に有用であるが、相分離をした系や結晶化した系などは面内で不均一構造を持つため、反射率法でその構造を調べることは困難である。そのような場合、表面



小川 紘樹；(財)高輝度光科学研究センター (〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1) 研究員, 工博。2008年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年 (財)高輝度光科学研究センター研究員, 現在に至る。専門は、高分子薄膜, 放射光科学。



金谷 利治；京都大学化学研究所 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄) 教授, 工博。1981年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門は、高分子構造, 高分子ダイナミクス。日本中性子学会評議員, 繊維学会理事, 高分子学会関西支部理事。

にすれすれでX線や中性子を薄膜試料に入射させ、薄膜からの小角散乱や広角散乱を測定するすれすれ入射小角X線（中性子）散乱GISAXS [Grazing Incidence Small Angle X-ray (Neutron) Scattering], すれすれ入射広角X線（中性子）散乱^{*} GIWAXS [Grazing Incidence Wide Angle X-ray (Neutron) Scattering] 測定が有効であり、面内構造解析が急激に進歩しつつある。

本稿では反射率測定とすれすれ入射小角・広角散乱の原理と装置について述べ、X線と中性子にはそれぞれどのような特徴があり、高分子薄膜についてどのような情報が得られるのかを例をまじえて紹介する。実際に読者の方が実験を行う場合のために、著者の1人（HO）が担当する大型放射光施設SPring-8の装置（BL03XU）について詳細に紹介する。

1.1 反射率法

発散角の小さいX線または中性子線を試料表面に入射し、その反射強度を測定するのがX線・中性子反射率法（XR, NR）である。反射率法では、膜厚、密度、表面、

膜内部の界面粗さ等を非破壊で決定することが可能である（Figure 1）。測定法として、単色化したX線や中性子を用い、反射率を反射角の関数として測定する角度分散法と、白色光のX線もしくは中性子線を固定角度で入射し、反射率を波長の関数として測定する波長分散法がある。

1.2 すれすれ入射小角・広角散乱法（GISAS・GIWAS）

薄膜材料がほぼ理想的に均一な単層・多層膜を形成している場合、膜組成、膜厚や表面・界面粗さを反射率法により評価することは適切であり、非常に活発に行われている。しかし、面内構造が均一でない試料（例えば、結晶化した高分子膜、ミクロ相分離構造を持つ薄膜、LB膜など）の内部構造及び面内方向における表面構造を評価するためには、すれすれ入射小角・広角散乱法が有効である。Figure 2に示すようにGISAS法ではX線もしくは中性子線を薄膜試料の全反射臨界角近傍（ 0.1° 程度）で入射し、小角散乱測定を行う手法である。すれすれ入射の配置では入射角を全反射臨界角より浅い角度から臨界角の1.5倍程度までの角度に変化させることにより、試料へのビームの進入深さを変化させることが可能であり、各深さでの面内構

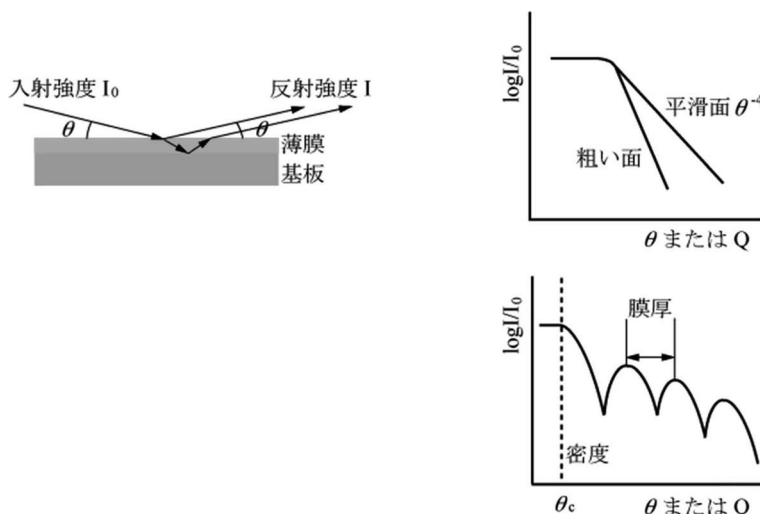


Figure 1 Schematic drawing of principle of X-ray (Neutron) reflectivity measurement.

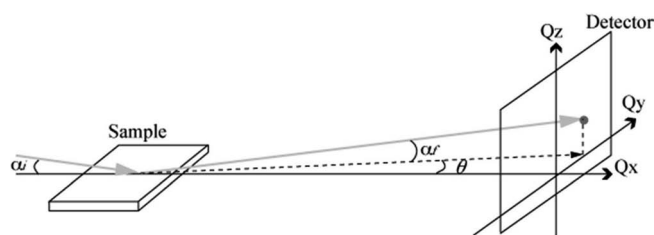


Figure 2 Schematic drawing of GISAS geometry.

^{*} 本稿では、Grazing Incidence Small Angle Scatteringに対して、すれすれ入射小角散乱という言葉を用いるが、他に斜入射小角散乱、微小角入射小角散乱など幾つかの用語が用いられている。

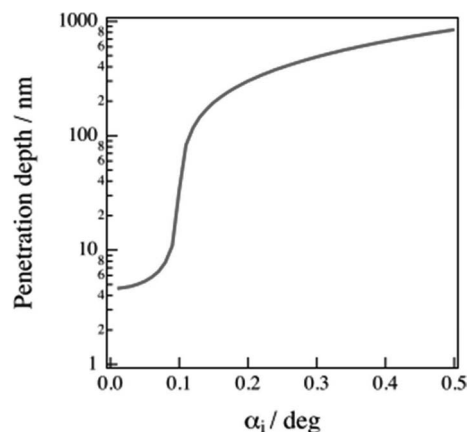


Figure 3 Penetration depth of X-ray with wavelength of 1.54 Å as a function of incident angle for Polystyrene.

造を独立に調べることができる。Figure 3にはポリスチレンにおける波長1.0 ÅのX線の侵入深さを示す^{1) 2)}。全反射臨界角手前の0.05°では数nmにしか侵入せず、最表面の構造のみを評価できるのに対して、全反射臨界角を超えた0.15°では、約200 nmまでX線が侵入するため表面を含めた薄膜内部構造の評価が可能である。

2. 放射光施設 SPring-8における反射率およびすれすれ入射散乱装置 (BL03XU)

本節では、著者の1人 (HO) が担当する Spring-8 のビームライン BL03XU に設置された反射率およびすれすれ入射 X 線散乱 (GISAXS) 測定装置の実際について述べる。このビームラインの光源にはアンジュレーターを用いており、非常に高い X 線強度が実現されている。第1および第2実験室 (ハッチと呼ぶ) を持つが、第1ハッチに反射率測定や GISAXS のための回折計、真空パス、検出器が標準で設置されている (Figure 4)。

反射率測定においては、精密なビームおよび試料位置の設定のため、精度1 μmで各軸を駆動させることができる各種ゴニオメーターが準備されている。試料位置を回転もしくは並進することができ、配向した異方性試料の測定も可能である。第1ハッチ測定時は、二結晶分光器で単色化された X 線をミラーとスリットで絞り、横100 μm×縦50 μmとした後、試料表面からすれすれに入射している。非常に浅い角度で入射するため、ビームは試料上で広がり (フットプリント)、面積内での平均化した情報を得ることになる。

GISAXS・GIWAXS測定においては、反射率測定と同様に回折計に試料をセットし、小角散乱測定を行う実験となる。具体的には、小角散乱測定が可能な真空パス及び検出器を光軸上に設置する。さらに、試料を回折計にセットした後、X線と試料面を平行にするための調整が必要となる。詳細は省略するが、この調整が適切な測定の鍵となる。測定は、高分子試料では全反射臨界角が波長1.00 Åでおおよそ0.10°であることから、入射角を0°から0.2°程度まで測定すれば、表面及び内部の面内構造情報が得られる。

カメラ長 (L: 試料から検出器間の距離) と波長を変え

ることにより、散乱ベクトルの長さを $q = 0.06 \text{ nm}^{-1}$ から $q = 30 \text{ nm}^{-1}$ まで変化させることができる。また、上述の真空パスを退避させ、ビームストッパー及び検出器を回折計の直後に設置することで、GIWAXSとして使用可能である。波長0.6 Åでおおよそ $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ から $q = 34 \text{ nm}^{-1}$ のデータを取得することができる。検出器は2次元検出器を設置してあり、速い測定にはイメージインテンシファイヤーと CCD カメラの組み合わせ、高い S/N が要求される場合にはイメージングプレート (IP) を使用する。

BL03XU はフロンティアソフトマター産学連合体の専用ビームラインであり利用が制限されるが、ほぼ同様の測定は、偏向電磁石を光源とする共用ビームライン BL40B2 でも可能である。

2.1 すれすれ入射小角 X 線散乱によるナノ発泡セル処理膜の構造解析

上述のように GISAXS 測定は、薄膜面内における構造のサイズや形状を調べる非常に有力な手段である。以下には、SPring-8 の BL40B2 を用いて横山らにより行われた構造解析の例を紹介する³⁾。横山らは、膜厚70 nmのポリスチレン-*block*-ポリ (メタクリル酸2-ペルフルオロオクトエチル) をテンプレートにし、二酸化炭素を発泡処理させることで制御したナノ発泡セル処理膜の作成に成功した。観察された GISAXS 像を Figure 5 (a) に示す。実測と DWBA (distorted wave Born approximation) 近似^{4), 5)}を用いた理論計算結果の比較から、2次元のヘキサゴナル格子を有し、ポリスチレンのマトリック中に二酸化炭素親和性のポリ (メタクリル酸2-ペルフルオロオクトエチルドメインが二酸化炭素発泡セルを覆っている球状同心シェルモデル (Figure 5 (b)) で記述できることが分かった。このように、GISAXS は薄膜面内構造解析に非常に有用な方法ではあるが、定量的なサイズ評価には精密な解析が要求される。

2.2 中性子反射率測定による高分子薄膜のガラス転移

X 線散乱や反射に対するコントラストは電子密度で決まるのに対し、中性子の場合には原子核に固有の散乱長密度により決定される⁶⁾。化学的にはほとんど性質の同じ軽水素と重水素の散乱長が大きく異なることを利用して、X 線ではコントラストがつきにくい試料を重水素化することで中性子では容易にコントラストをつけることができる。このような特徴を利用した中性子反射率測定による高分子薄膜のガラス転移温度の分布測定の例を紹介する⁷⁾。

高分子を薄膜にすると、バルクとは異なる物性を示すが、基板上のポリスチレン薄膜において、膜厚減少によるガラス転移温度 (T_g) の低下はその興味ある現象の一つである。この原因として表面層では分子が動きやすく、膜厚低下により T_g が減少するという考えがある一方、基板界面

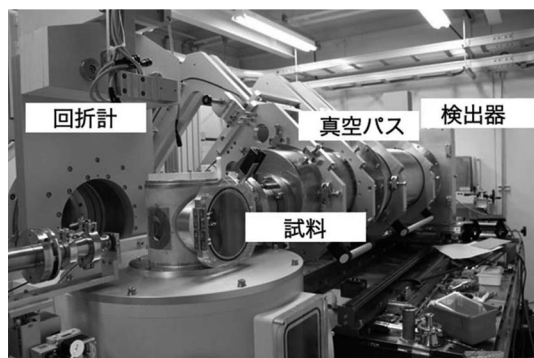


Figure 4 Experimental set up at BL03XU.

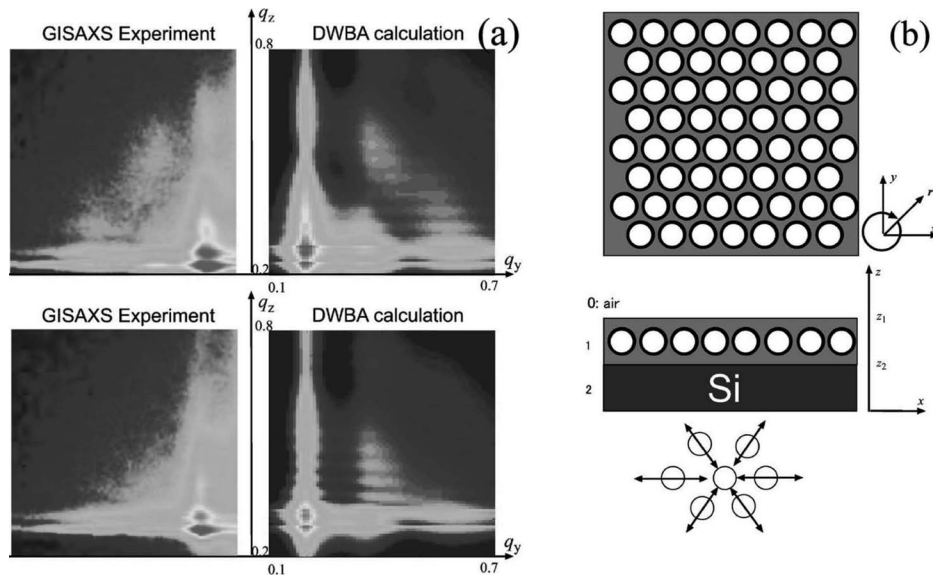


Figure 5 (a) A model for a polymer thin film with embedded ordered nanometer cells. (b) Calculated and measured two dimensional intensity images at incident angle of 0.150° and 0.225° .

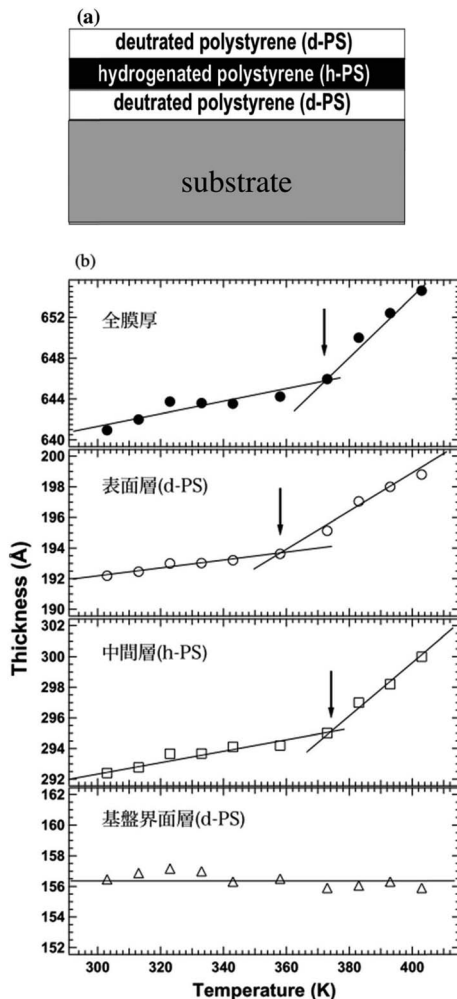


Figure 6 (a) Schematic drawing of d-PS/h-PS/d-PS tri-layer thin film on a substrate. (b) Temperature dependence of film thickness of total, 1st (top), 2nd (middle) and 3rd (bottom) layer in d-PS/h-PS/d-PS tri-layer thin film.

近傍の T_g は、バルク T_g よりも高くなる結果も報告されている⁸⁾。すなわち、薄膜にするにつれ、表面及び基板界面の効果がともに大きくなり、薄膜は実は非常に不均一な構造をとっていると考えられる。このことを実証するために重水素化ポリスチレン (d-PS) 及び軽水素化ポリスチレン (h-PS) を交互に重ねた d-PS/h-PS/d-PS 交互積層膜 (Figure 6 (a)) (各層の厚さ約 20 nm) を作成し、各層の厚さを中性子反射率測定により測定し、その温度変化から各層の T_g を求めた。Figure 6 (b) に、表面層、中間層、基板界面層の膜厚の温度依存性を示す。全膜厚及び中間層の T_g はバルク T_g とほぼ一致するが、表面層の T_g は減少した。また、基板界面層は測定温度範囲内において T_g を示さず、非常に小さな熱膨張係数を有し、測定温度範囲より更に高温であると結論された。表面層の T_g 減少は膜厚全体の測定では検知されていないが、厳密に言えば、表面の膜厚変化は膜厚全体の変化に反映されるはずである。全膜厚が 40 nm 以上では現実には検出は難しく、それ以下の厚みでのみ表面効果が観察される⁹⁾。すなわち、単一膜の全体厚さだけを測定していると、表面層の微妙な変化が観察できないことを意味している。

このように、重水素化ラベルの手法は、中性子反射率や小角散乱測定の大きな特徴になっている。

2.3 中性子飛行時間反射率測定による高分子ブレンド薄膜の相分離と脱濡れ現象

ポリスチレンとポリビニルメチルエーテルのブレンドは室温では溶解し、高温では2相に相分離する下限臨界共溶温度 (LCST) 型を有する。これを基板上的の約 200 nm 以下の薄膜にすると、高温で脱濡れ現象が観察される。脱濡れとは、基板上的の膜が崩壊しホールやドロップレットが形成される現象である。我々は、このブレンド薄膜の相分離

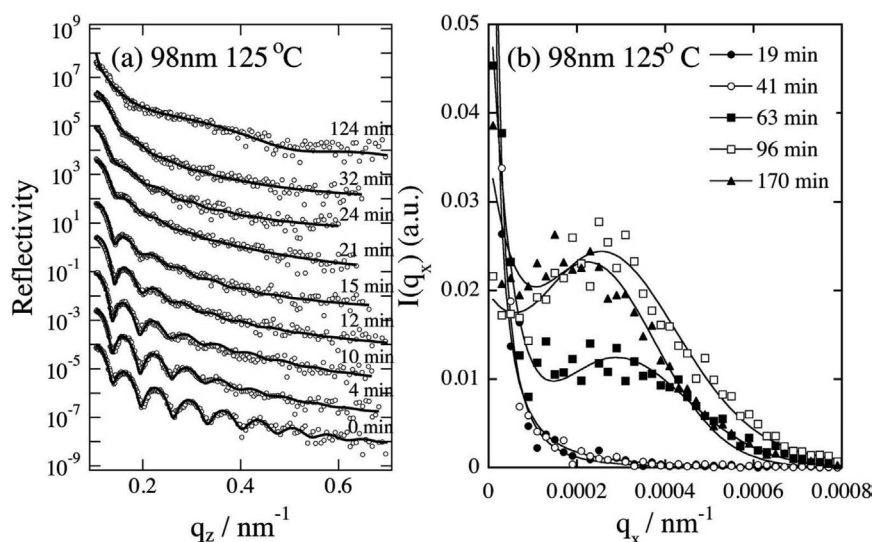


Figure 7 Time evolution of neutron reflectivity of 98 nm blend thin film of dPS and PVME at 125 °C in two phase region. (a) specular reflectivity, (b) off-specular reflectivity.

と脱濡れ現象の関係を明らかにするため、時分割の中性子反射率測定を行い、脱濡れ発現過程を調べた。膜厚 98 nm のブレンド試料を 1 相領域から 2 相領域に温度ジャンプした後、米国ロスアラモス研究所 (LANSC) の飛行時間型反射率計により時間分割測定を行った¹⁰⁾。Figure 7 (a) に示すように初期過程では、通常の鏡面反射によるフリンジが観察されるが、時間発展と共にフリンジが崩れていく。その解析から脱濡れ発現前に面に垂直な方向に相分離が進行しており、この相分離が脱濡れを誘発することが示された。鏡面反射のフリンジの崩壊に従い、ピークを持つ非鏡面反射が現れた (Figure 7 (b))。

その時間発展の解析より、脱濡れ発現後からミクロンスケールの面内構造が形成され、脱濡れ構造の相関がピークとなって観察されたことが明らかになった。このように、飛行時間型の反射率測定を用いる測定では、鏡面反射率測定による面に垂直な方向の構造観察に加え、面内構造も明らかにすることができる。言い換えると、パルス中性子を用いることで、反射率測定とすれすれ入射小角散乱の同時測定が可能となり、特に波長が長波長側 $\sim 16 \text{ \AA}$ までの利用による極小角領域の測定は中性子の特徴であり、それをうまく利用した実験が期待される。

3. お わ り に

本稿では、高分子薄膜の表面・界面や面内内部構造を非破壊で調べることのできる X 線・中性子反射率法およびすれすれ入射小角散乱法について、その簡単な原理と測定

装置について述べ、3つの例を挙げながらそれらの方法がどのように利用されているかを示した。表面・界面の構造がその物性に大きく影響を与えることはよく知られており、今後これらの手法は学問的にだけでなく、産業利用の観点からも益々その重要性は増していくと思われる。測定手法についても、緒についたばかりであり、今後の大きな進展が期待できる。これらの手法が有効に活用され、ゴム材料を含む高分子材料の開発に寄与できることを期待している。

References

- 1) Sinha, S.K.; Sirota, E.B.; Garoff, S.; Stanley, H.B.: *Phys. Rev. B*, **38**, 2297 (1988)
- 2) Dosch, H.; Batterman, B.; Wack, D.C.: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1144 (1986)
- 3) Yokoyama, H.; Dutriez, C.; Li, L.; Nemoto, T.; Sugiyama, K.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; Takata, M.; Okuda, H.: *J. Chem. Phys.*, **127**, 014904 (2007)
- 4) Rauscher, M.; Salditt, T.; Spohn, H.: *Phys. Rev. B*, **23**, 52 (1995)
- 5) Rauscher, M.; Paniago, R.; Metzger, H.; Kovats, Z.; Domke, K.; Peisl, J.; Pfannes, H.; Schulze, J.; Eisele, I.: *J. Appl. Phys.*, **86**, 6763 (1999)
- 6) Bacon, G. E.: *Neutron Diffraction*; Clarendon Press: Oxford, 1975.
- 7) Kawashima, K.; Inoue, R.; Kanaya, T.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Hino, M.: *Journal of Physics: Conference Series*, **184**, 012004 (2009)
- 8) Tanaka, K.; Tsuchimura, Y.; Akabori, F.; Ito, F.; Nagamura, T.: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 061916 (2006)
- 9) Miyazaki, T.; Nishida, K.; Kanaya, T.: *Phys. Rev. E*, **69**, 061803 (2004)
- 10) Ogawa, H.; Kanaya, T.; Nishida, K.; Matsuba, G.; Majewski, J.P.; Watkins, E.: *J. Chem. Phys.*, **131**, 104907 (2009)