

## 第8章 斜入射小角 X 線散乱法

光配向ポリマーのシリンダー構造形成過程を観察するために、時分割斜入射小角 X 線散乱法の測定をおこなった。試料には  $p(S_{76}\text{-}Az_{140})$  の薄膜を用いた。実験は高エネルギー加速器研究機構になる Photon Factory のビームライン BL-15A で行った。

### 8.1 温度調節機構付き GI-SAXS ステージ

時分割 GI-SAXS で光配向ポリマーのシリンダー構造形成過程を観察するために、光照射と温度調節をしながらその場で GI-SAXS 測定を行える試料ステージを自作した。その後、試料ステージの性能評価を温度安定性と位置安定性について行った。

#### 8.1.1 ステージの構成

GI-SAXS 測定では試料に対して極浅い角度で X 線を入射するため、まず入射 X 線に対する試料の傾き（視射角）を精確に制御する機構が必要になる。 $1.5 \text{ \AA}$  の X 線に対して Si 基板が全反射を起こす臨界角は約  $0.2^\circ$  であり、GI-SAXS 測定における視射角も同程度のオーダーの角度である。ゆえに最低限  $0.01^\circ$  刻みでは視射角を制御したい。この GI-SAXS ステージでは神津精機のスイベルステージ SA07A-RM (Fig. 8.1) を用いた。SA07A-RM の最小角度分解能は  $0.0006^\circ/\text{step}$  であり、これは先程の条件を十分に満たしている。全周回転ゴニオメーターと異なり回転範囲が  $-10^\circ \sim 10^\circ$  に限られるが、GI-SAXS 測定でそこまで大きな角度を付けて入射することは無いので問題ない。またスイベルステージの上面から回転中心までの高さ（ワーキングディスタンス）は  $96 \pm 0.2 \text{ mm}$  となっている。時分割 GI-SAXS 実験を行う BL-15A の光軸の高さを考慮して、この型番を選んだ。

次に試料の高さを入射 X 線の光軸にあわせるため、試料の高さを精確に制御する機構が必要となる。さらに試料を傾けても高さが変わらないようにするため、スイベルステージの回転中心もビーム中心にあわせる必要がある。入射 X 線の光軸、スイベルステージの回転中心、試料の高さの 3 つを揃えるためには、Z ステージが 2 つ必要となる。このステージでは、まずスイベルステージの回転中心を光軸にあわせ、次に試料の高さをスイベルステージの回転中心にあわせるという手法を採った。BL-15A には試料ステージとして X-Z ステージが既設されており、スイベルス



Fig. 8.1: スイベルステージ SA07A-RM の写真。



Fig. 8.2: Z ステージ ZA50A-V1 の写真。

ステージの回転中心はこの X-Z ステージで光軸にあわせることにした。試料の高さをスイベルステージの回転中心にあわせるために、スイベルステージの上に 2 つ目の Z ステージが必要となるが、これには神津精機の ZA50A-V1 (Fig. 8.2) を用いた。ZA50A-V1 の最小位置分解能は  $0.25\ \mu\text{m}$  であるが、BL-15A の垂直方向のビームサイズが  $200\ \mu\text{m}$  程度なので制御精度としては十分である。また Z ステージの高さは  $56 \pm 2.5\ \text{mm}$  であるが、ワーキングディスタンスが  $96\ \text{mm}$  であり温度制御機構（ヒーター、温度センサーなど）や断熱機構に必要な高さも考慮して、この型番を選んだ。

最後に光配向ポリマーがシリンダー構造を形成するためには、一旦  $180\ ^\circ\text{C}$  程度まで加熱したのち一定の降温レートで冷却する必要がある、温度調節機構が不可欠である。このステージではヒーターとして坂口電熱のスペースヒーター SH1400L を用いた。スペースヒーターは発熱体を金属板で被覆した後、圧着成型したものであり、電氣的、機械的に堅牢なのが特徴である。寸法が  $90\ \text{mm} \times 70\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$  と発熱面積が大きいので、棒状のヒーターを金属板に差し込む方法に比べて試料の基板を温度ムラなく均一に加熱できるという利点がある。また温度センサとして同社のサーモカップルシート TCSTL を用いた。これは箔状の K 熱電対を絶縁シートで挟んだものであり、表面温度の測定などに適している。これを試料を設置するステージ上面に貼り付けることで、棒状の温度センサを金属板に差し込む方法に比べてセンサーの温度と試料の温度の差を減らすことができる。

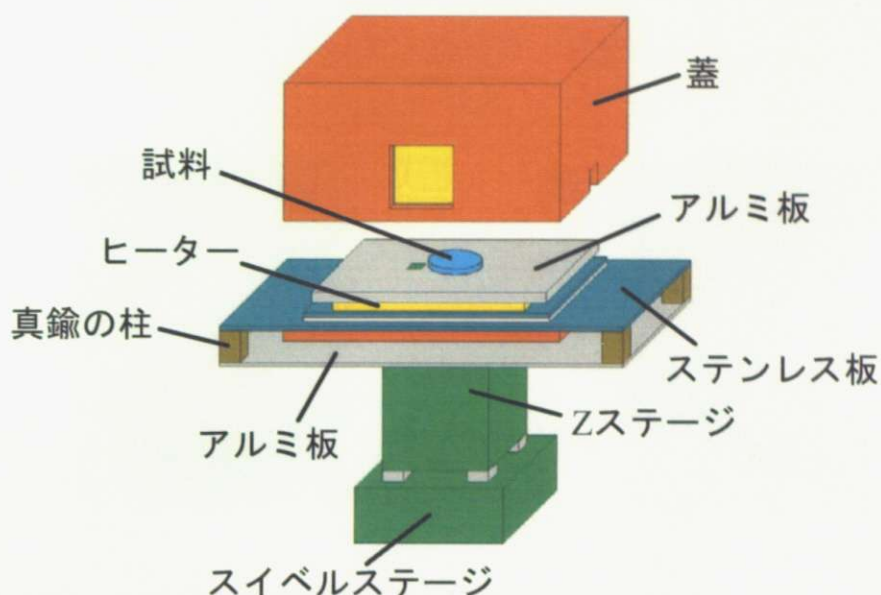


Fig. 8.3: 自作した温度調節機能付き GI-SAXS ステージの模式図。

これらの装置を組み合わせて Fig. 8.3 のような試料ステージを作製した。一番下に視射角調整用のスイベルステージを置き、その上に試料高さ調整用の Z ステージがのせた。Z ステージの上には横長なアルミ板があり、その 4 隅に真鍮の柱を立ててステンレス板をのせた。ステンレス板の中央に前述のスペースヒーターを置き、その上から厚めのアルミ板で挟んで固定した。試料の基板はこの厚めのアルミ板の上にのせた。また蓋については薄いアルミ板で箱状の骨格を作り、断熱材であるシリコンスポンジで覆った。Fig. 8.4 は完成した試料ステージの写真である。

スペースヒーターを加熱すると、上の厚めのアルミ板を通して試料に熱が伝わる。アルミ板を厚くすることで熱容量が大きくなり、温度の安定性が増すという利点がある。下のステンレス板はアルミ板より熱伝導が悪いので、熱くなりにくくなっている。また真鍮の柱を立ててステンレス板と Z ステージ側の横長のアルミ板の間に空気層を作ること、さらに Z ステージ側には熱が伝わりにくくなっている。

また、このステージの温度制御は OMRON の電子温度調節器 E5AK (Fig. 8.5) と Solid State Relay (SSR) の E53-S を組み合わせて行った。温度センサの計測値をフィードバックして PID 制御を行う仕組みになっている。さらに温度変化レートの設定も可能である。

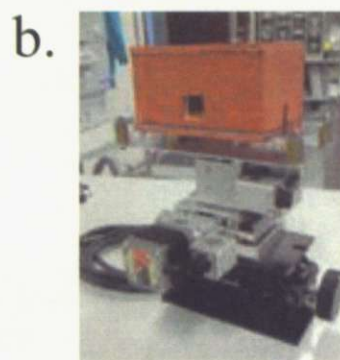


Fig. 8.4: 自作した温度調節機能付き GI-SAXS ステージの写真。a は蓋を外したところで、b は蓋をかぶせたところ。



Fig. 8.5: 電子温度調節器 E5AK の写真。



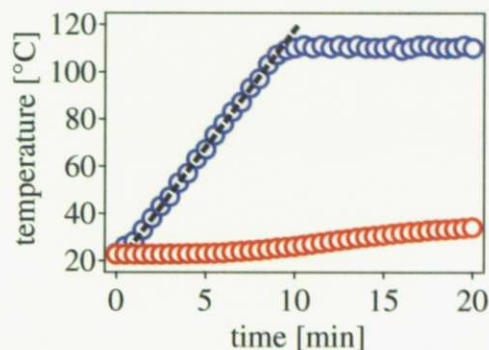


Fig. 8.6: 試料ステージの温度安定性の評価実験の結果。青マーカーが試料を置くステージ上面の温度、赤マーカーがZステージの温度である。黒の点線は昇温レート  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  を表す。

### 8.1.2 性能評価

温度の安定性と試料位置の安定性の2点について、自作した試料ステージの性能評価を行った。まず温度安定性については昇温レート  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで加熱して、その後  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  のまま保温するよう設定し、 $15\text{ s}$  間隔でステージ上面に貼り付けた温度センサの実測値を記録していくという実験を行った。またZステージの温度も同時に計測し、ヒーターの下側にどの程度熱が逃げてしまっているかを観察した。その結果をグラフにプロットするとFig. 8.6のようになった。また  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  到達後のステージ上面の温度について拡大表示したグラフをFig. 8.7に示す。まずステージ上面については昇温時も保温時もグラフが直線状になっており、非常に安定した温度制御ができていることが分かる。理想値との誤差は  $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  以内であるが、この温度センサの表示値が  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  刻みなので十分な温度安定性があることが確認できた。Zステージの温度については、20分後にもまだ  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下に収まっており、ヒーターの下側の断熱効果も十分であることが確認できた。

次に試料位置の安定性について調べた。これは試料ステージの熱膨張の影響を調べる実験である。GI-SAXSの測定において入射X線の光軸に試料の高さを揃えることが重要であることは前述したとおりであるが、試料ステージが加熱により熱膨張を起こすと試料の高さがその分だけずれてしまうことになる。試料の高さのずれが無視できないほど大きいと、試料にあたるX線の強度が変化して散乱強度も変化してしまい、実験結果の定量的評価ができなくなってしまう。さらにあまりにずれが大きければ、X線が試料に全くあたらなくなってしまう。

この実験はPhoton FactoryのBL-15Aで行った。ビームラインの詳細については後述するので、ここでは省略する。カメラ長を  $2000\text{ m}$  として試料ステージと検出器II+CCDを設置した。試料ステージより上流の位置で銅板を用いてX線を十分に減

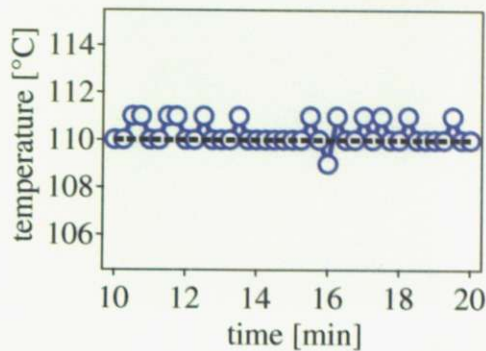


Fig. 8.7: 試料ステージの温度安定性の評価実験の結果。110 °C 到達後のステージ上面の温度変化を拡大して表示した。黒の点線は 110 °C を表す。

衰させ、この direct beam を 4-inch II+CCD で観察した。試料ステージの Z ステージを上昇させると、やがて direct beam が試料ステージにのせた基板で遮られて検出器に届かなくなる。ヒーターを加熱しながらこのように Z ステージを上昇させる実験を何度も行い、direct beam が遮られる瞬間の Z ステージの高さが時間経過と共にどのように変化するかを調べた。入射 X 線の光軸の高さは一定なので、もし熱膨張などにより Z ステージ以外の高さが変化すれば、その分 direct beam が遮られる瞬間の Z ステージの高さが変化するはずである。温度履歴としてはまず昇温レート 10 °C/min で室温から 110 °C まで加熱して、次に 110 °C のまま 2 時間保温し、その後ヒーターを切って室温まで冷却した。

試料位置の安定性評価実験の結果を示す。まず II+CCD で測定した direct beam 像は Fig. 8.8 のようになった。この中心部分の強度を積算すると擬似的に direct beam 強度が求まる。まず室温の場合に、Z ステージの高さを変化させていった時の direct beam 強度の変化と、それを微分して求まる direct beam のプロファイルのプロットすると Fig. 8.9 のようになった。プロファイルのピーク位置から、direct beam の光軸が基板表面の高さが揃うのは、Z ステージの高さを 225  $\mu\text{m}$  変化させた時であることが分かる。加熱しながら同様の測定を行った結果について、各測定から求めた Z ステージの高さを並べてプロットすると Fig. 8.10 のようになった。110 °C 到達から 2 時間で試料ステージの高さが 50  $\mu\text{m}$  高くなっていることが分かった。室温に戻すと元の高さに戻ることから、試料ステージの自重による経時的な変化などではなく、試料ステージと基板の熱膨張が原因であると考えられる。なお Si の線膨張率は  $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  なので [30]、常温 (20 °C として計算) で厚さ 3 mm の Si 基板は 110 °C に加熱することで

$$\begin{aligned} \Delta l &= 2.6 \times 10^{-6} \cdot 3 \times 10^3 \cdot (110 - 20) \\ &= 0.7 \mu\text{m} \end{aligned} \quad (8.1)$$



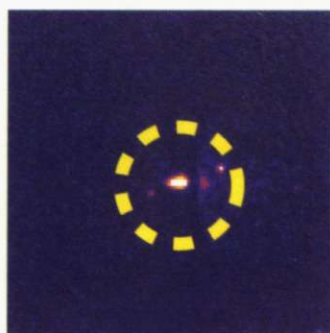


Fig. 8.8: 試料位置の安定性評価実験において II+CCD で観察した direct beam 像。黄色の点線の丸で囲まれた中心にある明るい部分が direct beam。

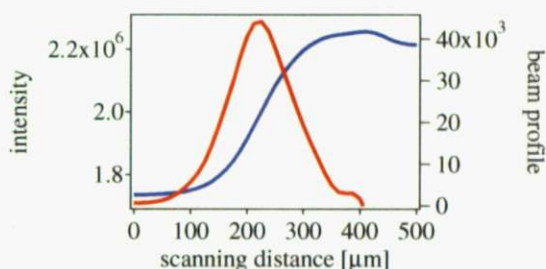


Fig. 8.9: 試料位置の安定性評価実験において、試料ステージに遮られず通ってきた direct beam 強度の変化（青線）と、それを微分して求まる direct beam のプロファイル（赤線）。データにはスムージング処理を行った。

膨張する。一方、真鍮の線膨張率は  $17.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  なので [30]、常温で高さ 20 mm の真鍮の柱は  $110^\circ\text{C}$  に加熱することで

$$\begin{aligned} \Delta l &= 17.5 \times 10^{-6} \cdot 20 \times 10^3 \cdot (110 - 20) \\ &= 31.5 \text{ } \mu\text{m} \end{aligned} \quad (8.2)$$

膨張する。すなわち試料位置の変化については、基板よりも試料ステージ（特に真鍮の柱）の熱膨張の影響が大きいといえる。

また  $50 \text{ } \mu\text{m}$  というずれの大きさについては、GI-SAXS 測定時に direct beam の垂直方向のビームサイズが  $200 \text{ } \mu\text{m}$  程度であることから、熱膨張によるずれが原因で X 線が試料に全くあたらなくなるということはないといえる。しかしビームサイズ内で X 線の強度が均一であるとはいえないので、 $50 \text{ } \mu\text{m}$  程度のずれでも散乱強度が変化する可能性はある。すなわち現在のステージでは、数時間オーダーで加熱測定を行う場合に散乱像の定量的比較は厳しいといえる。これは今後改良を加えていく必要がある。

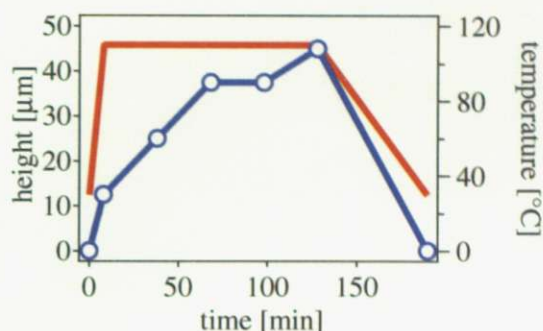


Fig. 8.10: 試料位置の安定性評価実験において、基板表面と光軸が揃った際のZステージの高さが加熱と共に変化する様子。青マーカーが各測定でのZステージの高さで、赤線が温度履歴。

## 8.2 光配向ポリマーへの応用

Photon Factory の BL-15A で光配向ポリマーの時分割 GI-SAXS 実験を行った。予備実験として高さスキャンと視射角スキャンを繰り返し行い、試料の高さと傾きの原点出しを精確に行った。次に時分割 GI-SAXS の測定を行い、光配向ポリマーのシリンダー構造形成過程を観察した。最後に試料基板を  $90^\circ$  回転させて別の方向から X 線を入射して GI-SAXS 測定を行い、構造の面内異方性から形成されたシリンダー構造の配向方向を確認した。

### 8.2.1 光学系

BL-15A は小角 X 線散乱実験に特化したビームラインであり、筋肉などの生物試料から高分子、金属まで幅広い試料の構造解析に用いられている。湾曲全反射ミラーと湾曲結晶モノクロメーターの組み合わせにより、輝度の高い集光単色 X 線が得られるため、2次元検出器による SAXS 測定に適している。

このビームラインの光学系の配置を説明する [31]。まず光源は偏向電磁石である。光源から 13 m の位置に湾曲全反射ミラーが設置されており、垂直方向の X 線の収束と高エネルギー領域の X 線の除去を行う。このミラーは全長 1 m で、Rh コートの溶融石英が用いられている。光源から 17.5 m の位置には湾曲結晶モノクロメーターが設置されており、X 線の単色化と水平方向の X 線の収束を行う。単色化には Ge(111) の非対称反射が用いられており、BL-15A で用いる X 線の波長は  $1.50 \text{ \AA}$  で固定となっている。水平方向、垂直方向ともに集光された X 線の焦点位置は湾曲結晶モノクロメーターから 4.6 m の地点にあり、ここに検出器を設置するようになっている。検出器の位置は固定なので、測定したいカメラ長にあわせて試料の位置を



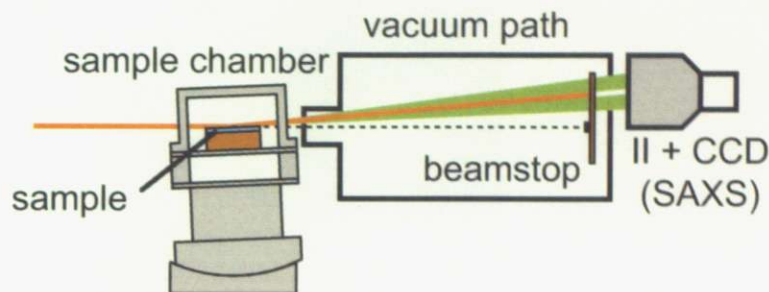


Fig. 8.11: BL15A における時分割 GI-SAXS 実験の光学系。

自由に変えられるようになっている（最大で 2 m 強）。

また BL-15A には 3 つの 4 象限スリットが設置されており、上流から順にミラーズリット、スリット 1、サンプルスリットとよばれている。ミラーズリットはミラーの上流にあり、ミラーにあたる X 線の量を調整してミラーの照射ダメージを必要最低限に抑える役割を果たしている。スリット 1 はモノクロメーターの直後にあり、このスリット間隔で X 線のビームサイズは決定される。この実験ではスリット 1 を 0.4 mm (H) × 0.2 mm (V) として測定を行った。3 つ目のサンプルスリットはサンプル直前に設置されており、上流のスリットなどで発生した寄生散乱を切る役目を果たしている。

次に実験ハッチ内の光学系について説明する (Fig. 8.11)。前述した温度調節機能付き GI-SAXS ステージをカメラ長 2000 m の位置に設置し、ここに試料をセットした。スイベルステージ、Z ステージなどは全てハッチ外のコントローラーから遠隔制御可能である。検出器には 4-inch II+CCD を用いた。CCD カメラは浜松ホトニクス社の C4880-40 という形式で、画像読み出し形式はフルフレームトランスファー型である。またビームストップについてであるが、GI-SAXS 実験では通常の鉛の円状のビームストップの他に銅板の縦長なビームストップを追加した。通常の X 線散乱法（透過法）では透過 X 線だけが散乱 X 線に比べて桁違いに強いので、これを鉛で止めれば良い。しかし GI-SAXS 実験の場合には基板で鏡面反射した X 線が透過 X 線ほどではないものの、散乱 X 線に比べると桁違いに強い。この鏡面反射は試料の視射角を変えると上下方向に移動するため、縦長なビームストップで常に遮れるようにした。しかし同時に鏡面反射は正確な視射角を求めるのに便利な指標でもあるため、鉛で完全に遮りたくはない。そこで銅板で減衰させる半透過型のビームストップとした。



Fig. 8.12: 予備実験の高さスキャンにおける direct beam 像。黄色の四角は強度を積算する範囲を表す。

### 8.2.2 試料

この実験では光配向ポリマー  $p(S_{76}-Az_{140})$  の薄膜を用いた。この試料は名古屋大学の関研究室に提供していただいたものである。薄膜は石英基板上に作成され、膜厚は  $50\ \mu\text{m}$  であった。

### 8.2.3 測定方法

予備実験として高さスキャンと視射角スキャンを行い、試料表面の高さと傾きを入射 X 線の光軸と精確にあわせた。高さスキャンでは、まず試料ステージより上流側に銅板  $400\ \mu\text{m}$  を入れて、direct beam を II+CCD で観察できる程度まで減衰させた。そして検出器直前のビームストップは一時的に外した。Z ステージの高さを  $12.5\ \mu\text{m}$  刻みで  $500\ \mu\text{m}$  下げていき、試料基板に遮られていた direct beam が徐々に現れていく様子を観察した。CCD の 1 回の露光時間は  $5\ \text{s}$  とした。次に direct beam の周り  $35\ \text{pix.} \times 20\ \text{pix.}$  について各ピクセルの強度の値を積算し、擬似的に direct beam の強度を求めた (Fig. 8.12)。Z ステージの高さを下げていった全ての画像について同様の積算を行い、direct beam 強度が最大値の半分になる位置を求めた。そして Z ステージをその高さにセットした。

一方、視射角スキャンでは高さスキャンと同様の光学系で、スイベルステージの角度を  $0.03^\circ$  刻みで  $-0.6^\circ$  から  $0.6^\circ$  まで振った。そして高さスキャンと同様に強度の積算を行い、direct beam 強度が変化する様子をプロットした。視射角を振った場合には、角度が負の場合には基板の上流側のエッジが、角度が正の場合には下流側のエッジがそれぞれ回転中心より高い位置に来て X 線を余計に遮る。すなわち direct beam 強度が最大値を取る角度で入射 X 線の光軸と試料表面が平行になるので、その角度を求めてスイベルステージをあわせた。

この高さスキャンと視射角スキャンを交互に繰り返すことを、Z ステージとスイベルステージの値が収束するまで行った。収束時には試料表面の高さと傾きが入射 X 線の光軸に一致していることになり、この状態を半割りとよび GI-SAXS 測定にお

ける原点とした。

次に上流側の銅板を外し、検出器直前のビームストップを元の位置に戻して、散乱の測定を行った。試料は初期状態で既に面外配向のシリンドー構造を形成していたので、半割りの状態から視射角を大きくしていくと水平方向に回折が現れた。そのまま視射角を大きくし続けると、石英基板の臨界角を超えた辺りで今度は逆に回折が弱くなっていったので、回折が最も強い角度で視射角を固定した。何度か測定を行ったが、いずれも視射角は  $0.15^\circ$  程度であった。

この状態で偏光を照射した場合のシリンドー構造形成過程を観察した。まずは  $180^\circ\text{C}$  まで加熱し、非偏光を照射しながら 30 分間その温度で保持した。次に非偏光の照射を止めて  $180^\circ\text{C}$  から  $45^\circ\text{C}$  まで降温レート  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却し、 $130^\circ\text{C}$  からは偏光を照射した。なお、照射した偏光の照射強度は  $1\text{ mW}/\text{cm}^2$  であり、偏光面は入射 X 線と垂直な向きとした。その間に  $180^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C}$ 、 $75^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$  の 8 点で時分割 GI-SAXS 測定を行った。この測定では 1 回の CCD の露光時間は  $60\text{ s}$  とした。その後試料を  $90^\circ$  回転させて同じ視射角、同じ露光時間で GI-SAXS 測定を行い、回転させる前と水平方向のプロファイルと比較した。

次に非偏光を照射した場合のシリンドー構造形成過程も観察した。まずは  $150^\circ\text{C}$  まで加熱し、30 分間その温度で保持した。次に  $436\text{ nm}$  の非偏光を照射しながら、 $150^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  まで降温レート  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却して、その間に  $150^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、 $95^\circ\text{C}$ 、 $75^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$  の 6 点で時分割 GI-SAXS 測定を行った。なお、非偏光の照射強度は  $5\text{ mW}/\text{cm}^2$  である。また、この測定では 1 回の CCD の露光時間は  $120\text{ s}$  とした。その後試料を  $90^\circ$  回転させて同じ視射角、同じ露光時間で GI-SAXS 測定を行い、回転させる前と水平方向のプロファイルと比較した。

#### 8.2.4 測定結果

まず偏光を照射した場合の測定結果を示す。前述したとおり初期状態では回折が現れていたが、 $180^\circ\text{C}$  まで加熱した時点で回折は消え、シリンドー構造が一旦崩れていることが確認できた。次に偏光を照射しつつ冷却する過程を時分割 GI-SAXS 測定で観察すると、 $95^\circ\text{C}$  付近から再び水平方向の回折が現れて温度の低下と共に回折強度が増加した。すなわちシリンドー構造が再構成される様子を観察できた。最終状態である  $45^\circ\text{C}$  での GI-SAXS 像は Fig. 8.13 のようであった。また各温度の GI-SAXS 像における鏡面反射と同じ高さの水平方向の散乱強度プロファイルを並べてプロットすると、Fig. 8.14 のようになった。

また試料を  $90^\circ$  回転させて測定した結果も同様に水平方向の散乱強度を求めて、回転させる前と比較すると Fig. 8.15 のようになった。回転後の GI-SAXS 像の方が回折強度が弱かった。

次に非偏光を照射した場合の測定結果を示す。やはり  $150^\circ\text{C}$  まで加熱した時点



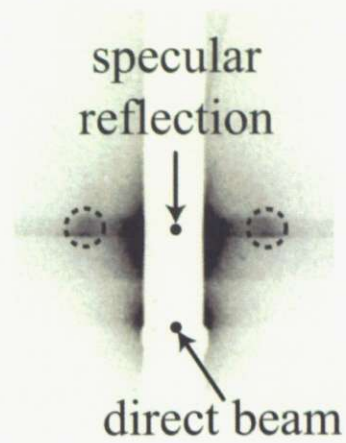


Fig. 8.13: 偏光照射によるシリンダー構造形成過程の時分割 GI-SAXS 測定における 45 °C での散乱像。鏡面反射の両脇に現れている点線の丸で囲まれたピークがシリンダー構造由来の回折。

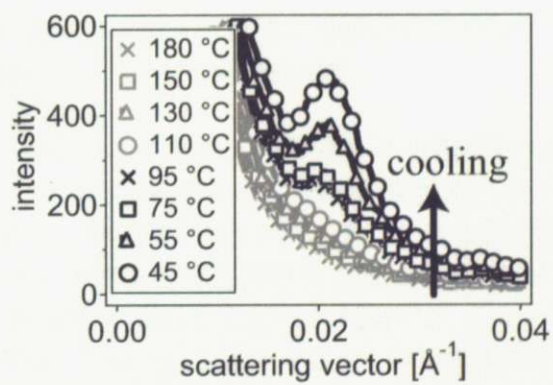


Fig. 8.14: 偏光照射によるシリンダー構造形成過程の時分割 GI-SAXS 測定における水平方向の散乱強度プロファイルの温度変化。

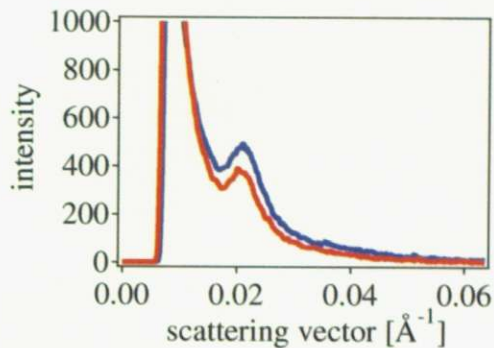


Fig. 8.15: 偏光照射後の試料の GI-SAXS 測定における水平方向の散乱強度プロファイル。青線が回転前の散乱強度で、赤線が 90° 回転後の散乱強度。

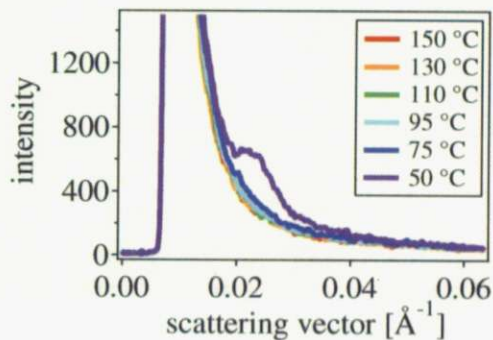


Fig. 8.16: 非偏光照射によるシリンダー構造形成過程の時分割 GI-SAXS 測定における水平方向の散乱強度プロファイルの温度変化。

で回折は消えていた。非偏光を照射しつつ冷却する過程を時分割 GI-SAXS 測定で観察すると、50 °C 付近から再び水平方向の回折が現れた、シリンダー構造が再構成される様子を観察できた。各温度の GI-SAXS 像における鏡面反射と同じ高さの水平方向の散乱強度プロファイルを並べてプロットすると、Fig. 8.16 のようになった。

また試料を 90° 回転させて測定した結果も同様に水平方向の散乱強度を求めて、回転させる前と比較すると Fig. 8.17 のようになり、回折強度はほぼ同じであることが分かった。ただし、このグラフでは 2 つの散乱強度は定数倍をかけた規格化により揃えている。これは、90° 回転させる前後で試料にあたっている入射 X 線の強度に差があると考えられるからである。

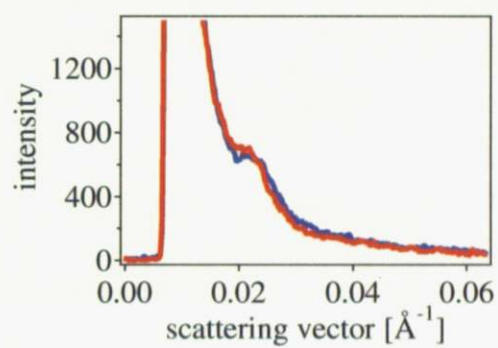


Fig. 8.17: 非偏光照射後の試料の GI-SAXS 測定における水平方向の散乱強度プロファイル。青線が回転前の散乱強度で、赤線が 90° 回転後の散乱強度。



## 第9章 考察

### 9.1 マイクロビーム SAXS-WAXS

#### 9.1.1 界面厚みの評価

まず BL-4A のマイクロビーム WAXS 実験で得られた 1 次元散乱強度プロファイルのピーク分離を行った。PP の散乱強度は非晶由来の幅広い散乱ピークと結晶由来の複数の回折ピークに分離した。測定開始地点での散乱強度をピーク分離した結果を Fig. 9.1 に示す。まず幅広い散乱ピークについてはベースラインの直線とガウス関数を足し合わせた以下の式で fitting を行った。パラメータは  $a$ ,  $b$ ,  $A$ ,  $q_0$ ,  $\sigma$  の 5 個である。

$$I_{\text{amorphous}}(q) = a + b \cdot q + \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (9.1)$$

また回折ピークは全てガウス関数で fitting した。パラメータはそれぞれの回折ピークで  $A$ ,  $q_0$ ,  $\sigma$  の 3 個ずつある。

$$I_{\text{diffraction}}(q) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (9.2)$$

PP の回折ピークは小角側から順に 110、040、130、111、131 & 041 である [32]。131 と 041 は格子面間隔がほぼ等しく区別がつかない。また 111 と 131 & 041 は散乱像ではまとめて 4 本目の回折リングとして見えていたが、1 次元の散乱強度プロファイルでは 2 つのピークに分離することができた。一方 EOR の散乱強度は非晶由来の幅広い散乱ピークのみであり、測定終了地点での散乱強度は (9.1) 式を用いて Fig. 9.2 のように fitting できた。

ここで PP と EOR の非晶由来の幅広い散乱ピークに着目すると、ピーク位置  $q_0$  が有意に異なっている。走査測定全ての散乱強度について同様のピーク分離を行い、非晶由来の散乱のピーク位置の変化をプロットすると Fig. 9.3 のようになり、界面近傍で滑らかにシフトしていることが分かった。これは PP と EOR の混合比率が界面近傍で連続的に変化しており、非晶由来の散乱も PP と EOR の散乱の足し合わせになるからだと考えられる。このピーク位置のシフトの様子から界面厚みを評価したい。

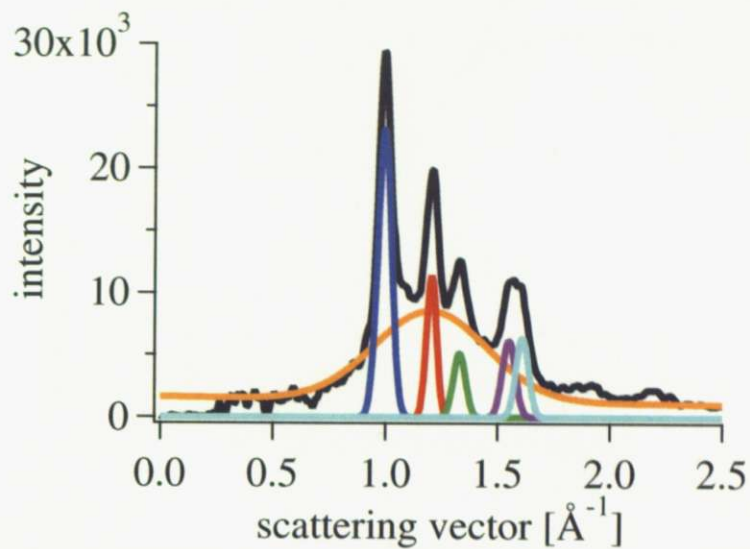


Fig. 9.1: BL-4A のマイクロビーム WAXS 実験において、PP の散乱強度をピーク分離した結果。黒が実験結果である。回折は青が 110、赤が 040、緑が 130、紫が 111、水色が 131 と 041 である。橙は非晶由来の幅広い散乱ピーク。

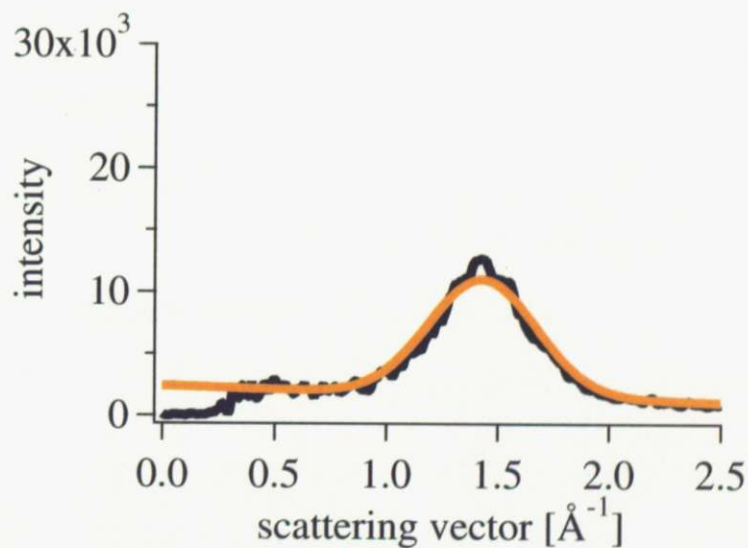


Fig. 9.2: BL-4A のマイクロビーム WAXS 実験において、EOR の散乱強度を fitting した結果。黒が実験結果で、橙は fitting した結果。

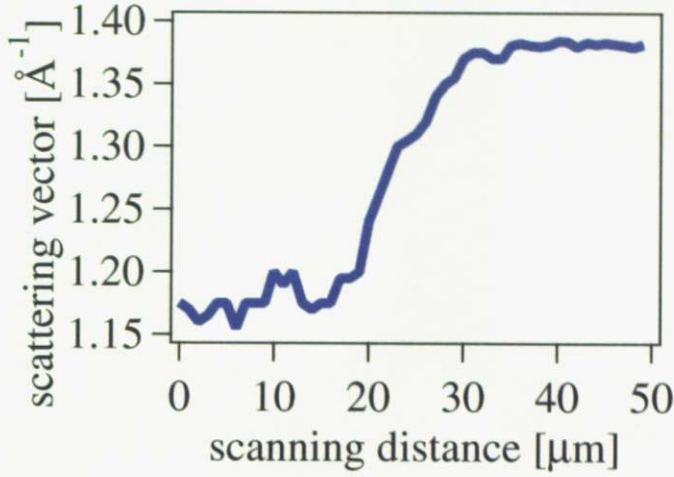


Fig. 9.3: PP/EOR 界面近傍における非晶由来の散乱のピーク位置の変化。

界面厚みを評価するには、マイクロビーム X 線のビームサイズを考慮する必要がある。走査測定は  $1 \mu\text{m}$  刻みで行ったがビームサイズは  $5 \mu\text{m}$  程度であるため、得られた散乱像はビームサイズのみだけ平均された構造情報となる。このとき観察されるピーク位置の変化は PP と EOR の混合比率の変化とビームプロファイルの畳み込みで与えられる。すなわちピーク位置の変化を  $0 \sim 1$  に規格化した関数を  $q(x)$ 、EOR の割合を  $0 \sim 1$  に規格化した関数を  $p(x)$ 、マイクロビーム X 線のビームプロファイルを中心が  $x = 0$  かつ積分強度が 1 になるように規格化した関数を  $i(x)$  とおけば以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} q(x) &= (i * p)(x) \\ &= \int i(x') p(x - x') dx'. \end{aligned} \quad (9.3)$$

ここで両辺をフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} Q(\omega) &= \iint i(x') p(x - x') dx' \cdot e^{-i\omega x} dx \\ &= \int i(x') \left[ \int p(x - x') e^{-i\omega(x - x')} dx \right] e^{-i\omega x'} dx' \\ &= \int i(x') P(\omega) e^{-i\omega x'} dx' \\ &= I(\omega) P(\omega). \end{aligned} \quad (9.4)$$

ただし大文字の関数は対応する小文字の関数のフーリエ変換を表し、 $I^*(\omega)$  は  $I(\omega)$  の複素共役である。 $q(x)$  と  $i(x)$  は既知なので  $P(\omega)$  が求まり、最後に逆フーリエ変



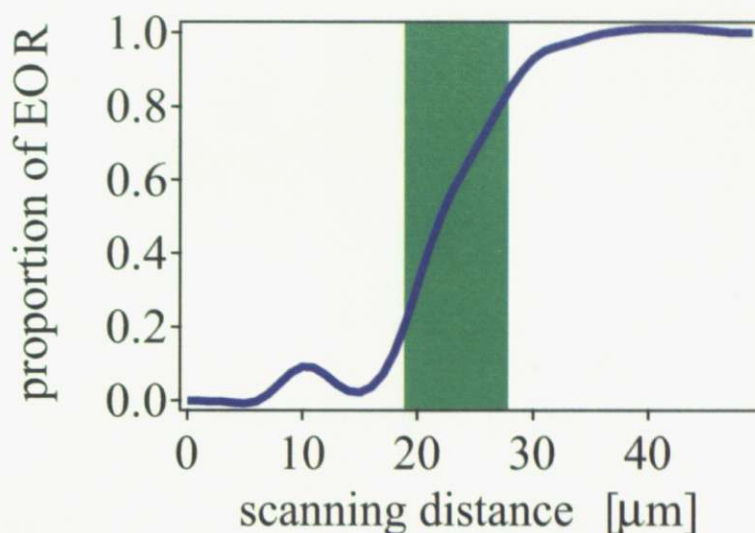


Fig. 9.4: PP/EOR 界面近傍における EOR の割合の変化。緑色の領域は界面層を表す。

換することで  $p(x)$  が得られる。この手順で EOR の割合  $p(x)$  を計算すると Fig.9.4 のようになった。この  $p(x)$  の微分をガウス関数で fitting して  $2\sigma$  で界面厚みを評価すると、PP と EOR が  $9\ \mu\text{m}$  程度の界面層を形成するという結果が得られた。

ただし試料の回転角  $\phi$  を振りながらマイクロビーム WAXS の走査測定を行う実験でも述べたとおり、PP/EOR 界面の試料には界面と平行な方向にも構造の不均一性が存在する。すなわちマイクロビーム X 線の走査範囲を界面と平行な方向に移動させることで、界面層の厚みの評価結果が変化する可能性がある。また構造情報がビームサイズのみで平均化される影響について、界面と垂直な方向（すなわち走査する方向）の平均化は畳み込み積分を解くことで考慮したが、界面と平行な方向の平均化は考慮していない。界面と平行な方向にも構造の不均一性が存在すれば、実際よりも界面厚みが大きく評価されている可能性がある。

### 9.1.2 PP の結晶構造の評価

次に PP の結晶由来の回折に着目した。EOR が PP の結晶部に染み込むならば界面近傍で PP の結晶構造が崩されると予想される。回折のパラメータとしてはピーク位置、半値幅、強度の 3 つがあるが、このうち回折の強度については PP と EOR の混合比率にも依存するので、界面近傍の結晶構造の変化を評価するのに用いるのは難しい。そこでまずは回折のピーク位置  $q_{hkl}$  の変化に着目する。 $q_{hkl}$  は格子面間

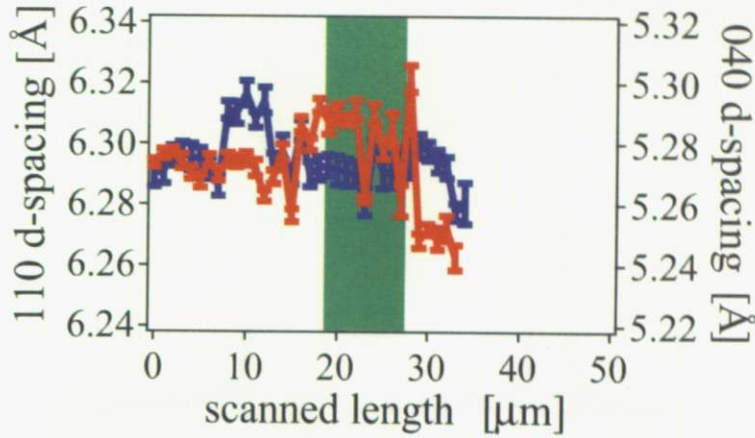


Fig. 9.5: 界面近傍での (110) と (040) の格子面間隔の変化。青が (110) の格子面間隔、赤が (040) の格子面間隔、そして緑色の領域は界面層を表す。

隔  $d_{hkl}$  と、

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q_{hkl}} \quad (9.5)$$

という関係式が成り立つ。界面近傍での (110) と (040) の格子面間隔の変化をプロットすると Fig. 9.5 のようになった。なお、エラーバーは回折をガウス関数で fitting した際の誤差を表している。Figure 9.4 から走査距離が  $21 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲に界面層が形成されていると考えられるが、この領域で格子面間隔に大きな変化は見られない。

次に回折の半値幅  $\sigma_q$  の変化に着目する。半値幅  $\sigma_q$  は結晶サイズに対応しているが、まずはそれを説明する。結晶からの散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は結晶構造因子  $F(\mathbf{q})$  の絶対値の 2 乗とラウエ関数  $|G(\mathbf{q})|^2$  の積で表される [6]。

$$I(\mathbf{q}) = I_0 |F(\mathbf{q})|^2 |G(\mathbf{q})|^2. \quad (9.6)$$

ここでラウエ関数は以下の式で表される。

$$|G(\mathbf{q})|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N_a}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_b}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_c}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}\right)}. \quad (9.7)$$

ただし  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  は結晶格子の基本ベクトルであり、 $N_a, N_b, N_c$  は各方向の単位格子の繰り返しの数を表す。ラウエ関数が回折の半値幅を決めているので、その特性を

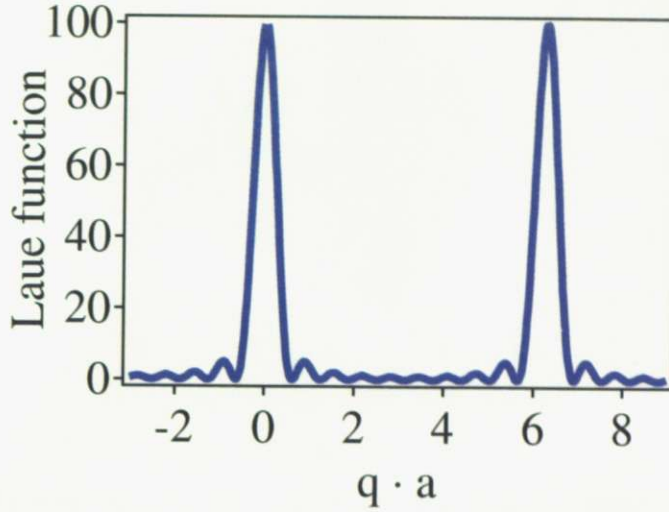


Fig. 9.6: 1次元のラウエ関数  $|g(\mathbf{q})|^2$  を横軸  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}$  に対してプロットしたグラフ。

1次元で見るために

$$|g(\mathbf{q})|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N_a}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}\right)} \quad (9.8)$$

を横軸  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}$  に対してプロットすると Fig. 9.6 のようになる。極大値が  $2\pi$  周期で現れており、そのピークの半値全幅は

$$2\sigma_{q \cdot a} \sim \frac{2\pi}{N_a} \quad (9.9)$$

で与えられる。結晶サイズ  $L_a$  が  $N_a$  と  $|\mathbf{a}|$  の積で表されれば、半値幅  $\sigma_q$  とは以下の関係が成り立つ。

$$L = N_a \cdot |\mathbf{a}| \sim \frac{\pi}{\sigma_q}. \quad (9.10)$$

界面近傍での 110 と 040 の結晶サイズの変化をプロットすると Fig. 9.7 のようになった。なお、エラーバーは回折をガウス関数で fitting した際の誤差を表している。界面層が形成されている走査距離  $21 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲で、結晶サイズにも大きな変化は見られない。

以上より  $\mu\text{m}$  オーダーの空間分解能では、界面近傍でも PP の結晶構造や結晶サイズは変化しないことがわかった。ここから EOR は PP の結晶部には染み込まず、非晶部にのみ染み込むことが推察される。



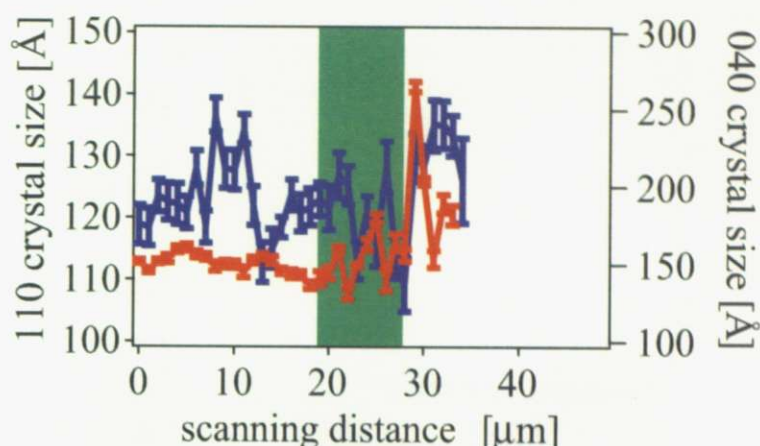


Fig. 9.7: 界面近傍での 110 と 040 の結晶サイズの変化。青が 110 の結晶サイズで赤が 040 の結晶サイズ、そして緑色の領域が界面層を表す。

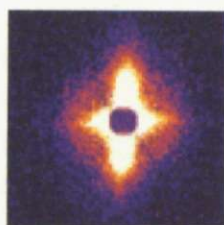


Fig. 9.8: マイクロビーム SAXS-WAXS 実験における PP/EOR 界面近傍の SAXS 像。測定開始位置から  $44 \mu\text{m}$  の位置。界面と垂直な方向（図の上下方向）に強いストリーク状の散乱が現れている。

### 9.1.3 二相構造の評価

BL45XU のマイクロビーム SAXS-WAXS 実験では、PP/EOR 界面近傍の SAXS で界面と垂直な方向に強いストリーク状の散乱が現れた (Fig. 9.8)。散乱像をストリーク方向に帯状に切り出して、1 次元散乱強度プロファイルを求めると Fig. 9.9 のようになった。

このようなストリーク状の散乱が現れる可能性の 1 つは、界面に空隙が形成されていた場合である。空隙の慣性半径を  $R_0$  とすると Guinier の法則より散乱強度  $I(q)$  は以下の式で書き表される。

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{R_0^2}{3} q^2\right). \quad (9.11)$$

ただし Guinier の法則は  $qR_0 \ll 1$  を満たす十分  $q$  の小さな小角領域においてのみ

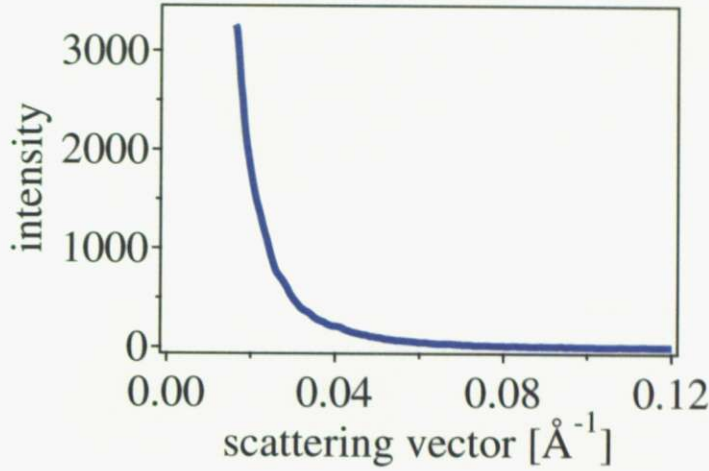


Fig. 9.9: PP/EOR 界面近傍の SAXS におけるストリークの散乱強度プロファイル。

成立する近似式であることに注意する。横軸  $q^2$  に対して  $\ln I(q)$  をプロットしてグラフが直線上にのれば傾きから慣性半径  $R_0$  を求めることができる。しかしプロットした結果は Fig. 9.10 のようになり、小角領域でも直線上にのらなかった。理由としては、空隙が大きすぎて今回測定した散乱角の範囲では Guinier の法則の成立条件  $qR_0 \ll 1$  を満たさなかったか、そもそもストリーク状の散乱の要因が空隙ではなかったか、のいずれかであると考えられる。

ストリーク状の散乱が現れる 2 番目の可能性が、PP と EOR がランダムに混合した二相構造を形成している場合である。二相構造の相関長を  $\xi$  とすると散乱強度  $I(q)$  は以下の式で書き表される。

$$I(q) = \frac{A\xi^3}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \quad (9.12)$$

ここで横軸  $q^2$  に対して  $\frac{1}{\sqrt{I(q)}}$  をプロットすると、

$$\frac{1}{\sqrt{I(q)}} = A^{-\frac{1}{2}} \xi^{\frac{1}{2}} \cdot q^2 + A^{-\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{3}{2}} \quad (9.13)$$

となるのでグラフが直線上にのれば傾きと切片から相関長  $\xi$  を求めることができる。プロットした結果は Fig. 9.11 のようになり、Debye-Bueche の式で上手く fitting できることが分かった。fitting した直線の傾きを  $a$ 、 $y$  切片を  $b$  とおくと、

$$a = A^{-\frac{1}{2}} \xi^{\frac{1}{2}}, \quad b = A^{-\frac{1}{2}} \xi^{-\frac{3}{2}} \quad \Rightarrow \quad \xi = \sqrt{\frac{a}{b}} \quad (9.14)$$

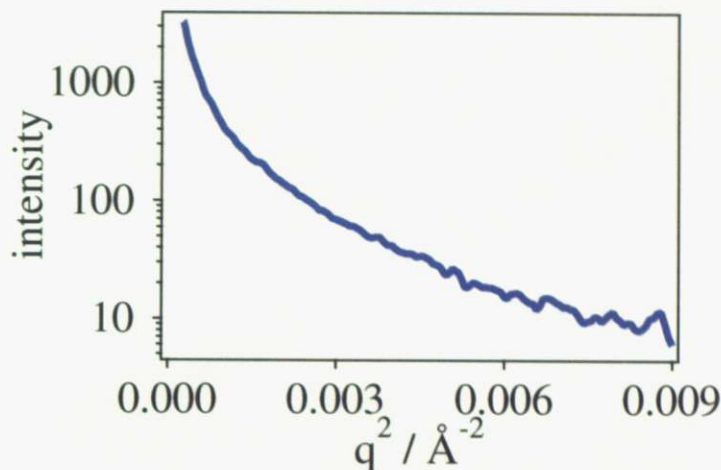


Fig. 9.10: PP/EOR 界面近傍で現れたストリークの散乱強度を Guinier プロットしたもの。横軸は散乱ベクトルの大きさの 2 乗、縦軸は散乱強度の対数をとった。

となるので、fitting の結果である  $a = 36.2 \pm 0.1$ ,  $b = 0.0111 \pm 0.0003$  を代入して、二相構造の相関長を  $\xi = 57.1 \text{ \AA}$  と求めることができた。

PP の結晶パッキング構造は Fig. 9.5 にあるように数  $\text{\AA}$  のオーダーである。一方 PP のラメラ長周期構造については SAXS の散乱強度をローレンツ補正した結果が Fig. 9.12 のようになり、ピーク位置が  $0.049 \text{ \AA}^{-1}$  (水平方向) と  $0.047 \text{ \AA}^{-1}$  (垂直方向) であることから、約  $130 \text{ \AA}$  の周期であることが分かる。ゆえに相関長が  $\xi = 57.1 \text{ \AA}$  であるということは、PP と EOR がラメラ長周期構造などの高次構造と同程度のオーダーで混合していることを意味する。

また PP と EOR がランダムに混合して二相構造を形成している領域の厚みを評価するため、界面近傍の散乱強度プロファイルの変化に着目した。測定開始位置からの距離が  $42 \sim 48 \text{ }\mu\text{m}$  の 7 枚の SAXS 像について界面と垂直な方向の散乱強度プロファイルを求めた。散乱強度をローレンツ補正して規格化したグラフを Fig. 9.13 に示す。 $42 \text{ }\mu\text{m}$  の位置では PP のラメラ長周期構造のピークが、 $48 \text{ }\mu\text{m}$  の位置では EOR の散乱ピークがそれぞれ観察され、その間の  $5 \text{ }\mu\text{m}$  は単調減少な散乱強度となった。横軸  $q^2$  に対して  $\frac{1}{\sqrt{I(q)}}$  をプロットすると Fig. 9.14 のようになり、 $42 \text{ }\mu\text{m}$  と  $48 \text{ }\mu\text{m}$  以外の散乱強度は Debye-Bueche の式で上手く fitting できることが分かった。fitting した直線の傾き  $a$  と  $y$  切片  $b$ 、そして二相構造の相関長  $\xi$  を Table 9.1 にまとめた。 $60 \text{ \AA}$  程度の相関長をもつ二相構造が  $5 \text{ }\mu\text{m}$  程度の領域で観察されることが分かった。マイクロビーム X 線の垂直方向のビームサイズが  $5 \text{ }\mu\text{m}$  であることを考慮すると、実際に二相構造が形成されている厚みは最大でも  $3 \text{ }\mu\text{m}$  程度であり、 $1 \text{ }\mu\text{m}$  以下の可能性もあると評価できた。



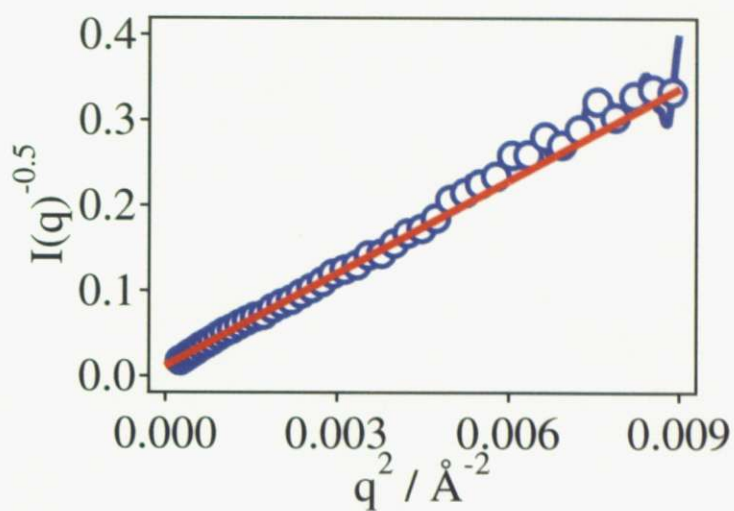


Fig. 9.11: PP/EOR 界面近傍で現れたストリークの散乱強度を Debye-Bueche プロットしたもの。横軸は散乱ベクトルの大きさの 2 乗、縦軸は散乱強度の平方根の逆数をとった。青マーカーが実験結果で、赤線が fitting した結果である。

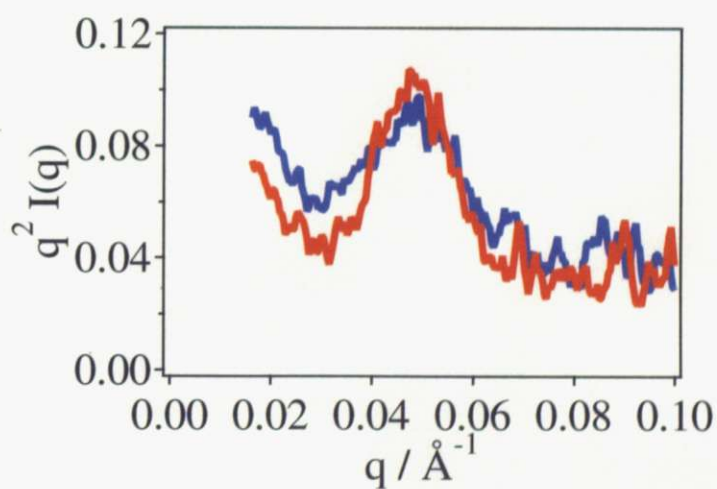


Fig. 9.12: ローレンツ補正した PP の SAXS の散乱強度プロファイル。青が水平方向、赤が垂直方向の散乱強度である。

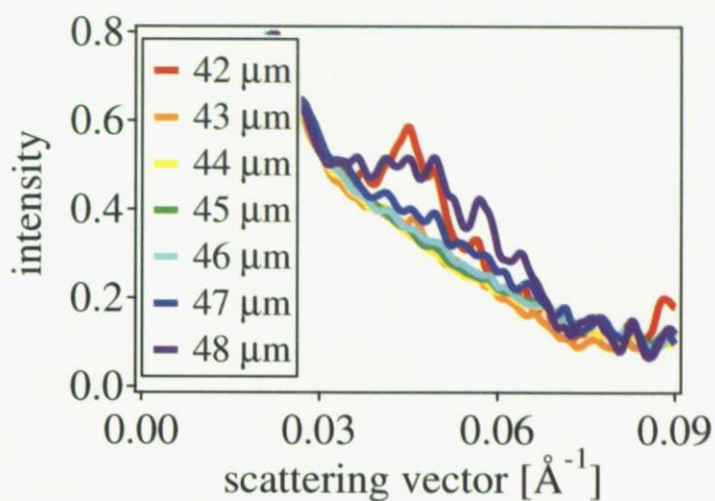


Fig. 9.13: 界面近傍の7枚のSAXS像について、界面と垂直な方向の散乱強度をローレンツ補正して規格化したグラフ。凡例は測定開始位置からの距離を表している。

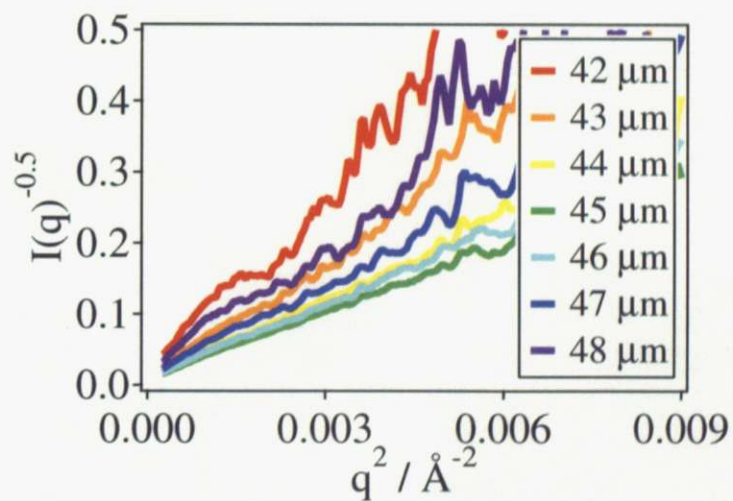


Fig. 9.14: 界面近傍の7枚のSAXS像について、界面と垂直な方向の散乱強度をDebye-Buecheプロットしたもの。凡例は測定開始位置からの距離を表している。

Table 9.1: 界面近傍の 7 枚の SAXS 像について、界面と垂直な方向の散乱強度を Debye-Bueche の式で fitting した時のパラメータと二相構造の相関長。

測定開始位置からの距離	直線の傾き $a$	直線の $y$ 切片 $b$	相関長 $\xi$
42 $\mu\text{m}$	$0.0134 \pm 0.0008$	$105 \pm 1$	$89 \pm 3 \text{ \AA}$
43 $\mu\text{m}$	$0.0156 \pm 0.0008$	$50.0 \pm 0.4$	$57 \pm 2 \text{ \AA}$
44 $\mu\text{m}$	$0.0111 \pm 0.0003$	$36.2 \pm 0.1$	$57.1 \pm 0.9 \text{ \AA}$
45 $\mu\text{m}$	$0.0101 \pm 0.0002$	$30.98 \pm 0.08$	$55.4 \pm 0.6 \text{ \AA}$
46 $\mu\text{m}$	$0.0112 \pm 0.0003$	$34.1 \pm 0.1$	$55.2 \pm 0.8 \text{ \AA}$
47 $\mu\text{m}$	$0.0157 \pm 0.0007$	$41.5 \pm 0.3$	$51 \pm 1 \text{ \AA}$
48 $\mu\text{m}$	$0.0120 \pm 0.0005$	$81.2 \pm 0.7$	$82 \pm 2 \text{ \AA}$

次に EOR が PP に染み込むモデルをイメージするため、界面近傍で PP のラメラがどの方向を向いているかを WAXS から判断した。PP では、球晶の動径方向に先に成長する親ラメラと直交する方向に後から成長する娘ラメラがクロスハッチ構造を形成することが知られている [33, 34]。ラメラの向きと散乱パターンの対応は Nozue らの研究 [12] により明らかにされている (Fig. 9.15)。PP/EOR 界面近傍の WAXS を Fig. 9.16 に示したが、110 が界面と垂直な方向で、040 が界面と平行な方向で、130 が界面に対して  $45^\circ$  の方向にそれぞれ現れている。

この散乱像を Fig. 9.15 と照らし合わせると、上段左のパターンに一致していることが分かる。すなわち  $c$  軸が入射 X 線と平行で界面に対して垂直なラメラは確実に存在する。また  $b$  軸と入射 X 線が平行で界面に対して垂直なラメラ (Fig. 9.15 の下段右) や  $a$  軸と入射 X 線が平行で界面に対して平行なラメラ (Fig. 9.15 の中段右) も回折パターンが上段左のパターンと重なっているため、存在する可能性はある。逆に残りの 3 種類のラメラ (Fig. 9.15 の上段右、中段左、下段左) はほとんど存在しない。

SPring-8 の BL45XU で WAXS 検出器として用いた FOT+CCD は露光時間の制限から S/N 比が悪いため、PF の BL-4A で行ったマイクロビーム WAXS 実験の走査測定についても回折パターンから界面近傍でのラメラの向きを調べた。110 と 040 の回折について方位角展開を行うと、それぞれ Fig. 9.17 と Fig. 9.18 のようになった。ただし 110 の回折については  $q = 0.94 \sim 1.07 \text{ \AA}^{-1}$ 、040 の回折については  $q = 1.13 \sim 1.30 \text{ \AA}^{-1}$  についてそれぞれ方位角展開しており、方位角の  $0^\circ$  は界面と平行な方向にとった。PP の領域から界面近傍まで一貫して 110 が界面と垂直な方向、040 が界面と平行な方向に強く現れており、界面に対して垂直なラメラが存在することを確認できた。さらに PP の回折が消える直前の僅かな領域では回折が等方的であり、ラメラが無配向になることが分かった。BL45XU のマイクロビーム



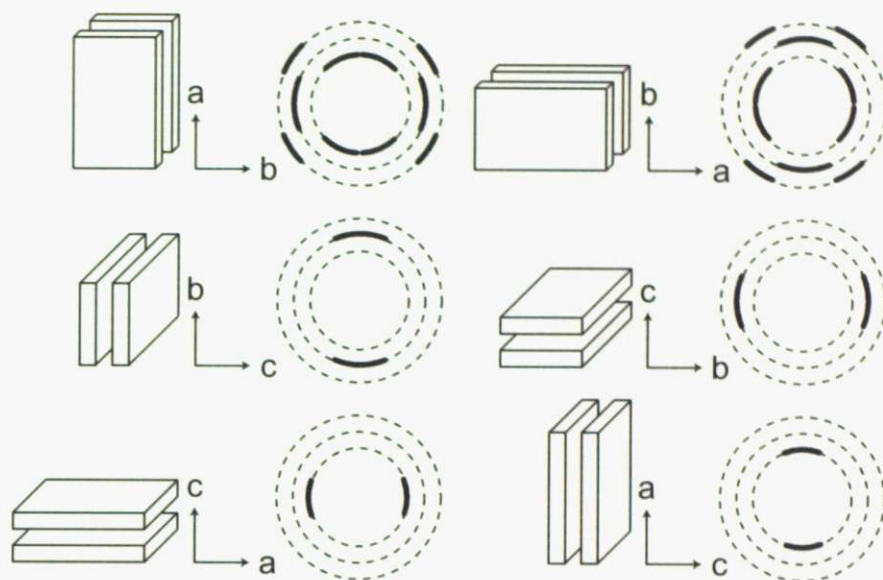


Fig. 9.15: PP におけるラメラの向きと回折パターンに対応関係。

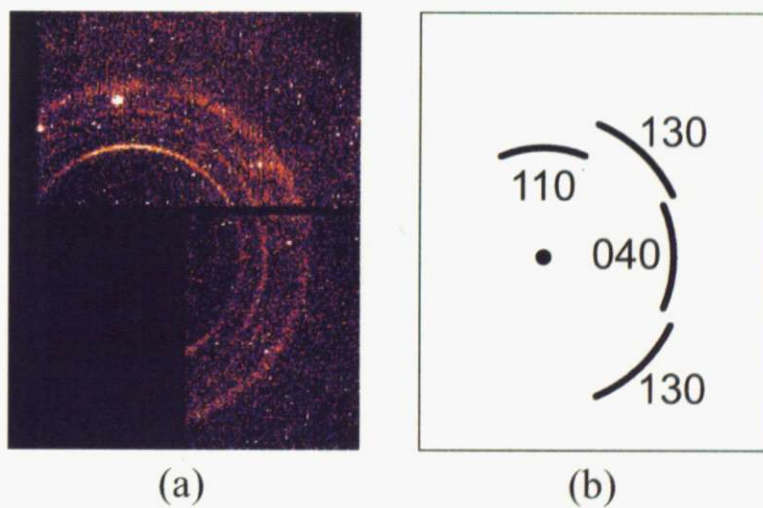


Fig. 9.16: PP/EOR 界面近傍（測定開始位置から  $44\ \mu\text{m}$ ）の WAXS。(a) は実際に測定した WAXS 像で、(b) は回折パターンを分かりやすく描いた模式図である。

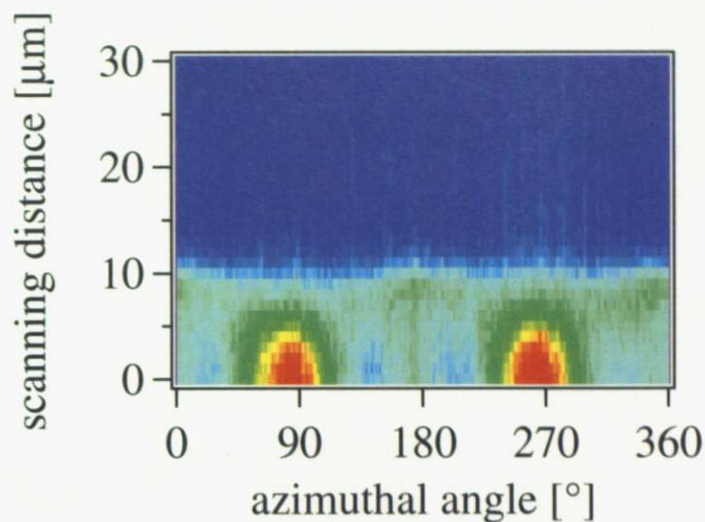


Fig. 9.17: PF の BL-4A で行ったマイクロビーム WAXS 実験の走査測定について、PP の 110 の回折を方位角展開した結果のイメージプロット。方位角の 0° は界面と平行な方向にとった。

SAXS-WAXS 実験では、SAXS にストリーク状の散乱が現れる二相構造の領域でラメラの配向が残っていたので、ラメラが無配向になる領域は二相構造の領域よりも EOR 側であると考えられる。2つの領域の位置関係については、今後 BL45XU で WAXS 検出器の S/N 比を改善して同時測定を行うことで、より詳細に検討できると期待される。

仮に界面に対して垂直なラメラが主だとすると、界面層のモデルの一例として Fig. 9.19 のような構造が考えられる。板状の PP 結晶部は界面に垂直な方向に配向して一定の間隔で並んでいるが、熱融着すると EOR が板と板の隙間から PP 非晶部に入り込んでくる。界面から比較的遠い a の領域では、EOR が PP の非晶部に存在するがその量はわずかであり、PP の構造には影響を及ぼさない程度である。界面に近い b の領域では EOR の割合が増えて、EOR と PP 非晶部がランダムに混合した二相構造を形成する。また PP 結晶部も EOR が入り込んだ影響を受けて板同士の間隔が乱れるが、界面に垂直な方向への配向は保たれている。c の領域では EOR の割合がさらに増えるため、PP 結晶部の間隔だけでなく配向も乱れて無配向となる。最後に d の領域では EOR が大部分を占め、PP の非晶部が EOR 中にわずかに存在する。このような a ~ d の領域があわせて 9  $\mu\text{m}$  程度の界面層として観察される。

ただし、ここで述べた界面層のモデルはあくまでも一例である。今後、散乱像の S/N 比を改善してラメラの方向などを詳細に把握することで、界面層のより詳細なモデルを確立できると期待される。

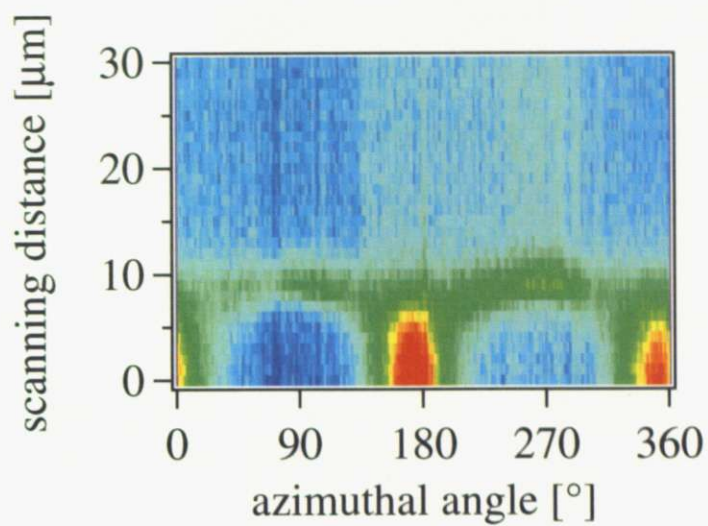


Fig. 9.18: PF の BL-4A で行ったマイクロビーム WAXS 実験の走査測定について、PP の 040 の回折を方位角展開した結果のイメージプロット。方位角の  $0^\circ$  は界面と平行な方向にとった。

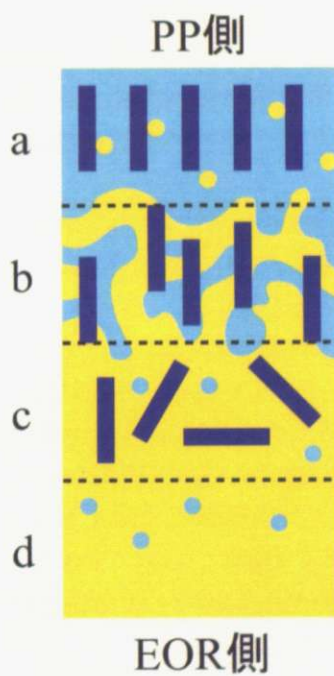


Fig. 9.19: 界面層のモデルの一例。濃い青色が PP の結晶部、水色が PP の非晶部、黄色が EOR を表す。



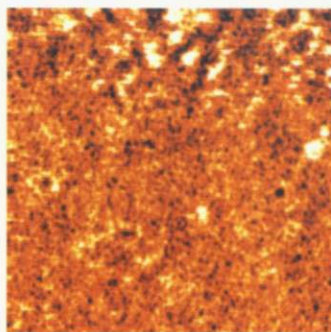


Fig. 9.20: 偏光照射した試料で面外配向していた部分の AFM 像。黒いシリンダー構造がドット状になっているのが観察された。

## 9.2 時分割 GI-SAXS

### 9.2.1 偏光照射

まず偏光を照射しながら冷却した時分割 GI-SAXS 測定では  $95^{\circ}\text{C}$  付近から水平方向に回折が現れたが、この回折は  $294\text{ \AA}$  の位置にあった。Morikawa らの研究 [5] では AFM による観察でシリンダー間の平均距離が  $32\text{ nm}$  であると述べており、GI-SAXS の測定結果の妥当性が確認できた。また回折が現れ始めた  $95^{\circ}\text{C}$  という温度はポリスチレンのガラス転移温度を下回った直後であり、ゴム状態では揺らいでいたポリスチレンのシリンダー構造がガラス状態になることで規則正しく配列して固定化されたと解釈できる。

次に配向し終わった試料を  $90^{\circ}$  回転させて GI-SAXS 測定を行う実験では、 $90^{\circ}$  回転させた後の方が回折強度が弱くなった。シリンダー構造が理想的に偏光面と垂直な方向に揃って面内配向していれば、回転後は水平方向の回折は完全に消滅するはずである。なお、回転後に垂直方向に回折が現れるはずであるがビームストップに隠れて観察できない。回折強度が弱くなるだけで完全には消滅しなかった理由は 2 通り考えられ、1 つ目は偏光面と垂直な方向以外に面内配向している部分があった場合で、2 つ目は面外配向している部分があった場合である。この問題については関研究室にて測定した試料を後日 AFM で観察していただき、部分的にシリンダー構造が面外配向していることが確認できた (Fig. 9.20)。逆にシリンダー構造が面内配向している領域は面内での配向方向が偏光面と垂直な向きに比較的揃っていることも確認された (Fig. 9.21)。

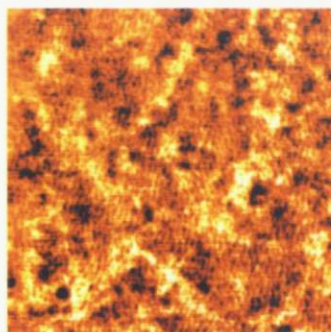


Fig. 9.21: 偏光照射した試料で面内配向していた部分の AFM 像。黒いシリンダー構造が縦方向のストライプ状になっているのが観察された。照射した光の偏光面は横方向。

### 9.2.2 非偏光照射

次に非偏光を照射しながら冷却した時分割 GI-SAXS 測定では  $50^{\circ}\text{C}$  付近でようやく水平方向に回折が現れた。この回折は  $276\text{ \AA}$  の位置にあり、やはりシリンダー間の平均距離であると考えられる。また回折が現れ始めた温度が  $50^{\circ}\text{C}$  と低くなった理由としては、照射強度の違いによる  $A_z$  の等方相-液晶相転移温度の低下が考えられる。非偏光の照射強度は  $5\text{ mW/cm}^2$  と偏光照射時の約 5 倍であり、さらに非偏光は面内のあらゆる方向を向いた  $A_z$  が吸収できるため照射の効率が良い。偏光、非偏光ともに熱により定常状態がトランス体の増える方向に動くが、光照射の影響が大きい非偏光照射では相対的に熱の影響が小さくなり、定常状態におけるシス体の割合が増えると考えられる。 $A_z$  のシス体はアモルファスであり、トランス体になることで配向性をもち液晶となる。このため定常状態でシス体の割合が多い非偏光照射は、偏光照射と比べて  $A_z$  が液晶に相転移する温度が低下し、ひいては PS のシリンダー構造が形成されはじめる温度の低下に繋がったと考えられる。このように配向方向によってシリンダー構造の形成温度に差があることは、時分割 GI-SAXS で初めて得られた知見である。今後より細かい温度刻みで測定して温度差を精確に評価する必要がある。また照射する光の波長を変えることで定常状態におけるトランス体とシス体の割合を変化させることができるので、その比率が  $A_z$  の等方相-液晶相転移温度に及ぼす影響をより詳細に把握できると期待される。

次に配向し終わった試料を  $90^{\circ}$  回転させて GI-SAXS 測定を行う実験では、 $90^{\circ}$  回転させる前後で回折強度はほぼ等しかった。散乱強度プロファイルを定数倍により規格化してはいるが、回折ピークの強度だけでなくプロファイル全体の散乱強度が一様に低い場合 (Fig. 9.22) には入射 X 線強度の差と考えるのが妥当である。GI-SAXS では試料を極浅い角度で傾けるため、垂直方向のビームサイズのうち実際に試料に照射されている部分は少ない。たとえば基板の 1 辺を  $10\text{ mm}$ 、視射角を  $0.15^{\circ}$  とす



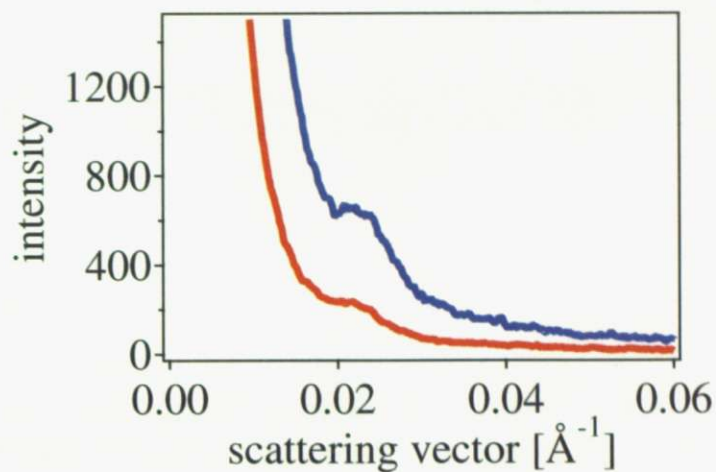


Fig. 9.22: 非偏光照射における規格化する前の回転前後の散乱強度の比較。青が回転前の散乱強度で、赤が 90° 回転させた後の散乱強度。

れば、

$$10 \times \sin 0.15^\circ = 0.026 \text{ mm} \quad (9.15)$$

しか照射されていない。それゆえ僅かに試料の高さがずれただけでも、ビームプロファイルの不均一性から入射 X 線強度が変化する可能性は十分に考えられる。この試料についても関研究室で後日 AFM による観察をしていただき、シリンダー構造が面外配向していることが確認できた (Fig. 9.23)。

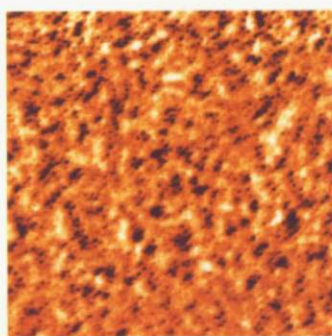


Fig. 9.23: 非偏光を照射した試料の AFM 像。黒いシリンダー構造がドット状になっており、面外配向している様子が観察された。



## 第10章 総括と今後の課題

### 10.1 総括

本研究はマイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS という放射光 X 線を活かした 2 種類の先端的な X 線散乱法を開発し、従来の X 線散乱法では測定が難しい高分子界面や薄膜の構造解析に適用することを目的とした。マイクロビーム SAXS-WAXS については Photon Factory の BL-4A と SPring-8 の BL45XU で PP/EOR 界面を測定し、界面近傍における局所的なナノ構造の空間分布を観察した。また時分割 GI-SAXS については、まず温度調節機能付き GI-SAXS ステージを自作して、その性能を評価した。次に Photon Factory の BL-15A で自作したステージを用いて光応答性高分子 p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) の薄膜を測定し、偏光照射によるシリンダー構造の形成過程を観察した。その結果、以下のことが明らかになった。

- BL-4A のマイクロビーム WAXS 実験において、非晶由来の散乱のピーク位置が界面近傍で滑らかにシフトしており、シフトの様子から PP/EOR 界面の厚みを 9  $\mu\text{m}$  程度と評価できた。
- 同実験において、 $\mu\text{m}$  オーダーの空間分解能では界面近傍でも PP の格子面間隔と結晶サイズが変化しておらず、EOR が染み込んでも PP の結晶構造は崩されないことが分かった。EOR が PP の結晶部には染み込まず、非晶部にのみ染み込むことが推察される。
- BL45XU のマイクロビーム SAXS-WAXS 実験において、界面近傍の SAXS のストリーク状の散乱が相関長 60  $\text{\AA}$  程度の二相構造を反映しており、PP と EOR がラメラ長周期構造と同程度のオーダーでランダムに混合することが明らかになった。ただし界面厚みが 9  $\mu\text{m}$  なのに対して、二相構造を形成している領域の厚みはサブミクロンから最大でも 3  $\mu\text{m}$  程度である。さらに同時測定した WAXS から、二相構造を形成している領域で界面に対して垂直なラメラが存在することが分かった。また二相構造の領域より EOR 側に、ラメラが無配向で存在する領域があることが明らかになった。
- 以上の結果から PP と EOR が熱融着により形成する界面層の構造モデルの一例を提案することができた。界面に垂直な PP のラメラ間の隙間から PP の非

晶部に入り込んだ EOR が PP の非晶部と二相構造を形成し、PP のラメラの周期や配向などの規則性が乱されたと考えられる。

- 自作した温度調節機能付き GI-SAXS ステージについて、温度揺らぎは  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  以内であり温度安定性は十分だが、加熱時に試料ステージの熱膨張で試料高さが  $50\ \mu\text{m}$  程度ずれる。
- BL-15A の時分割 GI-SAXS 実験において偏光照射によりシリンダー構造が形成される過程を観察し、偏光面とシリンダー構造の配向方向の対応関係を確認できた。非偏光照射時はシリンダー構造が面外配向し、偏光照射時は部分的に面外配向している領域もあったがシリンダー構造が偏光面と垂直な方向に面内配向することが確認できた。シリンダー間の距離はいずれの場合も  $300\ \text{\AA}$  程度であった。
- 同実験において、シリンダー構造が形成され始める温度が偏光照射時には  $95^{\circ}\text{C}$  程度であるのに対して、非偏光照射時には  $50^{\circ}\text{C}$  程度と低いことが明らかになった。これは光の照射強度の違いによる Az の等方相-液晶相転移温度の低下で説明することができた。非偏光照射時の方が光の照射強度が大きいため、Az の光異性化の定常状態におけるシス体の割合が多くなる。Az のシス体はアモルファスなのでシス体の多い非偏光照射時には液晶への相転移が遅くなり、ひいては PS のシリンダー構造が形成されはじめる温度の低下に繋がったと考えられる。

## 10.2 今後の課題

PP/EOR 界面の測定に関する課題から述べる。まず BL-4A では期待通りの結果が得られたので、今後は PP/EBR 界面も同様に測定して界面厚みの評価で PP/EOR 界面と有意な差が出るかを確認したい。次に BL45XU についてはストリーク状の散乱が意味する構造をさらに検討して、EOR が PP に染み込むモデルを確立することが課題である。そのためには界面近傍の PP についてラメラの向きを詳しく把握する必要がある。1 回の読み出しあたりの最大露光時間に制限のない CCD を WAXS の検出器に用いれば散乱像の S/N 比が改善されるので、各方向を向いたラメラの存在比率など、さらなる情報が得られると期待される。

自作した GI-SAXS ステージについては熱膨張による試料高さの変化を抑えることが課題である。解決策としては真鍮の柱など熱膨張量の大きい部品を、ステンレスなど他の熱膨張率の小さい素材に換えることが最も簡単である。他には熱膨張しても試料高さへの影響が少ない構造にするという方法がある。現在の GI-SAXS ステージではヒーターや真鍮の柱などほぼ全ての部品がスイベルステージの上に乗っており、試料高さはそれらの部品の熱膨張を足し合わせた分変化してしまう。かわ

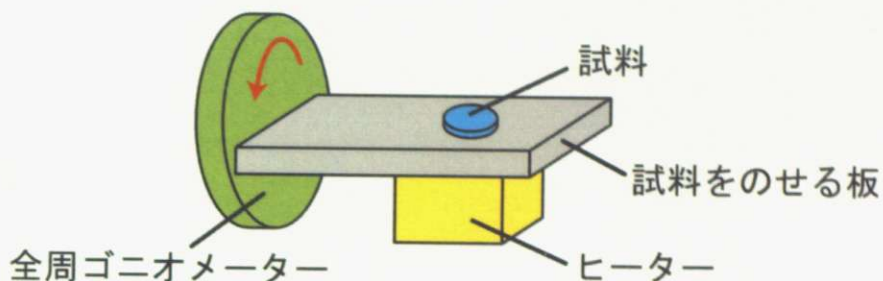


Fig. 10.1: 熱膨張の影響が少ない新 GI-SAXS ステージの案。

りに垂直に立てた全周ゴニオメーターを視射角調整用に用意し、その回転中心に試料をのせる板を直接取り付けて、ヒーターは試料をのせる板の下にぶら下げた構造を考える (Fig. 10.1)。この構造ならばヒーターは下向きに熱膨張して試料高さに影響しないし、試料をのせる板の熱膨張も水平方向が主で、高さ方向の膨張は極めて小さいと考えられる。この構造の難点は試料をのせる板がヒーターの荷重でたわみ易いことであるが、検討する価値は十分ある。

p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) 薄膜の時分割 GI-SAXS 測定については、偏光照射した試料が完全には面内配向しなかった点を改善するのが課題である。そのためには GI-SAXS の測定系に合わせて照射光の光量、膜厚、温度履歴などの条件を最適化する必要がある。例えば GI-SAXS ステージには天井に穴の空いた蓋があり、光は蓋の上からその穴を通して薄膜試料に照射されていた。光源の出力が同じでも、蓋の有無によって試料に照射される実効的な光量は変わると考えられる。また AFM で観察できるのは薄膜の最表面の構造であるのに対して、GI-SAXS では薄膜全体の構造情報が散乱像に反映される。偏光を照射した時にどの程度の深さまでシリンダー構造が揃うか次第で、GI-SAXS 測定に最適な膜厚は変わることになる。

また偏光照射と非偏光照射のシリンダー構造形成温度の差については、より細かい温度刻みで GI-SAXS を測定することで温度差をより精確に求める必要がある。また照射する光の波長を変えることで Az の光異性化の定常状態におけるトランス体とシス体の割合を変化させ、その比率が等方相-液晶相転移温度に及ぼす影響を詳細に把握したい。さらに昇温時に PS のシリンダー構造が崩れる過程も観察し、偏光照射と非偏光照射で構造の変化に温度差があるかを調べたい。

これらの改善に取り組み PP/EOR 界面と p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) 薄膜について十分な構造解析ができるようになったら、マイクロビーム SAXS-WAXS や時分割 GI-SAXS で有益な構造情報が得られる新たな測定対象を開拓し、これらの手法の適用範囲を広げていきたいと考えている。



## 謝辞

本論文の研究を進め、まとめるにあたり多くの方々にお世話いただきました。ここに深く感謝の意を表したいと思います。

雨宮慶幸教授には研究科長として大変お忙しい中、研究の方針についてご指導をいただき、また研究が行き詰った時には的確な助言をいただきました。

桜井孝至博士、瀬野修一郎博士、山口登博士、野末佳伸博士をはじめ住友化学(株)の皆様にはPP/EOR界面の試料を提供していただき、また試料に関する情報や実験結果の解釈の仕方について沢山ご指導をいただきました。

関隆広教授、永野修作助教をはじめ名古屋大学大学院工学科物質制御工学専攻の関研究室の皆様には $p(S_{76}-Az_{140})$ 薄膜の試料を提供していただき、時分割GI-SAXS実験を手伝っていただきました。

高エネルギー加速器研究機構の飯田厚夫教授にはPhoton FactoryのBL-4Aでの実験をサポートしていただきました。

(独)理化学研究所の伊藤和輝博士にはSPring-8のBL45XUでの実験をサポートしていただきました。

京都大学の奥田浩司准教授にはGI-SAXSステージを貸していただき、またGI-SAXSステージの設計に関わる沢山の助言をいただきました。

篠原佑也助教には研究の方針から測定方法、実験結果の解析に至るまで全面的にご指導をいただきました。

上工地義徳前助手には研究室での生活全般についてご指導をいただきました。

卒業生の小川恭央氏、高見沢忠氏にはマイクロビームX線実験の手法や高分子についてご指導をいただきました。

修士2年の前島健人君には多くの実験を手伝っていただき、また同学年として暖かい言葉で励ましていただきました。

卒業生の小嶋秀徳君にはGI-SAXSステージなどの実験装置の製作で協力していただきました。

修士1年の橋本佳也君には実験を手伝っていただき、また実験装置の製作にも協力していただきました。

学部4年の太田康公君、菊月達也君、高田昌和君には実験を手伝っていただき、また研究室での生活においてお世話になりました。特に菊月達也君にはマイクロビームX線実験に関して沢山の助言をいただきました。

秘書の川尻幸代さんには事務面で全面的にサポートしていただき、また暖かい言葉で励ましていただきました。

本論文を書くことができたのも上記の皆様と、家族や友人その他多くの方々のおかげです。ここに深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] T. Ogawa *et al.*, *Journal of The Physical Society of Japan*, **59**, 3642-3649 (1990).
- [2] L. Zhu *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 5957-5967 (2000).
- [3] D. Hajduk *et al.*, *Macromolecules*, **27**, 490-501 (1994).
- [4] R. Thomann *et al.*, *Macromolecules*, **29**, 8425-8434 (1996).
- [5] Y. Morikawa *et al.*, *Chemistry of Materials*, **19**, 1540-1542 (2007).
- [6] 菊田惺志, 「X線回折・散乱技術(上)」, 東京大学出版会 (1992).
- [7] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-ray*, Wiley (1955).
- [8] P. Debye and A. Bueche, *Journal of Applied Physics*, **20**, 518-525 (1949).
- [9] P. Kirkpatrick and A. Baez, *Journal of the Optical Society of America*, **38**, 766-774 (1948).
- [10] A. Keller, *Journal of Polymer Science*, **17**, 351-364 (1955).
- [11] Y. Nozue *et al.*, *Polymer*, **45**, 8299-8302 (2004).
- [12] Y. Nozue *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 2036-2045 (2007).
- [13] J. Levine *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, **22**, 528-532 (1989).
- [14] B. Lee *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 3395-3405 (2005).
- [15] Y. Amemiya *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, **66**, 2290-2294 (1995).
- [16] 大柳宏之, 「シンクロトロン放射光の基礎」, 付録, 丸善 (1995).
- [17] S. Gruner, M. Tate and E. Eikenberry, *Review of Scientific Instruments*, **73**, 2815-2842 (2002).
- [18] K. Ito *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 8684-8691 (2005).



- [19] K. Ito *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **582**, 673-682 (2007).
- [20] K. Ito *et al.*, *ITE Technical Report*, **24**, 35-40 (2000).
- [21] 「岩波 理化学辞典 第5版 CD-ROM 版」 (1999).
- [22] G.R.Strobl, 「高分子の物理」, pp.128-131, Springer (1997).
- [23] C. Park *et al.*, *Polymer*, **44**, 6725-6760 (2003).
- [24] T. Albrecht *et al.*, *Science*, **290**, 2126-2129 (2000).
- [25] S. Kim *et al.*, *Nature*, **424**, 411-414 (2003).
- [26] H. Yu *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 11010-11011 (2006).
- [27] Y. Morikawa *et al.*, *Advanced Materials*, **18**, 883-886 (2006).
- [28] A. Iida and T. Noma, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **82**, 129-138 (1993).
- [29] T. Fujisawa *et al.*, *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 797-800 (2000).
- [30] 「理科年表 国立天文台編 平成12年」, pp.475-476, 丸善 (1999).
- [31] Y. Amemiya *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods*, **208**, 471-477 (1983).
- [32] A. Weidinger *et al.*, *Macromolekulare Chemie*, **50**, 98-115 (1961).
- [33] F. Padden and H. Keith, *Journal of Applied Physics*, **37**, 4013-4020 (1966).
- [34] F. Padden and H. Keith, *Journal of Applied Physics*, **44**, 1217-1223 (1973).