

## 高分子界面の構造解析における X 線散乱法の応用

物質系専攻 66113 神原 一暁

指導教員: 雨宮 慶幸(教授)

キーワード: 小角 X 線散乱、マイクロビーム X 線、GI-SAXS、高分子、界面、薄膜

### 【研究背景と目的】

高分子の界面や薄膜はいずれもバルクと異なり空間領域が限られているのが特徴であり、電子デバイスをはじめ多くの産業分野で重要な役割を果たしている。構造解析を通してこれらの特性をより深く理解することは極めて意義深い。

高分子の構造解析の手法の1つに X 線散乱法がある。X 線を物質に入射すると物質中の電子により散乱されるが、この散乱 X 線を観察して物質の構造情報を得るのが X 線散乱法である。特に散乱角の小さい領域の散乱像を観察する小角 X 線散乱法はナノからサブミクロンの構造情報が得られるため、数 Å の結晶構造から数十 nm のラメラ構造やシリンダー構造まで階層的な構造をもつ高分子の構造解析に用いられてきた。しかし従来の X 線散乱法(透過法)で高分子の界面や薄膜を測定すると基板など測定対象以外の散乱が加わり、界面や薄膜そのものの構造を精度良く引き出すことができない。そこで高分子の界面や薄膜に適した新たな測定手法の開発が必要となる。

ビームを利用する研究では線源の技術革新が飛躍的な発展をもたらすことが多い。X 線の場合は 1980 年代からのシンクロトロン放射光の出現により高輝度化が一気に加速し、小角 X 線散乱法を応用した先端的な測定が可能になった。そこで本研究では高輝度な放射光 X 線を活かして、高分子の界面や薄膜の測定に適した2種類の応用的な X 線散乱法を開発した。

1つ目はマイクロビーム小角・広角 X 線散乱同時測定法(マイクロビーム SAXS-WAXS)である。 $\mu\text{m}$  オーダーに絞った X 線で高分子界面の近傍を走査することで、局所的ナノ構造の空間分布を観察できるのがこの手法の特徴である。測定対象にはポリプロピレン(PP)とエチレン-オクテンゴム(EOR)の熱融着フィルムを選んだ。PP と EOR の系は非相溶であるにもかかわらず、熱融着すると EOR が PP 中に $\mu\text{m}$  オーダーで染み込むことが赤外分光法で明らかにされている。すなわち $\mu\text{m}$  オーダーの界面層を形成することが期待されるため、マイクロビーム X 線で観察する系として適している。マイクロビーム SAXS-WAXS による PP/EOR 界面の研究は住友化学(株)との共同研究である。

2つ目が時分割斜入射小角 X 線散乱法(時分割 GI-SAXS)である。GI-SAXS は試料に対して極

浅い角度で X 線を入射することで、基板上的の薄膜からも強い散乱を得られるのが特徴である。散乱が強いゆえの短い露光時間を活かして時分割測定を行うことで、高分子薄膜がナノ構造を形成する過程を観察できる。測定対象には光配向ポリマー p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) を選んだ。これはポリスチレンとアゾ基を含む液晶性ポリマーのブロックコポリマーで、波長 436 nm の偏光を照射しつつ冷却するとシリンダー構造を形成することが紫外可視吸収スペクトルや AFM により知られている<sup>1</sup>。照射光の偏光面とシリンダー構造の配向方向の関係は解明されているが、シリンダー構造の形成過程は未観察である。そこで時分割 GI-SAXS による観察を試みた。時分割 GI-SAXS による光配向ポリマーの研究は名大工の関研究室との共同研究である。

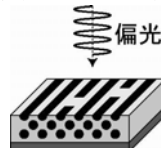


Fig. 1: 光配向ポリマー p(S<sub>76</sub>-Az<sub>140</sub>) が偏光照射によりシリンダー構造を形成する様子の模式図。

### 【マイクロビーム SAXS-WAXS】

#### マイクロビーム WAXS

まず Photon Factory の BL-4A でマイクロビーム WAXS 実験を行った。このビームラインでは小角分解能が足りないため SAXS は測定しなかった。Kirkpatrick-Baez ミラーで X 線を  $4\ \mu\text{m}$  (H)  $\times$   $5\ \mu\text{m}$  (V) に集光して、焦点位置に試料を設置した。試料には PP と EOR の熱融着フィルムの断面をマイクロトームで切削したものを用いた。検出器はカメラ長 160 mm の位置に X 線イメージインテンシファイアを組み合わせた CCD (II+CCD) を設置した。マイクロビーム X 線で界面近傍を  $1\ \mu\text{m}$  刻みで走査して、WAXS の変化を観察した。

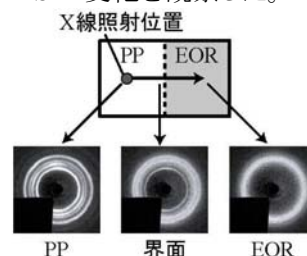


Fig. 2: BL-4A における試料の模式図(上図)と各領域の WAXS 像(下図)。

PP 領域では結晶由来の4本の回折と非晶由来の幅広いリング状の散乱が現れ、一方 EOR 領域では非晶由来の散乱のみが観察された。そして界面近傍ではPPとEORの散乱パターンを足し合わせた WAXS 像が得られた。非晶由来の散乱に着目すると、そのピーク位置はPPとEORで異なり、界面近傍で滑らかにシフトしていた。このシフトの様子から、ビームサイズが4  $\mu\text{m}$  であることを考慮して、界面厚みを9  $\mu\text{m}$  と評価できた。

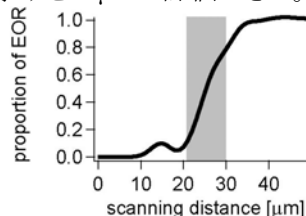


Fig. 3: 非晶由来の散乱のピーク位置がシフトする様子から求めた界面近傍における EOR の割合の変化。灰色の領域が界面層と考えられる。

また PP の回折のピーク位置と半値幅はそれぞれ結晶の格子面間隔と結晶サイズに対応しており、もし EOR が PP の結晶部にも染み込むならば界面近傍で PP の結晶構造が崩されて、これらの値が変化することが予想される。しかし実験結果から界面近傍でも PP の結晶構造や結晶サイズは変化しないことが分かった。ゆえに EOR は PP の結晶部には染み込まず、非晶部にのみ染み込むと推察される。

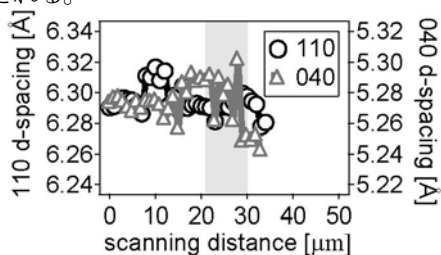


Fig. 4: 界面近傍におけるPPの格子面間隔の変化。灰色の領域は界面層を表す。

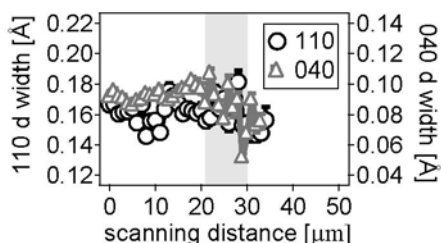


Fig. 5: 界面近傍におけるPPの結晶サイズの変化。灰色の領域は界面層を表す。

### マイクロビーム SAXS-WAXS

次に SPring-8 の BL45XU でマイクロビーム SAXS-WAXS 実験を行った。Fresnel Zone Plate (FZP) で X 線を 12  $\mu\text{m}$  (H)  $\times$  5  $\mu\text{m}$  (V) に集光し

て、焦点位置に試料を設置した。FZPの焦点距離はおおよそ200 mmであった。試料にはEORを2枚のPPで挟んだ熱融着フィルムをマイクロームで切削したものを用いた。BL-4Aの試料と異なりPPを2枚にしたのは、切削時に界面で試料が剥離するのを防ぐ工夫である。WAXSはカメラ長120 mmの位置にFiber Optics Taperを組み合わせたCCD (FOT+CCD)を、SAXSはカメラ長2300 mmの位置にII+CCDを、それぞれ設置して散乱像を測定した。BL-4Aと同様に1  $\mu\text{m}$  刻みで界面近傍を走査して、SAXSとWAXSの変化を観察した。

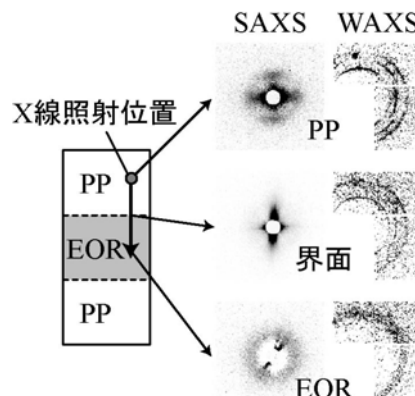


Fig. 6: BL45XUにおける試料の模式図(左図)と各領域のSAXS-WAXS同時測定像(右図)。

WAXSはBL-4Aと同様なので、SAXSのみ説明する。まずPP領域では散乱ピークが4方向に観察され、PPの親ラメラと娘ラメラがクロスハッチ構造を形成していることを確認できた<sup>2</sup>。このときラメラ構造の長周期は140 Åであった。一方EOR領域ではリング状の散乱が現れた。また界面近傍では界面と垂直な方向に強いストリーク状の散乱が現れ、その散乱強度をDebye-Buecheの式でfittingすると相関長が57.1 Åと得られた。もし相関長が数ÅならばPPとEORは個々の分子鎖のレベルで混合しているといえるが、57.1 Åはラメラ長周期の半分程度なのでむしろラメラ構造のような高次構造と同程度のオーダーで混合していることが示唆される。これはPPとEORが非相溶であることやEORが染み込んでもPPの結晶構造は崩されないというBL-4Aの実験結果と辻褃が合う。

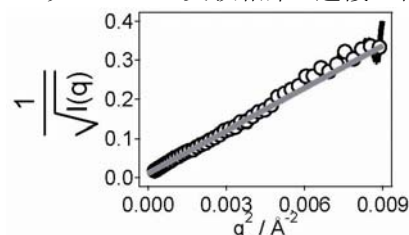


Fig. 7: 界面近傍のSAXSにおける垂直方向の散乱強度のDebye-Buecheプロット。黒のマーカが実験値、灰色の直線がfittingした結果。

## 【GI-SAXS】

### 温度調節機能付き 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、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、その性能を評価した。試料ステージを 10 °C/min で 110 °C まで加熱して数時間保温したところ、昇温時、保温時ともに温度揺らぎは $\pm 1$  °C 以内であり、温度安定性は十分であった。また 110 °C 到達後から2時間で試料位置が 50  $\mu\text{m}$  高くなっていたが、これは試料ステージや基板の加熱による熱膨張が原因である。位置安定性は今後さらに改良する必要がある。

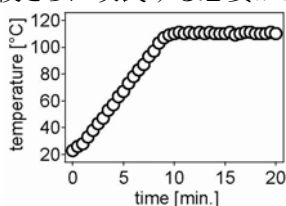


Fig.8 : 試料ステージの温度安定性の評価。

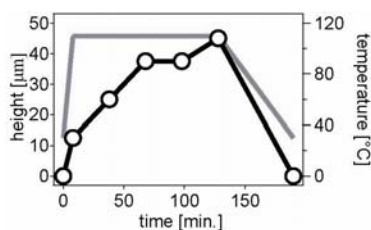


Fig.9 : 試料ステージの位置安定性の評価。マーカー付き黒線が試料位置、灰色の線が温度。

### 光応答ポリマーへの応用

Photon Factory の BL-15A で時分割 GI-SAXS 実験を行った。試料は石英基板上に作製された厚さ 50 nm の  $p(\text{S}_{76}\text{-Az}_{140})$  薄膜で、前述の試料ステージに設置して入射 X 線に対する試料の傾き(視射角)を 0.15° とした。検出器はカメラ長 2000 mm の位置に II+CCD を置いた。

まず試料に非偏光を照射しながら 150 °C から 2 °C/min で冷却して時分割 GI-SAXS 測定を行うと、50 °C 付近で水平方向に回折が現れた。この回折は 276 Å の位置にあり、隣接シリンダー間の平均距離を表す。また配向し終えた試料を 90° 回転させて同条件で GI-SAXS を測定しても、回折強度は変わらなかった。これは面内に構造の異方性がないことを意味し、形成されたシリンダー構造は面外配向していると考えられる。

次に試料に直線偏光を照射しながら 150 °C から 5 °C/min で冷却して時分割 GI-SAXS 測定を行うと、95 °C 付近から水平方向に回折が現れ、温度の低下と共に回折強度が増加した。配向し終えた試料を 90° 回転させて、同条件で GI-SAXS を

測定すると回折の強度が減少した。これは面内に構造の異方性があることを意味し、形成されたシリンダー構造は面内配向していると考えられる。

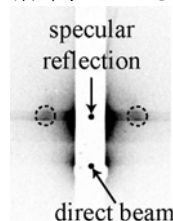


Fig. 10: 直線偏光を照射した  $p(\text{S}_{76}\text{-Az}_{140})$  の配向終了時の GI-SAXS 像。左右にある点線の丸で囲まれた部分がシリンダー構造の回折。

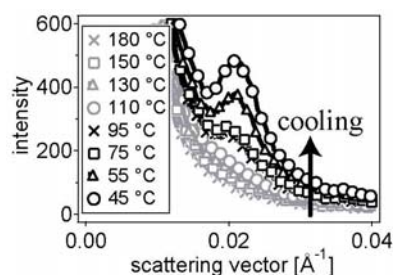


Fig. 11: 直線偏光を照射した  $p(\text{S}_{76}\text{-Az}_{140})$  の冷却過程における散乱強度プロファイルの変化。

## 【結論と今後の展望】

本研究ではマイクロビーム SAXS-WAXS と時分割 GI-SAXS という2つの応用的な X 線散乱法を開発し、高分子界面や薄膜の構造解析を行った。マイクロビーム SAXS-WAXS では PP/EOR 界面を観察し、EOR が PP の非晶部にのみ染み込み、ラメラ構造と同程度のオーダーで混合することを示唆する結果が得られた。また時分割 GI-SAXS では温度調節機能付き GI-SAXS ステージを自作し、それを用いて光応答ポリマーのシリンダー構造の形成過程を観察した。今後はこれらの手法の改良と新たな測定対象の開拓を行いたい。

## 【参考文献】

1. Y. Morikawa et al., *Chemistry of Materials* **2007**, 19(7), 1540-1542.
2. Y. Nozue et al., *Macromolecules* **2007**, 40, 2036-2045.

## 【論文・学会発表など】

1. 第 20 回日本放射光学会年会「GI-SAXS と  $\mu$ -beam SAXS/WAXS による高分子界面の観察」, 2007 年 1 月, ポスター発表
2. 第 56 回高分子学会年次大会「GI-SAXS と  $\mu$ -beam SAXS/WAXS によるオレフィン系高分子材料界面の構造解析」, 2007 年 5 月, 口頭発表
3. 第 21 回日本放射光学会年会「高分子界面の構造解析における X 線散乱法の応用」, 2008 年 1 月, ポスター発表