表面・界面解析のための X 線回折

X-Ray Diffraction for Surface and Interface Analyses

西 野 孝

1. はじめに

繊維・フィルムが外界と接する表面は接着性、撥水・撥油性、染色性、防汚性、静電性、生体適合性、摩擦・摩耗特性などと密接な関係にある。したがって、これらの関連する分野では表面を如何に理解し、制御するかが重要となる。表面の解析には従来からさまざまな手法が提唱されてきた。その中で、表面と X 線とのかかわりに関しては、X 線光電子分光 (XPS) がまず第一に挙げられ¹⁾、最近では X 線反射率²⁾、表面 NEXAFS 測定が精力的に行われている。一方、繊維・フィルムが他の物質と接するところには界面が生じるが、非破壊で界面を解析する手法は現在でも限られている。ここでは、表面、さらには界面を解析するための「X 線回折」に関して、われわれの最近進めている研究を中心にして述べてみたい。

X 線の回折現象は Bragg, Laue によって理論が確立され (1912 年)、そのわずか 1 年後には、竹・麻など天然繊維からの回折が世界に先駆けて本邦から報告された³⁾。また、高分子がまさに原子が共有結合で多数連結された分子であることの証明にあたって、X 線回折は歴史上中心的な役割を果たした⁴⁾。X 線を材料に照射すると、材料による吸収・材料からの散乱が生じ、その程度は原子番号に比例する。一般の高分子は炭素、水素をはじめとする軽元素から構成されていることから、入射 X 線はほとんど吸収されることなくバルクにまで達し、回折線には深さ方向に平均化された情報が含まれる。したがって、X 線回折法はむしろ表面構造に煩わされないことを特長とする、バルクの有力な構造解析の手段と考えられてきた⁵⁾。このようなバルクの解析法を高分子表面に適用するためには、いくつかの工夫が必要となる。それでも X 線回折によって他法では得られない、表面・界面の構造に関する詳細な知見が得られることの意義は大きいと考えている。ここでは i) 視斜角入射

X 線回折法、ii) 放射光を用いたマイクロビーム X 線回折法を取り上げ、具体例と共に紹介する。

2. 視斜角入射 X 線回折法

図 1 には、a) 広角 X 線回折、b) 視斜角入射 X 線回折の

a) 広角 X 線回折 ($\theta \sim 2\theta$ 反射法)

b) 視斜角入射 X 線回折

図 1 a) 広角 X 線回折、b) 視斜角入射 X 線回折の光学系

光学系を模式的に示した。a) では、入射された X 線によって原子から新たに X 線が弾性散乱され、散乱波が互いに干渉した際、Bragg の条件を満足する特定の方向で強め合い、回折として観察される様相を示した。この節に、前述のように入射 X 線はバルク奥深くまで侵入する。一方、X 線の入射角度 α を小さくして表面すれすれに入射すると、吸収が少ないとはいえ X 線は材料に吸収されて徐々に減衰することから、回折を表面近傍に限定することができる。すなわち、入射角度を微小にし、X 線の物質内部への侵入深さを制御することで、表面近傍層の情報が得られる。この手法を微小角入射 X 線回折という。さらに b) で示したように、入射角をより小さくすると、ある臨界角 α_c 以下では X 線はついには表面で全反射するようになる。この際、回折に与る X 線は試料表面にわずかに染み込むエバネッセント波のみに由来する。この場合の X 線回折を微小角入射 X 線回折の中でも特に、視斜角入射 X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction; GIXD) という。

TAKASHI NISHINO
神戸大学 工学部 応用化学科
教授 工博
〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1
Tel: 078-803-6164 Fax: 078-803-6198
E-mail: tnishino@kobe-u.ac.jp
専門 高分子固体物性・高分子構造
趣味 読書・詩吟

図2には、アイソタクチック・ポリプロピレン(*it.* PP)に対して、入射角度 α とX線の侵入深さの関係を示した。

図2 X線入射角 α とアイソタクチック・ポリプロピレンに対する侵入深さの関係

ここでは侵入深さを、X線の強度が $1/e$ になるまでの表面からの深さと定義している。CuK α 線に対して*it.* PPの臨界角 α_c は 0.14° となり、この角度を挟んで侵入深さが大きく変化している。たとえば、 $\alpha=0.05^\circ$ では、理論上は表面から約5nmまでの深さの情報が得られることになる。この侵入深さはXPSの検出深さにほぼ対応する。一方、入射角が α_c を越えるとX線の侵入深さは急激に大きくなり、材料による吸収で規定されるようになる結果、 $\alpha=0.2^\circ$ では約 $10\mu\text{m}$ 侵入する。このことから、 α の値を変化させてX線回折を行えば、XPSレベルからFTIR ATRレベル、ひいてはバルクまで、表面から深さ方向への構造解析が可能になる。

図3には、シリコンウェハに挟んで圧縮成形した*it.* PPフィルムのX線回折プロファイルをバルクと表面($\alpha=0.05^\circ$)について示した。なお、熔融状態から急冷した後、フィルムには100で10分間の熱処理を施した。*it.* PPにはさまざまな結晶多形の存在が知られているが、各々図

図3 アイソタクチック・ポリプロピレンのバルクと表面のX線回折プロファイル

中に示したように、この試料は α 型結晶で指数付けすることができた。プロファイル全体について観ると、バルクに比較して表面の方が散漫である。このことは、表面の結晶化度が低いことを意味している。そこで、便宜上Weidinger, Hermansらの方法⁷⁾を適用することによりX線結晶化度を求め、急冷後、100での熱処理に伴う結晶化度の変化を図4に示した。熱処理時間に伴い、バルク・表

図4 アイソタクチック・ポリプロピレンの100での熱処理時間と結晶化度の関係

面ともに結晶化度は上昇し、表面の結晶化度はいったんバルクの値に漸近するが、いずれの場合もバルクに比較して、表面の結晶化度は低かった。さらに熱処理時間を長くするとバルクの結晶化度は上昇するものの、表面のそれは低下してしまう。これは長時間に亘り高温・空气中に暴露したことでフィルム表面が酸化劣化したことに基づいている。このことは、図中数字で示した水との接触角の結果と対応している。このように、視斜角入射X線回折において構造パラメーターとして結晶化度を追跡することで、表面の状態分析も可能となる。

図5には、各温度で所定時間熱処理を施した*it.* PPフィルム(110)面の面間隔とX線の入射角度 α の関係を示した。100, 10分間の熱処理ではバルクに比較して、表面の面間隔が小さく得られた(図中)。これは熔融状態からの急冷の際に外側から冷やされることで、フィルム表面に圧縮のひずみが残留し、この程度の熱処理では除去されていないことを意味している。結晶弾性率⁸⁾との積から、この圧縮残留応力は8.4MPaと見積もられた。一方、熱処理時間を30分間にとると表面からバルクに亘って面間隔は一定の値となり、残留応力は緩和された。さらに、熱処理温度を150にすると、10分間という短時間で残留応力は緩和され、また、熱処理効果により面間隔の絶対値も小さくなった。

図6には、アイソタクチック・ポリブテン-1(*it.* PB-1)を熔融状態から氷水中に急冷した直後から、19で放置した際の表面($\alpha=0.05^\circ$)およびバルクのX線回折プロファ

図5 アイソタクチック・ポリプロピレンの(110)面の面間隔とX線入射角の関係

図6 アイソタクチック・ポリプロピレンのバルクと表面のX線回折プロファイルの経時変化

イルの経時変化を示した。まず急冷直後についてみると、バルクに比較して表面では回折ピークの半価幅が広く、結晶サイズが小さいことがわかる。これは上述の *it.* PP と同じポリ- α -オレフィンである *it.* PB-1 においても、表面の結晶化度が低いことに対応している。さて、*it.* PB-1 は溶融状態からの急冷により、いったん速度論的に優勢な II 型として結晶化するが、熱力学的に安定な I 型結晶へと室温においても徐々に転移することが知られている。図の例でも II 型 200 反射の強度が低下し、一方、I 型 110 反射の強度が増加した。この際、表面では急冷直後に既に II 型が出現し、II 型 I 型への結晶転移はより促進された。近年、さまざまな解析により高分子表面では分子鎖の運動性の高いことが明らかにされている⁹⁾。*it.* PB-1 の結晶転移が表面で促進される現象もやはり表面分子鎖の高運動性で説明することができる。

二種類以上の高分子をブレンドした場合、表面組成がバルクとは著しく異なる場合がある。多くの場合、表面自由

エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースに基づく現象であり、含フッ素高分子をブレンドした場合に顕著に生じる¹⁰⁾。分析にあたっては XPS, FT-IR ATR などが用いられるが、ブレンドする高分子同士の化学構造が類似していると、表面組成の決定は困難になる。この点、物理的な構造をモニターする X 線回折法では、たとえばポリ- α -オレフィン同士のブレンド物でも両者を明瞭に区別することができる。

図 7 には、一例として *it.* PP と *it.* PB-1 のブレンド物の GIXD プロファイル($\alpha=0.05^\circ$)を示した¹¹⁾。ブレンド比は

図7 アイソタクチック・ポリプロピレン/アイソタクチック・ポリプロピレンブレンド物表面のX線回折プロファイル

50 : 50 (重量比)であり、メルトから急冷したのち室温で 1 ヶ月放置後のプロファイルを示した。*it.* PP α 型のピークと *it.* PB-1 の I 型のピークが複雑に混在しているが、図のように指数付けが可能であり、両者の回折強度比から表面組成を求めたところ、64 : 36 (重量比)となり、表面で *it.* PP が優先的に存在することを明らかにした。さらに、この場合はブレンドすることにより、*it.* PB-1 の II 型から I 型への結晶転移が表面でより促進されていることも併せて見出した。

これまで主にポリ- α -オレフィン表面の解析事例について述べてきたが、次に界面解析のための X 線回折について具体例を挙げる。

シリコンウェハ上にアタクチック・ポリビニルアルコール(PVA)水溶液をスピンコート(厚み 60nm)し、次いでアイソタクチック・ポリスチレン(*it.* PS)をトルエン溶液から重ねてスピンコート(厚み 180nm)することで高分子/高分子界面を作製した。ここで PVA の α_c が 0.170° であるのに対して、*it.* PS の α_c は 0.158° である。つまり、両者の α の間の角度で X 線を入射すると、*it.* PS 層を突き抜けて、*it.* PS/PVA 界面で全反射が生じ、界面近傍の PVA の構造を捉えることができる。

図 8 には、*it.* PS をスピンコートする前の a) PVA 薄膜全体からの X 線回折プロファイル、c) PVA 薄膜のさらに表面からの X 線回折プロファイル、および c) *it.* PS を重ねてスピンコートしたのちの *it.* PS/PVA 界面の PVA からの

図8 a)ポリビニルアルコール薄膜全体、b)ポリビニルアルコール薄膜表面、c)ポリビニルアルコール/アイソタクチック・ポリスチレン積層薄膜界面のX線回折プロファイル

X線回折プロファイルを示した¹²⁾。なお、いずれの試料に対しても測定に先立って200℃で熱処理を施した。薄膜ではX線による被照射体積が元来小さいため、通常の広角X線回折の測定を行ってもバックグラウンドが得られるのみである。それに対して入射角度 α を 0.2° に設定した測定では、a)で示したように厚さ60nmのPVA薄膜の101/101 $\bar{1}$ 反射が明瞭に得られた。このことから、微小角入射X線回折は別名「薄膜X線回折」とも呼ばれている。次に、 α を 0.05° にすると、b)で示したように、PVA薄膜のさらに表面からの回折が得られた。この際、見かけの積分幅が表面では広がっている。つまり、薄膜においても表面とバルクを区別することができ、表面では微結晶サイズが小さいことを意味している。ところがPVA薄膜の上に*it.* PS層を重ねて、かつ熱処理を行うと、界面では積分幅が小さくなり、バルクの値とほぼ等しくなった。このことは、熱処理を施しても、バルクに比較して表面では微結晶サイズは小さいが、一方、界面では結晶が成長してサイズが大きくなることを意味している。一般に、二種類の物質の接するところを「界面」といい、その中でも特に気体と接する場合を「表面」と呼称する。表面と界面は並べて論じられることが多いが、ここで示したように、接する相手によってそれらの構造は大幅に変化する。現在、接触媒体を異にする際の表面、界面構造の解析を進めている。

3. マイクロビームX線回折法

前項ではX線回折の際の光学系を調節することで表面・界面の解析を行ってきた。場所として表面・界面という以外は、この解析によって得られる知見は通常のX線回折の場合と何ら異なることなく、多彩である。ところが、この手法の難点をひとつ挙げるとすれば、測定に供する表面・界面が平滑である必要がある。そこで次に、入射するX

線のビームサイズを小さくして、バルクと界面を見分ける手法について述べる。この手法は原理的に荒れた表面、界面に対しても適用が可能である。

可視光線は光学レンズを通して集光することができるが、波長が長いために空間分解能に限界がある。同じ電磁波であるX線は高い物質透過性を有し、波長が短いため高い分解能が期待できる。さらに、測定は大気中で可能である上、特殊な試料調整が不要であり、非破壊的な観察が可能であるなどのさまざまな利点を有している。ところが、X線はレンズで集光することができず、高分解能観察の観点からは従来、電子という電荷をもった粒子をレンズで集光して利用する「電子顕微鏡」や「電子線回折」が汎用されてきた。一方、最近ではX線を集光するためのさまざまな手段が開発されている。その中でもわれわれは、位相ゾンプレート(ZP)を用いて硬X線を集光して得られるマイクロビームを利用したX線回折を試みている¹³⁾。ZPとはX線に対して透明・不透明の輪帯が交互に同心円状に繰り返した円形の透過型回折格子であり、透過したX線が試料位置で焦点を結ぶようにしてある。これにより現在のところサブミクロン程度の直径の硬X線ビームが得られている。この際、試料に入射するX線は、予めZPを通過し、しかもマイクロビームであるためフォトン数が極端に減少する。つまり入射X線強度が低いため、回折線はさらに微弱となって検出には困難を伴う。そのため、ZPを利用したマイクロビームX線回折のためには光源として輝度の高い放射光を利用する必要がある。

図9には、*it.* PPと低密度ポリエチレン(PE)のラミネート界面付近にマイクロビームX線を入射した際に得られたX線回折プロファイルを併せて示した。実験には第三世代大型放射光施設であるSPring-8において、兵庫県立大学・亀島先生によって構築されたマイクロビームライン(BL24XU)を利用させていただいた¹⁴⁾。図よりまず、界面近傍でPE側のa点ではPE由来の回折プロファイルが得られている。次にa点より $1.56\mu\text{m}$ だけ*it.* PP側に寄ったところでは、PEに加えて*it.* PP由来の回折ピークが出現した。なお、用いたX線の波長が異なるため、ピークの現

図9 ポリエチレン/アイソタクチック・ポリプロピレン積層膜界面近傍のマイクロビームX線回折

れる回折角は図3と異なっている)。以降a点から離れるにつれてPEのピークは弱くなり、一方、*it.* PPのピークは強くなり、ついに6.25 μ m離れたところでは*it.* PP由来のピークのみとなった。技術的に解決すべき課題は残っているが、上の結果はPE/*it.* PPの界面がミクロンオーダーの厚みを持っていることを示唆している。

マイクロビームを利用したX線回折はこのような界面の解析以外にも、既に合成繊維、天然繊維のスキン・コア構造の解析が試みられている¹⁵⁾。さらに微小部分の結晶配向解析やナノファイバーの解析にも今後利用が考えられる。また、回折現象を利用するだけでなく、マイクロビームを利用した蛍光X線分析、X線顕微鏡、*in situ* イメージング像観察など繊維・フィルム分野での利用が大いに期待できる。

4. おわりに

X線を表面すれすれに入射する視斜角入射X線回折法、X線をゾーンプレートで絞るマイクロビームX線回折法を利用して、表面・界面構造に関する知見が得られることを具体例を挙げて示してきた。紙面の都合上、私どもの研究紹介が主になった。文献・詳細については最近の拙著をご覧いただければ幸いである¹⁶⁾。前者は25年前にMarraら¹⁷⁾により提唱されたが、高分子系への適用はやっと前世紀末からである。微小角入射X線回折については装置が市販されるようになり、SPRING-8を利用した高分子材料の解析も盛んになってきた。硬X線マイクロビームについてはまさに研究が緒についた段階で、今後の展開が楽しみである。繊維・フィルムに関しても今後益々適用例が増え、界面・表面の構造解析に関する知見が蓄積されてゆくことを切に望んでいる。

文 献

- 1) G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, J. Wiley & Sons, Chichester(1992)
- 2) 毛利恵美子、松本幸三、松岡秀樹、**高分子**, 53, 486(2004)
- 3) S. Nishikawa and S. Ono, *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, 7, 131(1913)
- 4) 野村春治、梶 慶輔、**繊維学会誌**, 53, P-129(1997)
- 5) M. Kakudo and N. Kasai, *X-ray Diffraction by Polymers*, Kodansha Sci(1972); 田所宏行、**高分子の構造**、化学同人、京都(1976)
- 6) T. Nishino, T. Matsumoto and K. Nakamae, *Polym. Eng. Sci.*, 40, 336(2000)
- 7) A. Weidinger and P. H. Hermans, *Makromol. Chem.*, 50, 98(1961)
- 8) 桜田一郎、伊藤泰輔、中前勝彦、**高分子化学**, 21, 197(1964)
- 9) 梶山千里、高原 淳、**機能材料**, 23, 5(2003), 田中敬二、**高分子**, 53, 495(2003)
- 10) 西野 孝、**日本接着学会誌**, 35, 170(1999)
- 11) 西野 孝、棕本 将、中前勝彦、*Polym. Prepr. Jpn.*, 50, 278(2001)
- 12) 西野 孝、中野真人、中前勝彦、*Polym. Prepr. Jpn.*, 48, 361(1999)
- 13) 小寺 賢、西野 孝、*Polym. Prepr. Jpn.*, 52, 2983(2003)
- 14) Y. Kagoshima, K. Takai, T. Ibuki, Y. Yokoyama, T. Hashida, K. Yokoyama, S. Takeda, M. Urakawa, N. Miyamoto, Y. Tsusaka and J. Matsui, *Nucl. Instrum. & Methods. A* 467, 468, 872(2001)
- 15) M. Müller, C. Riekel, R. Vuong and H. Chanzy, *Polymer*, 41, 2627(2000)
- 16) 西野 孝、中前勝彦、**表面解析・改質の化学**、日本接着学会編、日刊工業新聞社(2003)
- 17) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 50, 6927(1979)

第6回国際絞り会議 2005 JAPAN(略称ISS-2005)

The 6th International Shibori Symposium 2005 in Japan -- SHIBORI: 創生と進化 --

主 催: ワールド絞りネットワーク(WSN) 共 催: 多摩美術大学 後 援: 外務省、文化庁、(社)繊維学会 ほか
世界の絞りをキーワードに伝統的ワークから最先端技術に至るテキスタイルワークの最前線を提示し、未来を拓く繊維産業の発展と世界繊維文化の高揚、発展に寄与する。

会 場・開催日: 本会議 東京/多摩美術大学・八王子キャンパス 平成17年5月14日(土)~17日(火)

ポスト会議 名古屋・有松/愛知県絞工業組合会館 平成17年5月19日(木)~22日(日)

基調講演: ホーリー・ホットチャー Holly Hotcher(アート・アンド・デザイン・ミュージアム館長/アメリカ)
バシリス・ジディアナキス Vasilis Zidianakis(インデペンデントコスチュームキュレーター/ギリシャ)
皆川魔鬼子 Makiko Minagawa(多摩美術大学教授、**憐イッセイ・ミヤケ**取締役/日本)

問い合わせ先: ISS-2005 Symposium TOKYO 〒158-0094 東京都世田谷区玉川1-12-13

TEL: 03-3709-0622 FAX: 03-3709-0625 E-mail: t-a-style@gol.com http://www.tamabi.ac.jp/tx/iss/