斜入射小角中性子散乱の可能性：薄膜中で秩序化したソフトマターの解析に向けて

横山 英明

(東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻)

Grazing incident small angle neutron scattering: analysis of self-assembly of softmatters in thin films

Hideaki Yokoyama

Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo

ABSTRACT

Grazing incident small angle scattering has been used for the analysis of surface and thin film structures. X-ray in particular is widely used for such analysis and called grazing incident small angle X-ray scattering (GISAXS). However, a very limited number of studies has been done using grazing incident small angle neutron scattering (GISANS) primarily due to low intensity of neutron beam. The arising JPARC neutron source will enable us to use GISANS to analyze thin film structures of softmatter. This report provides a basic concept of GISANS using an example of the analysis of nanocellular thin films fabricated by block copolymer template with supercritical carbon dioxide (BSTSC).

Keywords: GISANS, GISAXS, softmatter, self-assembly

1. はじめに

小角散乱は様々なメゾスケールの構造解析の為に古くから使用されてきた。小角中性子散乱はX線と異なる散乱断面積を持つことから、軽元素からなるソフトマターの構造解析において広く用いられている。特に秩序構造を形成するソフトマターの研究に中性子散乱は非常に重要な役割を果たしてきた。秩序構造を形成するソフトマターの中でも、界面活性剤と水の濃厚溶液により構成されるリオトロピック液晶と複数の高分子が共有結合で結びついたブロックコポリマーのミクロ相分離構造の解析には中性子及びX線の小角散乱が広く用いられる。特に、ジブロックコポリマーについては、球状の会合体が体心立方格子を構成するBCC相、シリンダー状の会合体が二次元のヘキサゴナルを構成するHEX相に加えて一次元の繰り返しラメラ構造を有するLAM相が古くから知られているが、1990年代よりHEXとLAMの間に複雑なDouble Gyroidと呼ばれる対称性を持つ3分岐の共連続ネットワーク構造が熱力学的に安定な相であることが分かってきた[1]。このような複雑な対称性を有する構造の同定に小角散乱は非常に重要である。

近年、ブロックコポリマーに代表される自己組織化構造を鋳型としてデバイスに応用することを目的とした研究が盛んに行われている。この場合、ブロックコポリマーは薄膜で使用される用途が多く、ブロックコポリマー薄膜中でどのような秩序

化を起こすかが興味の対象である。しかしながら、これまで広く使われてきた透過による小角散乱は薄膜構造解析手法としては適当ではない。たとえば、薄膜の多くは基板の上に形成されている。このような状態の薄膜に対して垂直にX線や中性子線を入射する通常の透過小角散乱の場合には、対象としている薄膜よりも遥かに厚い基板を透過させなければならない、また、薄膜であるために散乱体積が著しく小さく、十分な散乱を得ることが困難である。

一方で、X線あるいは中性子反射率測定はそのような基板に支持された薄膜の構造情報を得る方法である。反射率測定は入射角と反射角が等しい条件下である鏡面(Specular)反射を測定するため散乱ベクトル q は表面と垂直になり、表面から深さ方向 z の電子密度あるいは散乱長密度のプロファイルが得られる。そのため、面内の構造を持つような場合には、面内の深さ方向の平均値としてしか得ることができない。面内の構造情報は、反射率測定では計測しない散乱ベクトルの表面と平行な成分に含まれている。入射角と反射角が異なる条件下で反射率を測定することをOff-specular測定と呼び、ビームの方向である散乱ベクトルの x 成分(q_x)を含むために面内の情報を含んだ結果を得ることが可能である。しかしながら、 q_x 成分からはアクセスできる空間スケールは非常に限られる問題点があり、薄膜表面に平行にビームと垂直方向の散乱ベクトル成分(q_y)方向の散乱を得る

ことが望まれる。

近年、この q_y 成分を測定する斜入射小角 X 線散乱測定 (GISAXS) の研究が盛んに行われている。これは、金属ナノドットなどの構造解析に始まり、ブロックコポリマーに代表されるソフトマターの形成する薄膜中での秩序構造解析に用いられている。しかしながら斜入射小角中性子散乱測定 (GISANS) は、ほとんど行われておらず、2009 年現在において世界でも 20 報程度の報告を数えるのみであり [2]、日本においては皆無である。これは、中性子線の強度が比較的弱く、また斜入射に適した細いビームが得にくいことが挙げられる。しかしながら、JPARC における高強度中性子線の利用が可能となりつつある現在、将来の GISANS の可能性について紹介するのは意味のあることであろう。ここでは、GISANS と GISAXS に共通した GISAS としての要素を測定・解析の問題点などに焦点を当てて解説し、我々のグループが取り組んできたナノ多孔薄膜の GISAXS による構造解析について一例として紹介する。

2. 斜入射小角散乱の原理

ここでは、高分子などの薄膜が基板に支持された試料の薄膜の構造を例として斜入射小角散乱 (GISAS) について考える [4]。GISAS の装置構成の模式図を Fig.1 に示す。

Fig. 1 Schematic illustration of GISAS experimental set up.

物質の屈折率 n は吸収を示す虚数成分を含んだ複素屈折率、

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

で与えられる。X 線の δ_X と β_X はそれぞれ、電子密度 r_{el} と吸収係数 μ により次のように得られる。

$$\delta_X = \lambda \rho_{el} r_0 / 2\pi, \quad \beta_X = \mu \lambda / 4\pi \quad (2)$$

ただし、 λ は波長、 r_0 は電子半径である。一方、中性子の場合には

$$\delta_N = (\lambda^2 / 2\pi) N_A \sum_i \rho_i b_i / A_i \quad (3)$$

で与えられ、多くの場合、 β_N は考慮しなくて良いほど小さい。 β_i , ρ_i , A_i は i 成分の中性子散乱長、密度、原子量、 N_A はアボガドロ数である。このように、X 線・中性子に対しては、屈折率を定義することで同様の議論が可能であるので、以降用語については実験例の多い GISAXS に準じて説明するが、同様の概念は GISANS にも適用が可能であり、ここでは一般化し入射光・散乱光のように呼ぶものとする。

X 線あるいは中性子線が全反射に近い小さな入射角 α_i で入射した場合、表面と基板界面で強い反射が起こる。ここで α_i は入射光と基板となす角である。ここでは、(試料の臨界角 < 基板の臨界角) という金属基板上の有機物薄膜に一般的な条件であると仮定しよう。 α_i が試料の臨界角よりも小さな場合には全反射が起こり、試料内部にはエバネッセント波が侵入し、入射角に対応したしみ込み深さの範囲においてのみ散乱が起こるため、表面近傍の情報が得られる。一方で、 α_i が試料の臨界角よりも大きく基板の臨界角よりも小さい場合には、入射光は薄膜に進入し、基板界面において全反射されるため、薄膜内においては、直接光に加えて、同程度の強度を持つ反射光が存在する。散乱強度は最大になる一方で、強度のほぼ等しい直接光・反射光が干渉する。一方、 α_i が基板の臨界角よりも大きな場合には、反射率が減少し、反射光による散乱強度は低下するため、直接光による散乱のみを考えれば良いが、基板の影となり検出されない小角領域部分が増加する。したがって、小角領域の散乱成分が必要な場合、強度が必要な場合には、基板の臨界角以下で行い、直接光と反射光の両方を考慮して解析を行う必要がある。

薄膜内での直接光と反射光については、フレネル反射として計算することが可能である。反射率測定において行われている多層膜解析と同様の計算に加えて多層膜の各層での下向きの光と上向きの光の振幅と位相を計算により決定できる。基板上の微小なナノドットなどのように比較的広角に散乱が得られる場合には、それぞれの散乱体からの散乱を Born 近似として計算することで近似的に GISAS の散乱パターンを求められることが知られている。しかしながら、ソフトマターの自己組織化のように比較的構造が大きく小角成分を必要とする場合には、直接成分による散乱光と反射成分による散乱光の強度が近く、それらの干渉により Born 近似では正しい結果を与えない。このような場合の計算方法として Distorted Wave Born Approximation (DWBA) という方法が提案されている [3]。以下 DWBA について説明する。

GISAS では、散乱ベクトルは Fig.1 の模式図の及び以下式により定義される。

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta \cos \alpha_f - \cos \alpha_i) \quad (4)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha_f \quad (5)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_f + \sin \alpha_i) \quad (6)$$

λ は X 線あるいは中性子の波長、入射光が基板となす角を α_i 、散乱光が基板となす角を α_f とし、 θ は水平面内での入射光と散乱光のなす角である。

薄膜が基板に支持されたモデルの DWBA においては、試料・基板の 2 層膜モデルを用いて試料表面・試料基板界面においての屈折・反射をフレネルの式を用いて計算し、試料内部で発生する下向きの電場成分 (入射光) と上向きの電場成分 (反

射光) の $U_j^\pm$ を計算する. ただし, ここでは一般化した多層膜モデルとして記述する.

$$E_j(x, z) = \left(A_i^+ e^{ik_{z,j}z} + A_i^- e^{ik_{z,j}z} \right) e^{i(\omega t - k_{x,j}x)} \quad (7)$$

$$= \left(U_j^+(z) + U_j^-(z) \right) e^{i(\omega t - k_{x,j}x)}$$

ここで, $E_j(x, z)$ は j 番目の層 (x, z) における電場, $k_{x,j}$, $k_{z,j}$ は j 番目の層における波数ベクトルの x , z 成分, $+$, $-$ は上向き及び下向きを現す. ω は角速度であり, z 成分 $k_{z,j}$ は屈折を考慮した次式により入射角と j 層の屈折率, 入射前の波数ベクトル k で与えられる.

$$k_{z,j} = k_j \sin \alpha_{i,j} = k \sqrt{\alpha_i^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} \quad (8)$$

j 番目の層における上向き下向きの電場成分は, 反射率の計算と同様に, 多層膜の屈折と反射の関係式を解くことで求めることが可能である. ここでは, 反射 $\mathbf{R}$ と屈折 $\mathbf{T}$ をあらわすテンソル

$$\mathbf{R}_{j,j+1} = \begin{pmatrix} \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \\ \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\mathbf{T}_j = \begin{pmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{pmatrix} \quad (10)$$

を用いて $U_j^\pm$ は以下のように求められる.

$$\begin{pmatrix} U_j^+(0) \\ U_j^-(0) \end{pmatrix} = \mathbf{R}_{0,1} \mathbf{T}_1 \mathbf{R}_{1,2} \mathbf{T}_2 \cdots \mathbf{R}_{sub-1,sub} \begin{pmatrix} U_j^+(z_{sub}) \\ U_j^-(z_{sub}) \end{pmatrix} \quad (11)$$

h は対応する層内での z 方向の深さである. 反射率 $\mathbf{R}$ 及び透過率 $\mathbf{T}$ を用い, 基板界面 (z_{sub}) 以下では下向きの光のみ存在する境界条件を与えることで, 上記の式を解くことができ, 多層膜の任意の層における $U_j^\pm$ を求めることができる. ここで $\mathbf{R}_{sub-1,sub}$ は基板とそれに隣接する層の界面での反射率である. さらに散乱光を Time reversal state (検出器から散乱体まで遡った経路) と考えることにより散乱光についても上記と同様に扱うことができる. Fig.2 に DWBA で取り扱う 4 つの散乱現象を模式的に示した. T は直接散乱を示し, R は反射を含む散乱であることを示す. 散乱ベクトルの z 成分はそれぞれ

$$q_{a,z} = k_{z,f} - k_{z,i}, \quad q_{b,z} = -k_{z,f} - k_{z,i}$$

$$q_{c,z} = k_{z,f} + k_{z,i}, \quad q_{d,z} = -k_{z,f} + k_{z,i}$$

で得られる. 散乱ベクトルの虚数部分は吸収として独立に計算できることから, q_y , q_z 成分からな

る散乱体の形状因子 F を用いて散乱強度 $I(q_y, q_z)$ が(12)式のように計算できる. ここで, T_i 及び T_f は反射を含まない散乱現象の入射光及び散乱光の振幅であり, R_i 及び R_f は反射を含む散乱現象の入射光及び散乱光の振幅であり, (11)式により反射率を求める過程で得られる.

このように DWBA の解析においては直接・反射を組み合わせた 4 種類の散乱現象それぞれについて散乱光の振幅と位相を考慮して足し合わせた後に強度を計算する. しかしながら, 散乱体の F が容易に得られないことも多く, 近似として, (12)式の 4 項の交差成分(位相)を無視し, 4 つの散乱強度を足し合わせる方法も用いられる. 同程度の散乱強度で複数成分が重なる場合などには, この近似は正しい結果を与えないことに注意が必要である.

Fig. 2 Schematic representation of four scattering events treated in DWBA approximation.

3. 斜入射小角 X 線散乱法によるナノ多孔薄膜の構造解析

筆者らは, 超臨界二酸化炭素によって, ブロックコポリマーからなる薄膜中の特定ドメインに空孔を導入する BCTSC 法[4]を用いて薄膜中に閉じた空孔を導入し, その構造解析に GISAXS を用いた [5]. BSTSC 法では, 超臨界二酸化炭素による発泡において, 発泡径を小さくするために核として, 二酸化炭素に対して親和性が高く, なおかつ大きさが 10 nm のフッ素を含むブロックコポリマーの自己組織的に形成されるナノドメインを利用するものである. フッ素を含むポリマーは, 超臨界状態の二酸化炭素に溶解することが知られており, このようなポリマーが, ブロックコポリマーの構成要素として入っている場合, 二酸化炭素はフッ素ブロックのドメイン中に偏在し, 除去された後に空孔として残る. フッ素を含むブロックが, 他成分 (例えばポリスチレン) のドメイン中で 10 nm 程度の球状ドメインを形成している場合, 二酸化炭素はこの 10 nm 程度の空間に閉じ込められることになる. なおかつブロックコポリマーによるナノドメインは, 周期構造を与えるため, 10 nm 程度のドメインを形成するのみならず, 同程度の距離でドメインが配列した構造が得られる. この手法により得られた構造の例を Fig.3 に示す.

$$I(q_y, q_z) = \frac{1 - e^{2\text{Im}(q_z)}}{32\pi^2 \text{Im}(q_z)} \times \left| T_i T_f F(q_y, \text{Re}(q_{a,z})) + T_i R_f F(q_y, \text{Re}(q_{b,z})) + R_i T_f F(q_y, \text{Re}(q_{c,z})) + R_i R_f F(q_y, \text{Re}(q_{d,z})) \right|^2 \quad (12)$$

Fig. 3 An SEM image of nanocellular thin film fabricated by BCTSC method.

我々は SPring8 及び Photon Factory において単層の空孔からなるナノ多孔薄膜の GISAXS 測定を行い、その散乱パターンより DWBA を用いて、球状空孔の形状を解析した。GISAXS で得られた散乱パターンと 2 次元ヘキサゴナル(2D-Hex)に配列したコアシェル中空球モデルを使って DWBA により計算した結果の一例を、Fig.4 に示す。水平 q_y 方向へ線状に強度の強い帯が見られるが、これは、試料・基板の全反射角にあらわれる表面・界面構造を反映した散乱で Yoneda-wing[6]と呼ばれる。2D-Hex 構造からの散乱によるブラッグピークは Yoneda-wing 上に現れ、球状空孔の形状因子は同心円状に広がっている。

Fig. 4 Experimentally observed GISAXS pattern from nanocellular thin films and simulated pattern using DWBA.

GISAXS の散乱パターンは DWBA により良く再現されることがわかる。同心円状に強度の弱いフリンジが見られ、これは空孔の大きさが反映されている。しかしながら、単純な球状空孔モデルによる DWBA 計算では GISAXS の結果を定量的に再現できず、中空コアシェルモデルとして用いることでよい一致を得ることがわかった。これは、空孔の周りを電子密度の高いフッ素を含む成分が覆っていることを示す結果である。空孔の周りに二酸化炭素親和性の高いドメインが被ったコアシェル中空構造であることは電子顕微鏡などでは得られず、また、バルク試料の透過の小角散乱実験では等方的ブラッグピークが得られるため格子の構造因子と中空球の形状因子の分離が困難である。

このような解析に薄膜化による異方性の付与と GISAXS は非常に有効である。本発表では、GISAXS による測定とその DWBA による計算手法を紹介し、高度な薄膜構造解析が可能であることを示したが、同様の構造解析は GISANS でも可能である。GISANS には固体・水界面に形成する薄膜構造など埋もれた界面の構造解析を期待することができ、今後の中性子線の高強度化により日本においても実験が可能になることが期待される。

参考文献

- [1] 今井正幸, ソフトマターの秩序形成 第3章, シュプリンガー・ジャパン (2007).
- [2] P. Muller-Buschbaum *et al.*, Colloid and Polymer Science **277**, 1193 (1999). P. Muller-Buschbaum, R. Cubitt, and W. Petry, Langmuir **19**, 7778 (2003). O. Wunnicke *et al.*, Langmuir **19**, 8511 (2003). R. Steitz *et al.*, Europhysics Letters **67**, 962 (2004). S. Forster *et al.*, Journal of Physical Chemistry B **109**, 1347 (2005). R. Steitz *et al.*, Journal of Physics-Condensed Matter **17**, S665 (2005). P. Muller-Buschbaum *et al.*, Langmuir **22**, 9295 (2006). P. Muller-Buschbaum *et al.*, Langmuir **24**, 7639 (2008). E. Metwalli *et al.*, Langmuir **25**, 4124 (2009). P. Muller-Buschbaum *et al.*, Langmuir **25**, 4235 (2009).
- [3] B. Mahltig *et al.*, J. Colloid Interface Sci. **242**, 36 (2001). R. Lazzari, J. Appl. Crystallogr. **35**, 406 (2002). A. Gibaud *et al.*, Europhys. Lett. **63**, 833 (2003). A. Gibaud *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 6114 (2003). A. Gibaud *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 161403 (2004). I. Park *et al.*, Macromolecules **38**, 10532 (2005). B. Lee *et al.*, Adv. Mater. **17**, 696 (2005). B. Lee *et al.*, Macromolecules **38**, 4311 (2005). B. Lee *et al.*, Macromolecules **38**, 8991 (2005). B. Lee *et al.*, Macromolecules **38**, 3395 (2005). S. K. Sinha *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988). M. Rauscher *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 16855 (1995).
- [4] H. Yokoyama *et al.*, Adv. Mater. **16**, 1542 (2004). H. Yokoyama and K. Sugiyama, Macromolecules **38**, 10516 (2005). L. Li *et al.*, Adv. Mater. **16**, 1226 (2004). L. Li *et al.*, Macromolecules **39**, 4746 (2006).
- [5] H. Yokoyama *et al.*, J. Chem. Phys. **127**, 014904 (2007).
- [6] Y. Yoneda, Phys. Rev. **131**, 2010 (1963).