中性子反射率によるソフトマテリアルの表面・界面構造解析

高原 淳^{1,2}・小林 元康²¹九州大学先端物質化学研究所 ☎ 819-0395 福岡市西区元岡 744²JST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト ☎ 819-0395 福岡市西区元岡 744

(2012 年 2 月 10 日受付; 2012 年 3 月 8 日掲載決定)

Analyses of Surface and Interfaces of Soft Materials by Neutron Reflectivity

Atsushi TAKAHARA^{1,2} and Motoyasu KOBAYASHI²¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395²JST ERATO Takahara Soft Interfaces Project, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395

(Received February 10, 2012; Accepted March 8, 2012)

During the last 20 years neutron reflectivity has emerged as a powerful and important technique for the study of soft materials surfaces and interfaces. The selectivity and sensitivity afforded by deuterium/hydrogen labeling makes the technique particularly attractive for application to characterization of surface and interface, but also water/solid interface. This review provides a brief introduction of applications of neutron reflectivity to analyses of soft materials surface and interfaces.

KEYWORDS : neutron reflectivity, soft material, surface structure, buried interface, polymer brush

1. はじめに

X 線や中性子は、物質の表面に当たると反射する。表面が平滑であればよく反射するが、表面に凹凸があると散乱や屈折のため反射は弱くなる。これは、光の反射と同じである。

たとえば、シリコンウエハーなどの基板表面に調製した薄膜に X 線や中性子を当て、入射角と反射角が同じ角度になる対称反射の条件で反射強度を測定する。この場合膜表面からの反射と、膜/基板との界面からの反射が干渉するため、入射角の関数として反射率（反射中強度/入射強度）の振動が観測される。この反射率の入射角（あるいは散乱ベクトル）依存性を解析することで、膜の厚さ、表面の粗さ、膜厚方向の組成分布などを明らかにすることができる。

このような表面からの反射率で物質の表面・界面構造を解析する方法が反射率測定法である。特に中性子を使う場合を、中性子反射率測定法（Neutron Reflectivity :

NR）とよぶ。中性子は軽元素や磁性体に対する感度が高く、X 線に比べて水素に関する情報を選択的に識別する能力が高いため、特に水素を重水素に置換可能な有機高分子材料などのソフトマテリアル薄膜の構造解析で注目を集めている。また基板に中性子の透過性の高い Si などを用いて、基板側から中性子を入射し、重水素化溶媒を用いることにより固/液の界面などの「埋もれた界面」の構造解析が可能となる。

このような薄膜や埋もれた界面の構造解析は、薄膜構造の基礎学問のみならず、種々の材料の高機能化と関連してきわめて重要である。

2. 反射率測定の原理^{1~3)}

NR 測定は、積層構造を有する薄膜試料について、各層の組成およびそれらの形成する界面の粗さや拡散を評価するための手法である。試料表面から埋もれた界面までの薄膜深さ方向の構造を、非破壊で測定することができる。NR 測定では、入射角と同じ角度で反射された中性子を観測する。反射による移行運動量は、散乱ベクトル q として、次式で表される。

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 λ は中性子の波長、 θ は入射角である。測定の様式図を **Fig. 1** に示す。特に物質表面に対して垂直方向成分を q_z と表記する。

NR 測定における物質の屈折率 n は、次式で表される。

$$n \approx 1 - \left(\frac{\lambda^2}{2\pi} \right) (b/V) \quad (2)$$

ここで、 λ は入射中性子の波長、 (b/V) は散乱長密度 (Scattering length density, SLD) である。中性子の散乱の程度を表す量を散乱長 (b) といい、物質を構成する原子や分子の占める体積 (V) で割った値を散乱長密度という。屈折率が試料の電子密度に依存する X 線と異なり、物質の中性子に対する屈折率は、散乱長密度に依存した値となる。散乱長密度は、元素に依存するのみならず、その同位体によっても非常に異なった値を示す。この性質を利用して、高分子などの有機材料では、しばしば重水素化によるラベリングが行われる。これにより、X 線ではコントラストが小さく識別不可能な混合試料についても、中性子反射率では明確に識別することが可能となる。

多くの物質の中性子に対する屈折率は、1 よりもわずかに小さな値であるために、平坦かつ平滑な物質表面に、全反射臨界角よりも浅い角度で入射した中性子は物質の外部で光学的な全反射を起こす。入射角を臨界角以上にした時には、入射された中性子は物質表面で反射されるものと透過されるものに分かれる。この領域では、反射強度は q^{-4} に比例して急激に減少する。透過した波は、物質中において、密度の異なる界面で再び反射波と透過波に分かれる。各界面にて反射した波は互いに干渉し、Kiessig フリンジと呼ばれる干渉振動を生じる。この振動は、薄膜の散乱長密度および膜厚を反映したものとなる。**Fig. 2** に種々の膜厚 d を有するシリコン基板上の高分子薄膜からの反射率曲線を示す。膜厚の増加とともにフリンジの周期が短くなる。

Fig. 1. (color online). Schematic representation of the principle of NR.

一方、薄膜の表面や界面に粗さが存在すると、その層からの反射が減少し、反射曲線に変化が現れる。界面での原子の相互拡散や密度勾配が存在する場合も、拡散領域は粗さとして解析される。界面における組成分布は、深さの関数として、一般にガウス分布で表される。界面における組成分布が標準偏差 σ で表される粗い界面からの反射率 $R(q)$ は次式で表される。

$$R(q) = R_F(q) \exp(-q^2 \sigma^2) \quad (3)$$

ここで、 $R_F(q)$ は粗さのない理想界面からの Fresnel 反射率である。このように、反射率測定では、多層膜の各層からの反射およびその干渉を測定することで、多層膜の各層の膜厚や組成、また、層間の粗さに関する情報

Fig. 2. (color online). Schematic representation of the beam path in a film with thickness, d , on a substrate and reflectivity profiles calculated for uniform films of two different values of d as compared with the bare substrate Fresnel reflectivity. The b/V of the films and the substrate are fixed at $6.05 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and $2.15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, respectively.

Fig. 3. (color online). (a) NR profile and fitting curve of ca. 110 nm thick d-PS38k film. Solid curve is the result of model fit corresponding to the depth profile model of b/V shown in (b).

を得ることができる。

このようなNR測定のために、国内には原子炉の冷中性子を用いた、SUIREN, MINE (JRR-3)⁴⁾, パルス中性子源を用いたSOFIA (J-PARC)⁵⁾ (KENS, J-PARCで活躍していたARISA⁶⁾の後継装置)が稼働している。装置の詳細に関しては原報を参考にされたい。

Fig. 3は、シリコン基板上の重水素化ポリスチレン(数平均分子量 $M_n = 63000$) (d-PS38k) 薄膜のNRプロファイルおよび解析曲線, また, 解析に用いた薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイルを示す。この測定結果より算出されたd-PS38kの散乱長密度は $6.05 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。また, 散乱長密度プロファイルから明らかなように, d-PS38kのみの薄膜では, 空気層からd-PS38k薄膜層へと変化する薄膜表面, およびd-PS38k薄膜層からシリコン酸化膜およびシリコン基板へと変化する基板界面とともに鋭い散乱長密度の変化が起こっており, 薄膜表面および基板との界面ともに平滑で, 組成が均一な状態にあることが分かる。

3. ジブロック共重合体薄膜の構造解析

ジブロック共重合体は二つのブロックの体積分率がほぼ等しい場合には, ラメラ状のミクロ相分離構造を形成する。Fig. 4はシリコン基板上に成膜し, 十分に熱処理した末端カルボン酸を導入した対称重水素化ポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (P(dSt-b-MMA)-COOH, $M_n = 25.2 \text{ k}$, PS分率=41.6%) 薄膜のNR曲線とそれに対応する散乱長密度プロファイル(挿入図)である。測定はMINEで行った。この系はラメラ構造を形成し, NR曲線には膜厚に対応する干渉と長周期(約20 nm)に対応するブラッグピークが重なったものが観測される。特にこの結果からは空気界面に表

面エネルギーの相対的に低いPSが, また基板界面には表面エネルギーの相対的に高いPMMAが濃縮されていることが明らかである。このようにNRは埋もれた界面の構造評価にきわめて有効である。

4. (有機/無機) ハイブリッド薄膜の構造解析^{7,8)}

(有機/無機) ハイブリッド薄膜は電子材料, 光学材料などでの応用が期待されている。穂坂らはポリスチレン薄膜の熱的な安定性の向上のためオクタシクロペンチルオクタヘドラルシルセスキオキサン (CpPOSS) とのハイブリッド薄膜を調製した。CpPOSS/PS薄膜の深さ方向におけるCpPOSS分布構造はXPS測定では検討が困難であった, 基板界面付近における構造の評価を目的として, NR測定を行った。試料は, PSマトリックスとCpPOSSの散乱長密度のコントラストを増大するため, PSの重水素化物であるd-PS38kを用いて調製した。測定試料としては, 膜厚約110 nmのd-PS38k薄膜およびCpPOSS/d-PS38k (10/90, w/w) 薄膜を用いた。また, 散乱長密度を, 空気層は $0.00 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, シリコン基板上の酸化膜は $4.20 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, シリコン基板は $2.15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ として解析を行った。一方, CpPOSSの散乱長密度としては, CpPOSSの密度 1.33 g/cm^3 および散乱長 99.4 fm を用いて算出した $0.82 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ を用いた。

Fig. 5はCpPOSS/d-PS38k (10/90, w/w) 薄膜のNR曲線および解析曲線, また, 解析に用いた薄膜深さ方向の散乱長密度プロファイルを示す。CpPOSS/d-PS38k薄膜の散乱長密度プロファイルでは, 空気層から薄膜層へと変化する薄膜表面の組成変化が, d-PS38k薄膜と比較すると, 緩やかになっていることが分かる。これは,

Fig. 4. (color online). NR profile and fitting curve of ca. 70 nm thick P(dSt-b-MMA)-COOH diblock copolymer film. Solid curve is the result of model fit corresponding to the depth profile model of b/V shown in inserted figure. Right side is a schematic model of thin film. Blank area in the model was also filled with alternating layers of PS and PMMA.

CpPOSS が薄膜表面へ濃縮したことによる、散乱長密度の低い表面層の形成を表すものと考えられ、XPS 測定の結果を支持するものである。また、薄膜内部の散乱長密度は $5.75 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で、d-PS38k 薄膜よりも低い値となっている。この散乱長密度から算出された薄膜内部の CpPOSS の体積分率は 5.7% で、CpPOSS の添加量から算出された体積分率である 8.1% と比較すると、約 70% の値である。この結果は、XPS 測定から算出された、薄膜内部の領域における CpPOSS 濃度とよく一致する値となった。このことから、薄膜内部の領域における CpPOSS 濃度は、CpPOSS 添加濃度をわずかに下回る値であると結論づけることができる。また、薄膜層からシリコン酸化膜およびシリコン基板へと変化する基板界面においては、散乱長密度の低い層の形成が確認された。これは、CpPOSS の基板界面への濃縮を表す結果である。薄膜層から CpPOSS 濃縮層への散乱長密度の変化は緩やかに起こっており、CpPOSS 濃縮層と薄膜層の間は粗い界面が形成されていることが示唆されている。

以上のように、CpPOSS/d-PS38k 薄膜の NR 測定では、CpPOSS が薄膜の表面および基板との界面の双方に濃縮する傾向を有していることが明らかとなった。CpPOSS の基板界面への濃縮の駆動力としては、PS と比較して、Si-O 骨格を有する CpPOSS と基板との親和性が高いこと、また、CpPOSS が界面におけるエントロピー的な不利益を受けにくい低分子量成分であることが予想できる。CpPOSS の基板界面への濃縮は、基板と薄膜との親和性や、基板界面の粗さを変化させるもので、この CpPOSS の界面濃縮も、PS 薄膜の dewetting の抑制に対して大きく寄与している。

Fig. 5. (color online). (a) NR profile and fitting curve of ca. 110 nm thick CpPOSS/d-PS38k (10/90, w/w) film. Solid curve is the result of model fit corresponding to the depth profile model of b/V shown in (b).

5. 末端 POSS 修飾ポリスチレンハイブリッド薄膜の構造解析⁹⁾

CpPOSS と PS の相溶性を高め、膜の平滑性を向上し、より効果的に熱的安定性を向上させるために PS-CpPOSS/PS 薄膜を調製し、平滑な表面を有する PS 薄膜を調製した。薄膜の構造を解明するために NR 測定により PS-CpPOSS/PS ブレンド薄膜の深さ方向の組成分布評価を行った。PS-CpPOSS と PS マトリックスの散乱長密度 (b/V) のコントラストを明確化するために dPS-POSS を調製し、dPS-CpPOSS2.9k/PS44k (32/68, w/w) ブレンド薄膜を試料とした。

深さ方向の b/V を仮定し、モデル計算より解析した反射率プロファイルを **Fig. 6** に示す。PS および dPS の b/V 値はそれぞれ $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ および $6.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ とし、空気層、シリコン基板の自然酸化膜、シリコン基板の b/V 値はそれぞれ $0.00 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $4.20 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $2.15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ として解析を行った。バルクの b/V 値は $2.17 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と PS と比較して若干大きな値を示した。これは dPS-CpPOSS が薄膜深さ方向に分散しているためであると考えられる。薄膜表面における b/V 値は、XPS 測定より明らかとなった PS-CpPOSS の表面濃縮の寄与により、膜内部と比較して著しく高い値を示した。これに加えて、基板界面付近においても b/V が増加しており、dPS-CpPOSS2.9k は PS44k 薄膜中において表面および界面の双方に濃縮する傾向を有していることが明らかとなった。このような dPS-PCpPOSS の界面濃縮は、上述のように dPS-CpPOSS2.9k が PS44k に対してエントロピー的な制限を受けにくい低分子量成分であることに起因するものと考えられる。

dPS-CpPOSS2.9k の表面・界面偏析が PS 成分の重水素化にともなう同位体効果によるものではないことを確

Fig. 6. (color online). NR profile from 118-nm thick dPS-CpPOSS2.9k/PS44k thin film annealed at 393 K for 3h. The inset shows the scattering length density (b/V) profile used to calculate the reflectivity profile as the solid line.

Fig. 7. (color online). NR profile from 118-nm thick PS-CpPOSS2.5k/dPS38.5k thin film annealed at 393 K for 3h. The inset shows the scattering length density (b/V) profile used to calculate the reflectivity profile as the solid line.

認するために、軽水素と重水素のコントラストを反転させてNR測定を行った。測定には、ARISA反射率計を用い、PS-CpPOSS2.5k/dPS38.5k (28/72, w/w) ブレンド薄膜を試料とした。

深さ方向の b/V を仮定し解析した反射率プロファイルをFig. 7に示す。dPS-CpPOSS/PSブレンド薄膜の場合とは対照的に、バルクの b/V は $4.89 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ とdPSと比較して若干低い値を示し、また表面および基板界面における b/V は $1.38 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と著しく低い値を示した。すなわちPS-POSSは薄膜内部に分散して存在するものの、その一部は表面・界面へ選択的に濃縮していることが確認された。このようなPS-CpPOSSの界面濃縮は基板と薄膜の親和性や基板界面のラフネスを変化させるものであり、接触点の固定化をもたらすことが期待される。すなわち、PS-CpPOSS添加による薄膜のdewetting抑制には、PS-CpPOSSの表面および界面濃縮にともなう表面・界面の改質効果が大きく寄与している。

6. 高分子ブラシ水界面からの中性子反射率曲線

鎖末端の一方が固体表面・界面に化学結合や吸着により固定化され、かつ隣接鎖同士が接触するほど密に存在している高分子集合体を「表面グラフトポリマー」または「ポリマーブラシ」と呼ぶ¹⁰⁾。このポリマーブラシは平面基板の表面・界面のみならず、ブロック共重合体が形成したミセルや相分離構造の界面や、溶液中のコロイド粒子の界面にも存在し、その粒径や形状を決定づける重要な役割を果たしている。そのため、固体表面と外部媒体との界面におけるポリマーブラシ鎖の広がりや膨潤、収縮挙動などについて多くの研究が行われてい

Fig. 8. (color online). Chemical structure of polymer brushes and preparation scheme for surface-initiated controlled radical polymerization.

る^{10, 11)}。

ポリマーブラシの調製法として表面開始重合がよく用いられている。たとえば、Fig. 8のように基板表面に臭化アルキルシラン化合物を化学的に吸着させ、重合開始種を固定化する。この基板をメタクリル酸エステルなどのモノマー溶液に浸し、臭化銅などの触媒を適切な条件で作用させると基板表面の臭化アルキルが起点となってモノマーが連鎖的に反応（原子移動ラジカル重合）し、きわめて均一でグラフト密度の高いポリマーブラシが得られる。

このポリマーブラシを良溶媒中に浸漬するとブラシ層内は高分子濃厚溶液状態であるため高い浸透圧が発生する。個々の高分子鎖は膨潤するが高密度にグラフトされているがゆえに3次元に等方的に広がることができず、基板平面に対して垂直方向に伸長した分子形態をとる¹¹⁾。これが垂直荷重に対する強い反発力を生み、ブラシ表面同士を接近させても対向するブラシ鎖同士の相互貫入が抑制されるために、ブラシ界面の摩擦抵抗はきわめて低くなる。

この構造を分析するために本研究ではNR測定を試みた^{12, 13)}。中性子線は優れた透過性を有するために固体/液体界面の反射率測定が可能であり、重水素と軽水素の中性子散乱長密度の差を利用して溶液中の高分子電解質ブラシ薄膜の膨潤・収縮挙動を解析することができる。

Fig. 9はカチオン性高分子電解質であるポリ(2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド) (PMTAC) (Fig. 8) ブラシの重水および1.0 M NaCl 重水溶液界面におけるNR曲線と対応する中性子散乱長密度分布 (SLD) である。本実験では石英基板表面に調製したPMTACブラシと重水との界面に種々の角度で中性子ビームを入射し、反射率曲線を得た。このNR曲線をもとに基板と垂直方向のSLDを計算し、重水におけるPMTACブラシの膨潤膜厚を求めると75 nmであった。一方、NaCl 重水溶液中では38 nmであった。これは水溶液中の塩強度が増大することでカチオン

Fig. 9. (color online). NR profiles of (a) PMTAC brush/ D_2O , (b) PMTAC brush/1.0 M NaCl in D_2O , and (c)–(d) their corresponding neutron SLD profiles along with the distance from quartz surface, respectively. Scattering vector $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$.

間の静電斥力相互作用が弱められ、比較的伸長していた分子鎖が収縮した構造へ変化したためである。

一方、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)(PMPC)(Fig. 8)ブラシ鎖は塩存在下でも収縮せず、ほぼ伸びきり鎖の状態を維持していることがNR測定から明らかとなった(詳細データは省略)。PMPC分子鎖の広がりが塩濃度に依存しないことは松田らが動的光散乱測定¹⁴⁾から、菊地らが小角X線散乱¹⁵⁾から見出している。PMPCは生体細胞膜表面のリン脂質極性基に着目して設計された生体適合性電解質ポリマーであり、ホスホリルコリン基間の静電相互作用がきわめて弱く、特異な水和構造を有していることが塩濃度非依存性の要因と考えられている。

7. おわりに

以上、筆者らの代表的な研究例をあげてきたように中性子反射率測定は埋もれた界面の構造評価にきわめて有効である。このほかにも表面層への低分子成分の濃縮¹⁶⁾、積層膜界面での分子拡散¹⁷⁾、超臨界二酸化炭素中でのフッ素系高分子の膨潤挙動¹⁸⁾、水面上高分子単分子膜の構造解析¹⁹⁾の例が報告されている。

高強度の中性子源であるJ-PARCにおけるSOFIAの設置は、中性子の特徴である高い物質透過性と水素原子の識別能を活用し、ソフトマターに内在する界面の構造形成キネティクスや界面への分子吸着キネティクスの実時間解析、界面の3次元構造解析、電場や光などの

外場に対する界面応答、界面の動的揺らぎ解析などを行い界面ダイナミクスという新たな研究領域を開拓するものと期待されている。

文 献

- 1) T. Imae, T. Kanaya, M. Furusaka and N. Torikai : "Neutrons in Soft Matter" (Wiley, Hoboken, 2011).
- 2) T.P. Russell : Materials Science Reports, Materials Science Reports, **5**, 171 (1999).
- 3) 入門講座「中性子反射率測定」, 波紋, Vol. 18-Vol. 20 (2008-2010).
- 4) 山崎 大, 日野正裕 : 波紋, **19**, 34 (2009).
- 5) N.L. Yamada, N. Torikai, K. Mitamura, H. Sagehashi, S. Sato, H. Seto, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi and A. Takahara : Euro. Phys. J. Plus. **126**, 108 (2011).
- 6) N. Torikai, M. Furusaka, H. Matsuoka, Y. Matsushita, M. Shibayama, A. Takahara, M. Takeda, S. Tasaki and H. Yamaoka : Appl. Phys. A, **74** [Suppl.] S264-S266 (2002).
- 7) N. Hosaka, H. Otsuka, N. Torikai and A. Takahara : Langmuir **23**, 902 (2007).
- 8) N. Hosaka, H. Otsuka, M. Hino and A. Takahara : Langmuir **24**, 5766 (2008).
- 9) K. Miyamoto, N. Hosaka, M. Kobayashi, H. Otsuka, N. Yamada, N. Torikai and A. Takahara : Polym. J. **39**, 1247 (2007).
- 10) R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Caster and J. Rühe : Polymer Brushes (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 11) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto and T. Fukuda : Adv. Polym. Sci. **197**, 1 (2006).
- 12) M. Kobayashi, Y. Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishihara and A. Takahara : Soft Matter **3**, 740 (2007).
- 13) M. Kobayashi, K. Mitamura, M. Terada, N.L. Yamada and A. Takahara : J. Phys. : Conf. Ser. **272**, 012019 (2011).
- 14) Y. Matsuda, M. Kobayashi, M. Annaka, K. Ishihara and A. Takahara : Langmuir **24**, 8772 (2008).
- 15) M. Kikuchi, Y. Terayama, T. Ishikawa, T. Hoshino, M. Kobayashi, H. Ogawa, H. Masunaga, J. Koike, M. Horigome, K. Ishihara and A. Takahara : Polym. J. **44**, 121 (2012).
- 16) K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara and S. Tasaki : Macromolecules **35**, 4702 (2002).
- 17) D. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara and S. Tasaki : Macromolecules **36**, 1235 (2003).
- 18) T. Koga, P. Gin, H. Yamaguchi, M.K. Endoh, M. Asada, L. Sendogdular, M. Kobayashi, A. Takahara, B. Akgun, S.K. Satija and T. Sumi : Polymer **52**, 4331 (2011).
- 19) E. Mouri, P. Kaewsaiha, K. Matsuomoto, H. Matsuoka and N. Torikai : Langmuir **20**, 10604 (2004).