X線回折・散乱による高分子薄膜・表面研究

高 橋 功

関西学院大学理工学部 〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1

(2012 年 6 月 3 日受付; 2012 年 6 月 7 日掲載決定)

A Surface X-ray Diffraction Study on Polymeric Materials

Isao TAKAHASHI

Kwansei Gakuin University, 2-1 Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337

(Received June 3, 2012; Accepted June 7, 2012)

Grazing incident X-ray diffraction and X-ray reflectivity (XR) including non-specular XR can be effectively utilized for the study of structure and morphology of polymer thin films. In this article, some results on crystallinity of biodegradable polymers and glass transition phenomenon of ultrathin polymer films are briefly described.

KEYWORDS : X-ray reflectivity, polymer, biodegradable polymer, glass transition, thin films

1. は じ め に

高分子は人類史の中では比較的最近になってから認識された物質形態ではあるが、生体の構成要素であるのみならず、プラスチック製品・ゴムタイヤ・接着剤等の日常レベルの応用事例にも事欠かない身近な存在である。多くの場合、化学組成が同じでも重合度の異なる試料を調整することが容易であるため、低分子と異なり、分子の内部自由度を選択可能なパラメータとすることができ。分子の折れ曲がり、結合軸を中心とする回転、分子鎖の分岐、分子内・分子間での絡み合い、etc.といった低分子には存在しない概念にも事欠かず、トポロジー・物性・統計力学上の豊富な話題を提供してくれる。機械特性、光学特性、電気・誘電特性等のいわゆる物理特性の多くは重合度により変化する。俄かには信じがたいことではあるが（少なくともかつての筆者にはそう思えた）、多くの高分子では長大なひも状分子が主鎖方向にすべり拡散し、順次折りたたまれて配列していくことで低分子結晶と同じオーダー（ ~ 1 nm）の格子定数を有する結晶を形成する。これらの結晶は板状（ラメラ結晶）の外形を有し、分子鎖の一部はラメラ結晶からはみ出てラメラ間でアモルファス構造をとり続けるため、結

晶とガラス状態が共存するというケースが通例である。薄膜化した際に諸特性が如何に変化していくのか、どのような新しいサイエンスが出てくるのか、原因はなにか、の三点を明らかにしたいというのが、この分野の研究者に共通の研究動機であろう。薄膜化に伴い異方性と擬二次元性による種々の効果が生じることが予想される。更に表面の効果と、試料が基板に担持されている場合には基板との界面の効果が加わる。次元性とか異方性と言うと些か基礎科学的な響きがあるし、表面界面の効果といえはもう少し現実的なものとして捉えようとする意識が出てくるような気がするが、いずれにしてもこれらの要素は薄膜内の原子やキャリアの易動度、拡散の様子を大きく変化させ、分子や結晶の表面・界面・薄膜由来の配向性が生じる原因ともなり得て、それらが高分子特有のワイドレンジな空間・エネルギー構造の各階層に複合的に作用しあうことでバルク試料とは質的にも量的にも異なる物性が発現する。本稿における“薄膜”の膜厚は 10 nm 前後であり、読者の多くの方々には薄膜でも何でもないと感じられるかもしれないが、高分子の慣性半径は通常このレベルであるため、厚さ 10 nm の高分子を超薄膜とみなすことは追求しようとしている物理現象によっては十分に可能である。今日、高分子の表面・界面・薄膜における諸特性を利用したデバイスの研究が精力的に行われており、高分子薄膜の表面界面にお

ける分子配向やモフォロジーの評価研究は本質的に重要である。ただ、そのような高尚なことを考えるまでもなく、従来より高分子材料は被膜・コーティングとしてある程度の薄膜としての利用が積極的になされてきた。繊維としての高分子も、細い繊維ほど表面領域の高分子の比率が増大していくことから（直径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のナノファイバーでは 40% もの高分子が表面領域に属している）、合成繊維は高分子の表面領域の物理特性を活用することで実用に値する製品となり得てきたとも考えられる。生分解性高分子に関しても細菌による生分解が生じるのは表面であり、結晶性生分解高分子の分解速度は結晶面の指数にも依存すること等が知られている。以下の各節では筆者が経験した X 線表面回折・散乱ごとに紹介したい。

2. 生分解性高分子薄膜表面の結晶化

PHB (Poly[(R)-3-hydroxybutyrate]) は微生物により合成される環境調和型生分解高分子である¹⁾。生物由来高分子としては比較的高い融点 (175°C) を有し、熱可塑性、非水溶性、生体適合性等の優れた特性を示すため実用化を念頭においた研究例は豊富である。容易に結晶化するため、生体内で合成される高分子にありがちな強度の不足といった問題も回避可能である。逆に PHB の高い結晶化度は脆さの原因となり得るため、結晶性をほどほどのレベルに留めておく簡便な手法の開発が課題の一つであるとされている。薄膜・表面特性が良好であれば、応用の幅は更に広がるが、この場合表面領域のモフォロジーや硬度、薄膜化した際の機械的強度のバルクのそれとの差異と起源の調査を行う必要がある。

結晶性薄膜を評価決定する手法として Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD) がある。入射 X 線の試

料表面に対する入射角度を全反射の臨界角以下に設定し、検出器を Bragg 反射が生じる位置にセットしてやれば基板や試料のバルク領域に X 線を完済させることなく、結果的に薄膜・表面領域の結晶の情報が得られるという、シンプルかつ有効な手法である。

GIXD のモードとしては Fig. 1 に示したように回折 X 線の波数ベクトルの向きに応じて in-plane GIXD と out-of-plane GIXD の二種類がある。Fig. 2 は Si(100) ウエハー上に形成した 80 nm 厚さの PHB 薄膜を一昼夜低真空中で室温に保持した後の GIXD と粉末試料（バルク）の通常の回折パターン（WAXD）である²⁾。空間群と格子定数はそれぞれ $P2_12_12_1$, $a = 0.576\ \text{nm}$, $b = 1.320\ \text{nm}$, $c = 0.596\ \text{nm}$ であることが Fig. 2 (c) のバルク試料の反射の指数づけ等より確認されたが、Fig. 2 (b) の in-plane GIXD のプロファイルは Fig. 2 (c) と本質的に変わらないことから、薄膜中에서도結晶構造はバルクのそれと同じであると考えてよいことがわかる。しかしながら out-of-plane GIXD (Fig. 2 (a)) のパターンは Fig. 2 (b), 2 (c) とは大きく異なり、PHB 結晶中最小の回折角をもつ 020 反射のみが現れている。薄膜では表面由来の選択配向性が生じており、その結果多数の反射が out-of-plane GIXD では off-Bragg 条件にあったため観測されなかったという訳である。PHB 結晶は c 軸方向に厚さ 6 nm の厚さをもつラメラ状であるとされているが、このような薄膜中でもラメラ結晶が形成されるならば、out-of-plane GIXD で観測された 020 反射はそのような薄いラメラ結晶が表面に堆積した flat-on ラメラ（表面垂直方向に c 軸配向）ではなく、 b 軸が薄膜表面垂直方向に配向した edge-on ラメラからの回折であることになる。

Edge-on ラメラからの 020 反射の温度変化を観測したのが Fig. 3 である。昇温とともに強度が減少し、溶融後に急冷した後の室温 (Fig. 3 中の一番上のプロファイル) で 020 反射強度が復活している様が見てとれるが、

Fig. 1. Schematic representation of (a) in-plane and (b) out-of-plane GIXD measurements.

Fig. 2. (a) Out-of-plane and (b) in-plane GIXD profiles of PHB thin film. (c) A WAXD profile of bulk PHB.

Fig. 3. Temperature dependence of (020) Bragg reflection of PHB under out-of-plane GIXD conditions measured at an incident angle of 0.08 deg. Each data is shifted vertically for clarity. The measurement was performed under heating.

少し詳細に眺めるとこのデータは回折角の異なる2本の反射の消長を表していることがわかる。当初優勢であった低角の反射（面間隔 2.70 nm）が昇温により強度を減じ、はじめに少数派であった高角の反射（面間隔 2.54 nm）が高温で成長するものの、更なる高温ではそれも融解し、双方が融解した後の急冷下で再び低角の反射が形成されているという叙述で問題なからうが、この事実に対しては“PHBの表面領域では僅かに長い b 軸長（1.35 nm）をもつ結晶（低密度の準安定 edge-on ラメラ）が短時間のうちに形成されるが、高温ではより安定な短い b 軸長（1.27 nm）をもつラメラ結晶に取って代わられる”という解釈が成立する。バルク PHB 中のラメラ結晶の形成過程には詳しい研究があり、分子鎖が c 軸方向にヘリックスを形成しながら 6 nm 程度直進してから、 $a+b$ 方向に折れ曲がり、 $a/2+b/2$ だけ併進してから、向きを変えて再び $-c$ 方向に 6 nm の直進を行い……を繰り返しながらラメラが成長していく機構が提案されている³⁾。このモデルに従えば、低密度の準安定ラメラは表面領域の高い易動度の助けを借りることで面内方向に分子鎖の folding が生じることで選択的に形成されたものと考えられる（表面垂直方向に a 軸を向いて膜内部に成長していく edge-on ラメラや、分子鎖が表面に垂直方向に 6 nm ごとに上下する flat-on ラメラは不利となる）。バルクでは cold crystallization 条件であるが、表面のガラス転移温度の低さにより PHB 表面はそれ以外の部分よりも分子鎖の易動度が高い状態にあると考えられる。そのような易動度が高い領域で短時間に形成された低密度の準安定ラメラが昇温時のアニール効果で安定ラメラに転移するという二段階成長を示すことはあり得

ることであり、PHBの結晶化度の制御手法を確立していくうえで無視できないものを含んでいると思われる⁴⁾。

GIXDが表面領域や界面領域の結晶化の調査に有効であることを記したが、ポリマーブレンドの薄膜効果を利用することで PHB 薄膜の結晶化度をコントロールする手法と、結晶化温度の制御により PHB 薄膜の edge-on と flat-on ラメラの比率をコントロールする手法も確立しているので、興味ある方は文献をご参照いただきたい^{5,6)}。表面領域、薄膜の結晶構造・結晶性・配向性の制御法の開発・確立とその機構解明は生分解性高分子の更なる実用化に向けての課題である。薄膜表面を特定の面が配向した結晶で覆っておくことで生分解耐性を高め、膜内部の結晶化度をほどほどに保つことでプラスチックとしての延性や展性、光学特性、紫外線耐性などの諸性質を担保するというようなことが、今後どの程度まで可能となるであろうか。

3. 高分子薄膜のガラス転移

試料表面からの X 線の鏡面反射率（specular-XR）を測定して、理想的に平坦で均一の電子密度を有する媒質からの鏡面反射（Fresnel 反射）と比較することで、電子密度分布の深さ方向依存性や表面ラフネス、多層膜の膜厚や電子密度・界面ラフネスを精度よく決定することができる。原子レベルでの平坦性が保たれていれば、nm オーダーの膜厚を X 線波長の 1/10 の精度で評価することも可能である。物理学上の未解決問題の一つと称されることも多いガラス転移現象であるが、本稿では非平衡状態としてのガラス状態に固有の履歴やエージングが薄膜の閉じ込め効果や表面・界面の影響を如何に受けるのかということを示す一例として、Si(100)基板上にスピコーティングしたガラス形成ポリスチレン（PS）のガラス転移前後の膜厚の温度・履歴依存性について紹介する。

Fig. 4は膜厚 27 nm の PS 膜の膜厚の温度変化のグラフである⁷⁾。昇温による熱膨張が認められるが、83°Cで傾きが変わっていることがわかる。このグラフの勾配を膜厚で規格化したものは体積膨張率に相当する量（線膨張率）であるが、昇温時に $T_g = 83^\circ\text{C}$ で線膨張率に不連続なとびが生じていることになる。ガラス転移温度 T_g （ $\approx 100^\circ\text{C}$ ）以上の 120°C から降温すると液体相に相当する 120°C から 100°C までの範囲では昇温時と同一線状をたどりつつ膜厚が収縮するが、それ以下では線膨張率（グラフの勾配）が連続的に減少しはじめ、 80°C 以下では昇温時と傾きは同等である（線膨張率は等しい）が、室温では昇温時と異なる膜厚に落ち着いた。このように

Fig. 4. Temperature dependence of the thickness of a PS film.

Fig. 5. Thickness of a PS layer with thickness comparable to the radius of gyration. The heating rate was $1.1^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

ガラス状態は非平衡状態であるため、温度や圧力を指定しても体積などの巨視的変数は一意に定まらず、熱履歴等により影響を受ける。今回の昇温率、降温率ではバルク PS では T_g と T_f' はほとんど同一の値を示すことが確認されているが、薄膜では $T_g - T_f' > 15^{\circ}\text{C}$ が得られたため、薄膜ではバルクよりも履歴などの効果が顕著に現れる場合があることがわかる。

分子の慣性半径よりも薄い膜では、特に熱履歴の影響を受けやすい昇温条件下では特異な現象が現れる。**Fig. 5** は膜厚 $\approx$ 慣性半径の PS 膜の昇温時の膜厚の変化を示したものである。0.2~0.3 nm の不連続な膜厚の伸びが 80°C と 92°C で生じている。興味深いことに慣性半径の 3 倍程度の厚さの膜ではこのような膜厚の伸びは生じず、慣性半径の 2 倍厚の膜では 92°C でのみ膜厚の伸びが生じ、慣性半径の 1/2 倍の膜では 80°C でのみ膜厚の伸びが生じることが確認されている。ガラス状態からの測定の際には試料が既に非平衡状態にあるため測定までに試料が受けた履歴やエージングの効果があらゆる場面に現れてしまい、解釈は容易ではないが、表面からの深さに

Fig. 6. Thickness dependence of T_+ (○) and T_- (□). Scanning rates are $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a), $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b), and $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (c). The lines are guide for eyes.

依存する動力学的不均一性、基板の効果、慣性半径程度の膜厚による閉じ込め効果、etc. と多彩な原因が考えられている。このように超薄膜のガラス転移にはバルクと異なる現象があり、ガラス転移の理解に資する可能性がある。

Fig. 4 に示した膜厚の温度変化を見直してみるとガラス転移は T_g や T_f' になった瞬間に起こるのではなく、その上下の有限の幅をもつ温度領域で連続的に生じていることが認められる。このような転移幅の存在は広くガラス転移に共通する現象の一つであり、緩和特性を理解するためのきっかけを与えてくれる⁸⁾。PS 薄膜におけるガラス転移温度の上端 (T_+) と下端 (T_-) の昇温/降温率

と膜厚との間の一筋縄ではいかない相関の例を Fig. 6 に示す (転移幅は $T_+ - T_-$ で定義される)。Fig. 6 (a) は昇温率 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ のデータであるが、膜厚が薄くなるとともに T_+ は上昇するが、 T_- は低下して、結果的に膜厚の減少が転移幅の増大をもたらしていることがわかる。これが Fig. 6 (b) に示した昇温率 $0.05^\circ\text{C}/\text{min}$ になると T_+ 、 T_- ともに顕著な膜厚依存性は失われる。測定中最も遅い昇温率 $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 6 (c)) では、 T_- はほぼ一定であるが、 T_+ が膜厚の減少に応じて低下することで結果的に転移幅が減少している。ガラス形成高分子薄膜については膜厚が減少すると転移幅が増大するという報告と減少するという報告の双方があるが、転移幅と膜厚の関係は Fig. 6 に示したように、むしろ試料が受ける温度変化のスピードがそれを決定しているようである。性急な解釈は禁物であるが、慣性半径程度の膜厚を有する超薄膜で元々膜表面からの深さの関数として広く分布している緩和時間の一部が測定時の昇温率とマッチすることで極薄膜における T_+ と T_- が複雑に変化し、転移幅の膜厚依存性もそれに応じて複雑化してしまい、これまで薄膜の転移幅に関して統一した描像を共有することができなかったのではないかと考えている。

4. コロイド表面のクラスター構造

入射角と散乱 X 線の検出角が異なる XR を non-specular XR と呼ぶ。specular XR と non-specular XR との間には、バルクの Bragg 反射とその周囲に現れる散漫散乱と類似の対応関係が存在する。Specular XR が面内平均された表面深さ方向の電子密度分布 $\rho(z)$ を得るための手法であるのに対して、non-specular XR で得られる情報は表面領域における面内方向の電子密度の相関関数である。本稿では non-specular XR を用いた複雑系表面の電子密度の相関を伴うゆらぎ解析の例として、磁性コロイド表面のフラクタルなクラスター構造について紹介したい。

磁性流体は直径 10 nm 程度の磁性体ナノ粒子を分散させたコロイドであり、このサイズの微粒子はシングルドメインのため磁気モーメントが打ち消しあわずに超常磁性体として振る舞うとされている。Fig. 7 は磁性流体の non-specular XR と、同条件で測定した水面、Si ウエハーのそれである⁹⁾。X 線の照射面積の補正をしていない生データであるので非対称になっているが、磁性流体の反射率の散漫散乱成分が極端に大きいことがおわかりいただけると思う。液体表面のミクロなゆらぎで問題となるのは表面張力波であるが、磁性流体の non-specular XR の原因が表面張力波であるとして解析すると表面張力係数 $\gamma \sim 0.002 \text{ N/m}$ と異様に小さい値になってしまう。

Fig. 7. Specular and non-specular XRs of ferromagnetic fluid (LS-40) and that of water and Si wafer at $q_z = 0.114/\text{\AA}$ measured by a transverse scan.

Fig. 8. Log-log plot of non-specular XR at $q_z = 0.114/\text{\AA}$ after correction of the illuminating area of the incident X-ray beam. The measured intensity is denoted by crosses, part of which a power-law behavior can be seen. The dash-dotted curve is the calculated intensity by using the standard capillary-wave model with $\gamma = 0.002 \text{ N/m}$.

のみならず、Fig. 8 の破線と × 印 (実測値) との比較からもわかるように、表面張力波は磁性流体の non-specular XR の q_x 依存性を説明しない。そこで表面領域の静的な電子密度のゆらぎが表面張力波に乗ってゆらぐというイメージを立てて解析を行った。逆空間でべき乗的な減衰を示していることから静的な電子密度のゆらぎの相関関数としてフラクタルな凝集体を仮定したところ、non-specular XR 強度 $\sim q_x^{d-D+\eta}$ (d , D , η はそれぞれ系の次元 ($d=2$), 電子密度のフラクタル次元, $\eta = k_B T q_z^2 / 2\pi\gamma$) を得た。異なる q_z の 10 点で q_x の関数として non-specular XR を測定し、log 強度 - log q_x プロットした際の直線部より D と γ を求めたところ、 $D = 1.13$ (1) と $\gamma = 0.08$ (1) N/m となった。水の γ ($\sim 0.07 \text{ N/m}$) よりも大きい値であるが、この手の測定 & 解析としてはま

ずまの値である (fitting の結果は Fig. 8 の実直線)。二次元の拡散律速凝集機構等によるクラスターでは D は 1.7~1.8 の値をとるが、今回得られた値は微粒子が枝分かれの少ない鎖状構造をとる傾向があることを意味している。バルクでは磁性微粒子が磁気モーメント間の相互作用と熱揺らぎにより集合離散を繰り返すが、外部磁場が存在しない場合にも鎖状のクラスター構造をとることが予想されており、今回の結果との関連性が注目される。 D と γ の温度変化も測定されており、室温から 100°C の温度上昇で D は 1.13 から 1.11 へと更に 1 に近づく。熱揺らぎの増大により枝分かれが更に減少して直鎖状の形態をとっている可能性が考えられる。

2 個の石英ガラスないしは 2 個の Si ブロックを対向させることで形成した 300 nm のギャップに磁性流体を擬二次元的に閉じ込めた際の構造をアンジュレーターの高次光をガラスや Si ブロックの側面から入射するという方法で調査した。紙面の都合上詳しくは述べないが、基板の種類やギャップの幅に敏感に依存しない厚さ 40 nm 程度の層状構造が現れることが見いだされている。閉じ込められた複雑液体がバルクと異なるユニークな構造・特性を示す例は報告されているが、双極子-双極子相互作用する微粒子が閉じ込められた際に示す自己組織化構造は報告例も少ないため、更なる調査が必要である。

5. ま と め

筆者がソフトマターの表面・薄膜・界面構造の研究を始めてから 5 年以上になる。この間 SPring-8 でも産学連携を謳ったソフトマター専用ビームラインが建設され¹⁰⁾、研究者の数も増加傾向にあることは間違いない。ソフトマターの構造評価は SAXS によるバルク構造が

主ではあるが、XR, GIXD, そしてここでは紹介しなかったが反射型の SAXS (GI-SAXS) は今後急速に研究例が増すものと期待される。放射光の威力はこの分野でも絶大であるが、実験室レベルの X 線発生装置と回折計の組み合わせでも光学系と検出器の改良により、良質なデータが得られるようになってきている。このような状況故に、表界面の特性・閉じ込め効果を利用したインパクトのある複雑系マテリアルの創出がなされる日もそう遠くないように筆者には思われる。

シンクトロトン放射光の高輝度、並行性、波長選択性は本稿で紹介したほとんどの研究の遂行には不可欠の要因であった。SPring-8 の BL13XU での測定では坂田修身博士と田尻寛男博士、BL03XU では増永啓康博士と小川紘樹博士らにご指導いただくことで大失敗をすることもなく実験を続けることができた。この点どんなに感謝しても感謝し尽くすことはない。本稿で紹介した研究の SPring-8 (BL03XU, BL13XU) での課題番号は 2005B0453, 2005B0451, 2006A1426, 2007A1988, 2008A1649, 2010B7254, 2011B7254 である。

文 献

- 1) 岡村圭造: 高分子 **21**, 525 (1972).
- 2) K. Mori, et al.: *Macromolecules* **41**, 1713 (2008).
- 3) H. Sato, et al.: *Macromolecules* **39**, 1525 (2006).
- 4) J. Zhang, et al.: *Macromolecules* **38**, 4274 (2005).
- 5) X. Sun, et al.: *Polymer* **52**, 3865 (2011).
- 6) X. Sun, et al.: *Macromolecules* **45**, 2485 (2012).
- 7) C. Yan, et al.: *Polym. J.* **41**, 1036 (2009).
- 8) C. Yang, et al.: *Polym. J.* **43**, 390 (2011).
- 9) I. Takahashi, et al.: *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 244 (2003).
- 10) H. Masunaga, et al.: *Polym. J.* **43**, 471 (2011).