

## 特集 広がる加速器の利用 中性子

## 加速器中性子源の利用

## 中性子反射率法に基づく高分子・ソフトマターの界面構造解析

犬束 学\*・田中 敬二\*

## Neutron Reflectometry for Structure Analysis of Polymers and Soft Matters at Interfaces

Manabu INUTSUKA\* and Keiji TANAKA\*

## Abstract

Neutron scattering experiments including reflectometry have been utilized to analyze the structure and dynamics of polymers and soft matters because neutron beams possess the high penetrating power and high sensitivity to light elements. In this text the basics and experimental examples of neutron reflectometry, which is very powerful to investigate interfaces, are summarized.

## 1. 概 要

高分子やソフトマターの構造およびダイナミクスの解析において、中性子をプローブとした散乱法および反射率法は非常に有用である。特に、中性子反射率 (NR) 法<sup>1-3)</sup> はサブナノメートルオーダーの分解能を持ち、軽元素に対する感度が高く、更に試料の一部を重水素化することで試料間のコントラストを増幅させることが可能であることから、有機高分子材料の界面構造を観測するための手法として優れている。また、X線等に比べて物質透過力が高いため、液体界面や固体界面といった“埋もれた界面”を観測できる数少ない手法でもある。このため、NRによる研究は、空気/溶液界面における界面活性剤の作用、気液界面における不溶層や高分子の構造、気液および気固界面における洗浄膜と吸着等の空気界面化学、ラングミュアー・プロジェクト膜、高分子膜や半導体層等の固体膜、磁気多層膜や強磁性膜等と極めて広範、かつ、多様な対象に及んでいる。

異種相界面における材料物性は、材料内部におけるそれとは異なることが多くの系で明らかとなっている。このような界面における材料の構造および物性の解明は、学術的な興味はもちろん、

高機能材料を設計する上でも、有機・無機を問わず極めて重要である。例えば、軽さと強靭さを兼ね備えた材料として注目されるナノコンポジットなどの複合材料においては、それぞれの要素間の親和性が接着性に影響を与え、最終的には材料自体の特性を左右する。また、太陽電池やトランジスタなどの薄膜デバイスでは、小型化・薄膜化すればするほど材料全体に対する界面層の割合が大きくなり、界面における物性が重要となる。更に、多くの医療用材料では生体適合性が要求されるが、細胞およびタンパク質の吸着の制御において、水界面における材料の構造・物性の理解は必要不可欠である。しかしながら、水などの液体界面、および基板などの固体界面は一般に埋もれており、このような構造・物性を非破壊的に解析する手法は限定される。このため、液体・固体界面の構造を *in situ* で測定、解析する手法に産学両分野から期待が集まっている。

本解説では、NR法の原理と実験例について解説する。実験例としては非溶媒と接したポリスチレン (PS) の界面構造、および石英基板界面におけるポリイソプレン (PI) 架橋薄膜の良溶媒中での膨潤不均一性についての研究例を紹介する。

\* 九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 Department of Applied Chemistry, Kyushu University  
(E-mail: k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp)

## 2. 測定原理

### 2.1 平滑な界面での反射

物質の表面あるいは界面の構造は、可視光や X 線、中性子線等の反射率を測定することで解析できる。入射光と反射光の強度比で定義される反射率は、界面のラフネスや層構造等を反映した情報を含んでいる。反射率法では、反射率を散乱ベクトル（波長、入射角）の関数として測定し、得られるデータ、すなわち、反射率曲線を解析することで試料の深さ方向の構造を評価する。プローブに中性子線を使用した反射率法が NR 法である。

図 1 は平滑な物質界面における光の反射の模式図であり、シリコン基板と空気との界面などはこの代表例である。屈折率  $n_0$  の媒質 0（空気など）側から波数ベクトル  $\mathbf{k}_{in}=\mathbf{k}_0$  で入射した中性子の一部が屈折率  $n_1$  の媒質 1（シリコン基板など）に波数ベクトル  $\mathbf{k}_1$  で透過し、残りが  $\mathbf{k}_{out}$  で反射される。入射角=反射角= $\theta_0$ 、透過角= $\theta_1$  とすると、中性子線の波長を  $\lambda$  として、

$$|\mathbf{k}_{in}|=|\mathbf{k}_{out}|=|\mathbf{k}_0|=k_0=\frac{2\pi}{\lambda} \quad (1)$$

と書ける。反射による波数ベクトルの変化分、すなわち、散乱ベクトル  $\mathbf{q}=\mathbf{k}_{in}-\mathbf{k}_{out}$  について、図 1 より以下のように書ける。

$$|\mathbf{q}|=|\mathbf{k}_{out}-\mathbf{k}_{in}|=q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta_0 \quad (2)$$

吸収が無視できる場合、中性子にとっての物質中

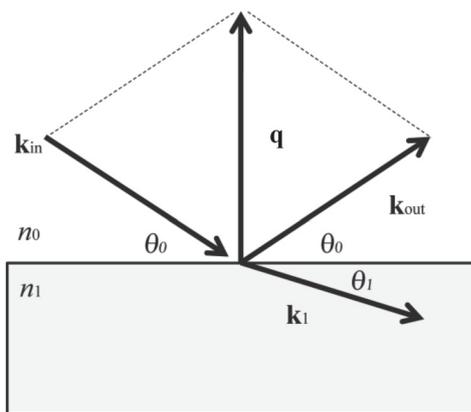


図 1 平滑な界面での反射。

の屈折率は以下のように書ける。

$$n_1=1-\frac{\lambda^2}{2\pi}\left(\frac{b}{V}\right) \quad (3)$$

ここで  $b$  は散乱長、 $V$  はモル体積である。 $(b/V)$  は散乱長密度と呼ばれ、物質に含まれる元素と密度から次式のように計算できる。

$$\left(\frac{b}{V}\right)=\frac{\rho N_A \sum b}{M} \quad (4)$$

$M$  は試料を構成する分子の分子量、 $\rho$  は密度、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\sum b$  はその分子を構成するすべての原子の散乱長の総和である。 $b$  の値は、原子番号に対してランダムに変化し、例えば水素 (H) では  $-3.74 \times 10^{-15}$  m、重水素 (D) では  $6.67 \times 10^{-15}$  m、酸素では  $5.80 \times 10^{-15}$  m、炭素では  $6.64 \times 10^{-15}$  m 程度である。一般に、高分子を構成する軽元素同士では散乱長に大きな差がないので、異なる高分子の間でも散乱長密度の差は大きくない。しかしながら、水素 H と重水素 D では散乱長が大きく異なるため、ポリマー同士あるいは同種のポリマーでもその一部、あるいは、全部を重水素置換することによって、他の物性をほとんど変えることなく散乱長密度にコントラストをつけることが可能となる。

次に、全反射の臨界角について考える。Snell の法則より、各層の屈折率と光の入出斜角度には次式が成立する。

$$n_0 \cos \theta_0 = n_1 \cos \theta_1 \quad (5)$$

ここで媒質 0 を空気とすると、 $n_0=1$  として式 (5) は

$$n_1 = \frac{\cos \theta_0}{\cos \theta_1} \quad (6)$$

となる。一般に、中性子に対する物質の屈折率は 1 より小さくなるので ( $n_1 < 1$ )、入射角を小さくしていくと、臨界角  $\theta_c$  以下で全反射が起こる。このとき、 $\theta_1=0$  となるので

$$\cos \theta_c = n_1 \quad (7)$$

と書け, 式 (3) より

$$\theta_c = \lambda \left( \frac{1}{\pi} \cdot \frac{b}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

となる. したがって, 臨界角における散乱ベクトルが求められる.

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_c = 4 \left( \pi \cdot \frac{b}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

ここで, 入射光と反射光の振幅の比として定義されるフレネルの反射係数  $r_{0,1}$  について考える.  $r_{0,1}$  は, 界面における波の連続性から

$$r_{0,1} = \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \quad (10)$$

と書ける. 実際に検出器で観測されるのは, 振幅の2乗に比例する入射光および反射光の強度である. 入射光強度と反射光強度の比として定義される反射率  $R$  は,  $r_{0,1}$  とその複素共役  $r_{0,1}^*$  を用いて

$$R = r_{0,1} \cdot r_{0,1}^* \approx \left( \frac{k_0 - k_1}{k_0 + k_1} \right)^2 \quad (11)$$

となる. これを  $q$  および  $q_c$  を用いて書き直すと,

$$R(q) = \left( \frac{q - (q^2 - q_c^2)^{\frac{1}{2}}}{q + (q^2 - q_c^2)^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \quad (12)$$

となり,  $q \gg q_c$  では

$$R(q) \approx \frac{16\pi^2}{q^4} \cdot \left( \frac{b}{V} \right)^2 \sim q^{-4} \quad (13)$$

と書ける. これは, 平滑な界面では  $R$  が  $q$  の-4乗に従って減少することを示している. 平滑な界面でのNRの一例として, 熔融石英基板と重水との平滑な界面での中性子反射率の計算値を図2に示している.  $q$  に対して  $Rq^4$  をプロットすると,

$q_c$  付近で極大値となった後, 一定値に漸近する.

## 2.2 粗さのある界面での反射

一方, 界面が diffuse で濃度勾配や, (相関のない) 粗さが存在する場合, 反射が起こりにくくなる. 界面プロファイルが誤差関数  $\text{erf}(z/2^{1/2}\sigma)$  で記述できる場合,  $R$  は膜の不完全性を表す特性長  $\sigma$  を用いて

$$R = \left( \frac{16\pi^2}{q^4} \left( \frac{b}{V} \right)^2 \right) \cdot e^{-q^2 \cdot \sigma^2} \quad (14)$$

と書け, 式 (13) で得られる反射率に指数関数  $\exp(-q^2 \sigma^2)$  が加わった形となり, 高い  $q$  領域では,  $q$  の-4乗より顕著な減衰を示す.

界面粗さに相関がある場合, 反射光は鏡面反射 (specular) 成分だけでなく, 非鏡面反射 (off-specular) 成分も含むことになる. 非鏡面反射成分の解析により, 界面におけるラフネスの相関長などの情報を得ることも可能である<sup>4)</sup>.

## 2.3 単層膜での反射

次に, 図3に示すような基板上に形成された厚さ  $d$  の単層膜における反射と屈折を考える. 多重反射を考慮しなければ, 反射振幅の和  $r_{01}$  は, 主に以下の2成分の足し合わせで表すことができる.

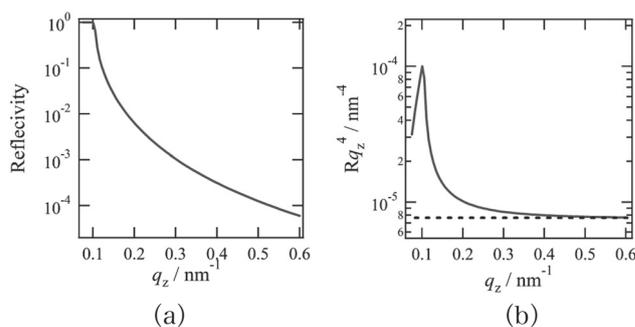


図2 平滑な界面での反射率 (a), および  $Rq^4$  (b) と  $q$  の関係.

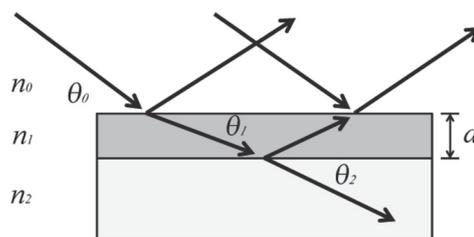


図3 平滑な単層膜界面での反射.

1. 媒質 0 (空気) と媒質 1 (薄膜) との界面において反射係数  $r_{01}$  で反射された波
  2. 透過係数  $t_{01}$  で媒質 0 から媒質 1 に透過し、媒質 1 と媒質 2 の界面において反射係数  $r_{12}$  で反射され、更に媒質 1 から媒質 0 に  $t_{10}$  で透過した波
- 以上より、

$$\tilde{r}_{01} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10} \exp(2ik_1d) \quad (15)$$

ただし、

$$k_1 = -\frac{2\pi}{\lambda} n_1 \sin \theta_1 \quad (16)$$

であり、 $\exp(2ik_1d)$  は位相差による干渉を表している。実際には透過係数は 1 とみなせるので、式 (15) は

$$\tilde{r}_{01} = r_{01} + r_{12} \exp(2ik_1d) \quad (17)$$

と書いてよい。この式から、反射係数および反射率が干渉により中性子の入射角と波長すなわち  $q$  の変化に対応して振動することがわかる。したがって、一般に単層膜からの NR は図 4 のようになる。図中に見られるような反射率が  $q$  の変化に対応して増減する挙動は Kiessig フリンジと呼ばれる。Bragg の干渉の式

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (18)$$

と  $q$  の定義 (式 (2)) から、薄膜の厚み  $d$  について、Kiessig フリンジの幅  $\Delta q$  と

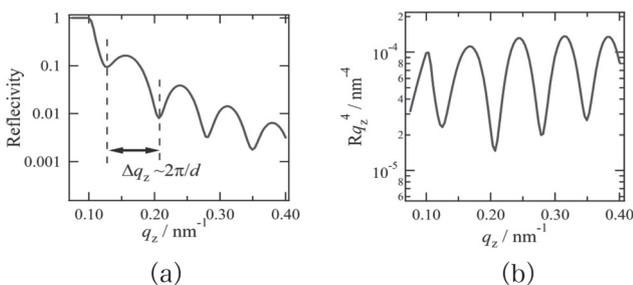


図 4 平滑な単層膜界面での反射率 (a), および  $Rq^4$  (b) と  $q$  の関係。

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (19)$$

の関係が導かれる。したがって、反射率のフリンジ幅から試料の厚さを求めることができる。多重反射を考慮した単層膜の反射係数  $r'_{01}$  は、Parratt による計算<sup>5)</sup> により

$$r'_{01} = \frac{r_{01} + r_{12} \exp(2ik_1d)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(2ik_1d)} \quad (20)$$

と求められている。

高分子試料の測定の場合、nm レベルの平滑性および中性子の透過率の高さから、基板としてはシリコンウエハーや石英基板がよく用いられる。通常、大気中あるいは真空中の測定では大気 (真空) 側から、液中測定では基板側から中性子線を入射させる。全反射は屈折率の高い側から低い側、すなわち  $(b/V)$  が低い側から高い側に光が入射した際にしか起こらない。測定した反射率の規格化には全反射領域の反射強度を用いるため、全反射が観測できないと解析が著しく困難になる。特に、溶媒に H 体を使用する際にはこの点を考慮する必要がある。

### 3. 測定例

#### 3.1 非溶媒界面におけるポリスチレンの凝集状態

水、メタノール、ヘキサンはポリメタクリル酸メチル (PMMA) に対して非溶媒であり、PMMA を巨視的に溶解させることはない。しかしながら、これまでの研究において、PMMA とこれらの非溶媒との界面層では膨潤および構造の再編成が起こることが明らかとなってきた<sup>6-8)</sup>。このような界面独特の挙動が、ポリスチレン (PS) のような特に極性の官能基を持たない高分子でも起こるのかを NR 法 (SOFIA@MLF, J-PARC) により確認した。

試料として数平均分子量 ( $M_n$ ) = 317k, 分子量分布指標 ( $M_w/M_n$ ,  $M_w$ : 重量平均分子量) = 1.05 の単分散重水素化 PS (dPS) を用いた。dPS はスピンキャスト法により合成石英基板上に製膜した。dPS 膜は真空下で 393 K, 24 h 熱処理を行っ

た. 偏光解析測定に基づき評価した乾燥状態での膜厚は 60 nm 程度であった. dPS 薄膜上にテフロン製リザーバーをマウントし, 液体と接触させた. 接触液体として水, ヘキサンおよびメタノールを用いた. これらの液体はいずれも PS の非溶媒であり, 溶解度パラメータおよび極性がそれぞれ異なることから選択した.

図 5 (a) は空気, 水, ヘキサンおよびメタノール界面における dPS 膜の NR 曲線であり, 1, 2, 3 および 4 の破線と実線はモデル散乱長密度 ( $b/V$ ) プロファイル (図 5 (b)) から計算した反射率曲線である<sup>9)</sup>. 実験で得られた反射率曲線と計算によって得られた曲線がよく一致していることから, 用いたモデル ( $b/V$ ) プロファイルは試料の密度分布をよく反映していると考えてよい.

空気中において, dPS 薄膜の表面近傍における ( $b/V$ ) 値の変化は急峻であり, 明確な層構造が観測されている. これに対して, ヘキサン中では dPS 層の ( $b/V$ ) 値は減少するとともに膜厚が増加していた. これは, dPS 層全体がヘキサンで膨

潤したことを示している. また, ヘキサン界面は空気界面よりも広がっている. 一方, 非溶媒に水およびメタノールを用いた場合の膜最外層における ( $b/V$ ) 値の変化は急峻であり, 界面・バルクともに膨潤は観測されなかった. したがって, dPS は水およびメタノール中では, 空気中とほぼ変わらない凝集状態をとるといえる.

NR 測定の結果から, 水やメタノールは dPS の凝集状態を変化させず, ヘキサンの場合のみ, 膜内および界面層の膨潤が起こるように思われる. しかしながら, 界面選択的な振動分光法である和周波発生 (SFG) 分光法により, 空気界面および各非溶媒界面における dPS の局所コンフォメーションを観測すると, それぞれの界面における SFG スペクトルは異なっていた<sup>9)</sup>. これは, 水およびメタノールとの界面においても, dPS 分子鎖のコンフォメーションが再構成されることを意味している.

### 3.2 石英基板界面における架橋ポリイソプレン薄膜の膨潤挙動

シリカ微粒子等の無機フィラーとゴムとの界面には, 分子運動が抑制された層が存在することが, 1970 年代頃から報告されてきた<sup>10)</sup>. 自動車用タイヤなどに用いられる無機フィラー添加ゴム材料の性能を更に改良するためには, この界面層の理解が重要だと考えられている. 無機固体/高分子界面の構造解析も, NR 法の得意とするところである. 石英基板上に製膜した架橋 PI 薄膜を, 良溶媒中に浸漬, 膨潤させることで, 石英界面近傍の凝集状態を膨潤度の不均一性として観測することができる.

試料として,  $M_n=91k$ ,  $M_w/M_n=1.08$  の PI を用いた. 光架橋剤により架橋した PI 薄膜を重水素化ヘキサン ( $n$ -ヘキサン- $d_{14}$ ) 中に浸漬させた際の界面における膨潤度の不均一性を, NR 法 (SOFIA@MLF, J-PARC) により検討した.

図 6 (a) は, 大気および  $n$ -ヘキサン- $d_{14}$  中における架橋 PI 膜の NR 曲線である<sup>11)</sup>. 図中のシンボルは実験から得られた反射率であり, 実線および点線は図 6 (b) に示したモデル ( $b/V$ ) プロファイルに基づく計算値である. ここで, 横軸の  $h$  は基板界面からの距離とした. 大気中および  $n$ -ヘキサン- $d_{14}$  中の両方で, 計算値が実験結果をよく再現したことから, 図 6 (b) の ( $b/V$ ) プロファ

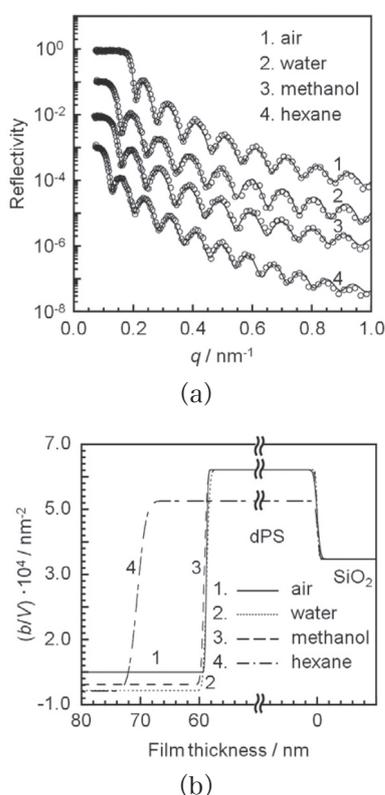


図 5 (a) 空気中, 水, メタノールおよびヘキサン中における dPS 薄膜の中性子反射率, および (b) フィッティングにより得られた ( $b/V$ ) プロファイル.

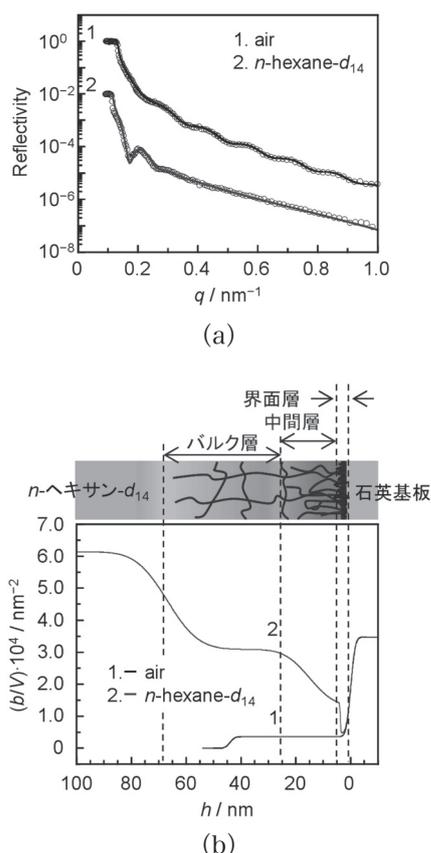


図6 (a) 空気中および  $n$ -ヘキサン- $d_{14}$  中における架橋PI薄膜のNR曲線。(b) フィッティングにより得られた  $(b/V)$  プロファイル。

イルは試料中の密度分布を正確に反映していると考えてよい。空気中の架橋PI膜の解析より得られた膜厚は、44 nm程度であった。 $n$ -ヘキサン- $d_{14}$  中においては、膜が溶媒で均一に膨潤する1層モデルおよびバルク層と界面層の2層モデルを仮定して計算した結果、実験結果を再現できなかった。バルク層に加えて、界面近傍に2層(界面層および中間層)存在するモデルを仮定した場合、計算値が実験結果をよく再現できた。この3層モデルにおいては、バルク層は良溶媒である  $n$ -ヘキサン- $d_{14}$  中で膨潤したのに対し、石英界面から2 nm程度までの層はほとんど膨潤していな

い。また、この界面層とバルク層をつなぐ10 nm程度の中間層においても、膨潤度はバルク層のそれよりも低いことが明らかである。このような2種類の界面層については、核磁気共鳴法に基づく先行研究<sup>10)</sup>とも整合する。

#### 4. まとめ

本稿ではNR測定の原理に加え、高分子材料における界面および薄膜の構造を解析した例を紹介した。NRは、高分子の表面・界面構造をサブナノメートルの高い分解能で分析できる強力な手法であるが、解析の際にはモデルフィッティングを行うため、得られるプロファイルは一義的には決まらず、別解が存在する可能性にも注意を払う必要がある。正しい解に収束させるためには、用いるモデルおよびパラメータの初期値、固定値を適切に設定する必要がある。また、他の界面選択分光法の測定と結果を比較することで、より精度の高い界面の構造解析が可能となる。

#### 参考文献

- 1) T. P. Russell, *Mater. Sci. Rep.* 5, 171-271 (1990).
- 2) H. Zabel, *Appl. Phys. A* 58, 159-168 (1994).
- 3) 鳥飼直也, 武田全康, 日本中性子科学会誌「波紋」18, 221-227 (2008).
- 4) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* 38, 2297-2311 (1988).
- 5) L. G. Parratt, *Phys. Rev.* 95, 359-369 (1954).
- 6) K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, T. Nagamura, *Langmuir* 24, 296-301 (2008).
- 7) A. Horinouchi, H. Atarashi, Y. Fujii, K. Tanaka, *Macromolecules* 45, 4638-4642 (2012).
- 8) A. Horinouchi, K. Tanaka, *RSC Adv.* 3, 9446-9452 (2013).
- 9) A. Horinouchi, N. L. Yamada, K. Tanaka, *Langmuir* 30, 6565-6570 (2014).
- 10) S. Kaufman, W. P. Slichter, D. D. Davis, *J. Polym. Sci.* 9, 829-839 (1971).
- 11) S. Shimomura, M. Inutsuka, N. L. Yamada, K. Tanaka, *Polymer* 105, 526-531 (2016).