

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17489

研究課題名(和文)GISAXS-CT法による機能性高分子薄膜材料の表面・界面の可視化

研究課題名(英文)Visualization of surface and interface in functional polymer thin films using GISAXS-CT

研究代表者

小川 紘樹(Hiroki, Ogawa)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00535180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、GISAXS法にCT法を組み合わせることで、面内方向におけるナノ界面構造を可視化することに成功した。GISAXS-CTシステムの構築のため、高精度並進(X)・回転( )機構を有した真空チャンバーの製作を行った。また、測定後の得られるデータは非常に膨大であるため、それらを解析するためのソフトウェアを開発した。実証実験として、パターンした金蒸着した試料上に、機能性高分子ブロック薄膜を2つの円上に塗布した試料を作製した。入射角を制御することで斜入射小角X線散乱を測定し、像を再構成したところ、金及び高分子材料を別々に再構成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Using grazing-incidence small-angle scattering (GISAXS) with computed tomography (CT), we have reconstructed the spatial distribution of a thin gold (Au) layer buried under a thin poly(styrene-b-2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) layer. Owing to the difference between total reflection angles of Au and PS-b-P2VP, the scattering profiles for Au nanoparticles and self-assembled nanostructures of PS-b-P2VP could be independently obtained by changing the X-ray angle of incidence. Reconstruction of scattering profiles allows to separately characterize spatial distributions in Au and PS-b-P2VP nanostructures.

研究分野：斜入射小角X線散乱

キーワード：表面・界面 高分子薄膜 小角X線散乱

### 1. 研究開始当初の背景

有機・高分子薄膜材料は非常に幅広い空間スケールで階層構造を有しており、それぞれの階層構造が相関することで物性を支配している。そのため、幅広い空間スケール(オングストロームからミクロンまで)での構造観察が非常に重要となってくることから、放射光や中性子を利用した構造評価法は非常に強力な手法である。その中でも、表面・界面のナノ構造は、高輝度な反射型のX線小角散乱法(GISAXS)を通して、明らかになってきている。今後、さらなる高機能化のための物質設計や最適プロセスを提示できる計測手法が求められている。特に、表面・界面構造を高い空間分解能で可視化できる計測手法が必要不可欠である。GISAXS法とは、薄膜材料に対してX線をすれすれに入射することで、小角散乱を得る手法である。しかしながら、得られる散乱像は散乱・反射・屈折の干渉により生じるため、解析的に複雑であることや、試料への入射角度が非常に浅い(0.1°程度)ことから試料表面上にフットプリントとして広がるため、位置分解能が低い。という2つの問題がある。そのため、これらの課題解決の観点から、GISAXS-CT法の開発により、有機・高分子薄膜材料のナノスケール構造の可視化評価法の開発が必要であると考えた(図1)。

### 2. 研究の目的

本研究では、GISAXS法にCT法を組み合わせることで、面内方向におけるナノ界面構造を可視化する考えに至った。X線CT法と同じ様に試料を回転しながらGISAXS測定を行うため、位置分解能はビームサイズと並進機構で決まることから、フットプリントの問題も解決する。

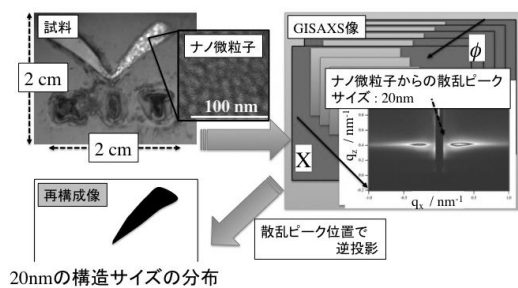


図1. GISAXSとCT法を組み合わせたイメージングの再構成手順。

具体的な目的として、高空間分解能GISAXS-CT測定及び解析システムの構築及び高空間分解能GISAXS-CTを用いた、機能性高分子薄膜材料の表面・界面ナノスケール構造の可視化を行った。

### 3. 研究の方法

GISAXS-CTシステムの構築のため、高精

度並進(X)・回転( $\phi$ )機構を有した真空チャンバーの製作を行った。位置分解能の向上のため、使用するX線のビームサイズは10~100  $\mu\text{m}$ と小さくする必要がある。そのため、高精度のXと低面プレの $\phi$ 機構を有し、且つ空気散乱を抑制するための専用の真空チャンバーが必要となってくる。また、実際の測定に際しては、開発した真空チャンバーのX・ $\phi$ 軸と散乱光を測定する検出器を同期するソフトウェアを構築する必要がある。また、測定後の得られるデータは非常に膨大であるため、それらを解析するためのソフトウェアを開発する必要もある。そこで、並進・回転機構と検出器を同期した全自動測定システムの構築を構築した。また、得られたデータの数は膨大になるため、データをイメージ像に再構成し、表示・解析するためのソフトウェアの構築も構築した。

### 4. 研究成果

実証実験として、真空スパッタリング法で表面に金、金/白金、白金、白金/金を”F”, ”S”, ”B”, ”L”の文字の形に蒸着したシリコン基板である(図2)。文字の大きさは3.0 mm角, 線の太さは0.20 mmである。このシリコン基板に、波長1.0 nm、試料位置でのビームサイズ横 200  $\mu\text{m}$  × 縦 100  $\mu\text{m}$ のX線を角度0.2°で入射し、散乱像を試料から1800 mmの距離にあるX-ray image intensifier with a cooled CCD (II + CCD) (Hamamatsu Photonics, V7739P+ORCA R2、ピクセルサイズ64  $\mu\text{m}$  × 64  $\mu\text{m}$ 、ピクセル数1344 × 1024 pixel)で測定した。この時のフットプリントは、ビームの進行方向と平行方向において28.6 mmに伸びているため、全浴である。検出器は、露光時間500 msで二次元像を測定した。試料をX線とは垂直方向のY軸方向に相対的な距離の20 mmを水平方向のビームサイズと同じ100  $\mu\text{m}$ の分解能でスキャンしながら測定した。また、回転角は、0°から180°まで3°の分解能で回転して測定した。

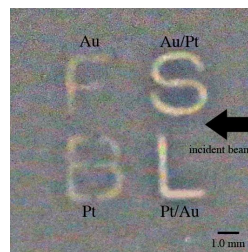


図2.無機測定試料の顕微鏡画像。

全面に金を蒸着したシリコン基板表面には、平均14 nmの間隔で微粒子が分散していることがFE-SEM像で確認された。図3(f)に試料のGISAXS像を示す。図3(a)~(e)はそれぞれ図3(f)中の位置(a)~(e)の強度から再

構成された像である。たとえば、金蒸着膜の散乱ピーク位置と同じ位置(a) ( $q_y = 0.45 \text{ nm}^{-1}$ ) の散乱強度をビーム位置に対して示すと、金で蒸着された”F”の文字が再構成された。位置(b)は金/白金の散乱ピーク位置であり、その強度からは金/白金で蒸着された”S”の文字が再構成された。 $q_y, q_z$  ともに大きな位置(d)の強度からはすべての各文字が再構成された。これにより、広角側の散乱は、すべての蒸着膜からの散乱であることが示唆された。位置(e)は非鏡面反射光であり、その強度からはすべての文字が再構成された。

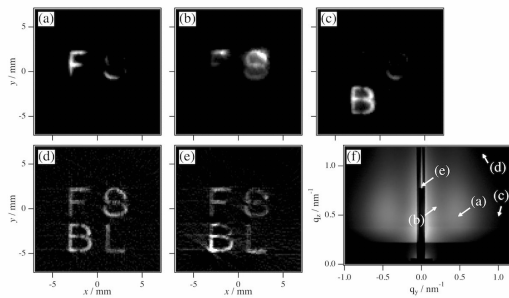


図 3. (a)-(e) 各  $q$  の位置から再構成した二次元像と金と金/白金からの二次元散乱像。

図 4 に示す様な金 (Au) 材料で”F”, ”S”, ”B”, ”L”のパターンに蒸着した試料上に、高分子ブロック薄膜を 2 つの円上に塗布した試料を作製した。ブロック共重合体は、ポリスチレン-*b*-ポリ 2 ビニルピリジン(PS-*b*-P2VP) ( $M_n=40,000$ - $b$ - $40,500$ ,  $M_w/M_n=1.08$ )を用いた。GISAXS は、Spring-8 における BL03XU で測定した。測定条件は、入射角  $0.10^\circ, 0.50^\circ$  で、フットプリントサイズは各  $5.7, 1.1 \text{ cm}$  であった。また、並進方向(X)のステップ間隔は  $100 \mu\text{m}$  で、 $\pm 10 \text{ mm}$  を測定し、回転角( $\phi$ )を、 $0^\circ$  から  $180^\circ$  までの  $3^\circ$  間隔で測定した。データの解析は、図 1 に示す様に、得られた散乱像  $I(q_x, q_z)$  をある In-plane ラインに切り出し、X 方向のスキャンを行う事で、二次元画像として構築した。その後、 $q_x$  の各位置におけるシノグラムを用いてシノグラムを作成し、像を再構成した。

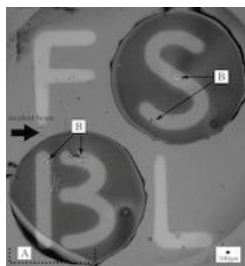


図 4. 高分子-無機測定試料の顕微鏡画像。

また、GISAXS の特徴として、入射角を

制御することで X 線の侵入長(試料厚み方向の空間分解能)を変えた散乱像を得ることができる。特に、高分子と無機では、全反射臨界角が大きくことなる。例えば、X 線波長  $0.1 \text{ nm}$  における Au 及び PS-*b*-P2VP における入射角に対する X 線の侵入長のプロファイルを図 5 に示す。PS-*b*-P2VP の全反射臨界角は、 $0.1^\circ$  であり、金では、 $0.44^\circ$  であった。入射角が  $0.10^\circ$  の時は、X 線は PS-*b*-P2VP では、膜内部まで侵入している。一方で、金への X 線の侵入長は表面  $1 \sim 2 \text{ nm}$  と小さい。さらに入射角が  $0.50^\circ$  と深くなると、金への X 線の侵入長が  $10 \sim 20 \text{ nm}$  になることがわかった。

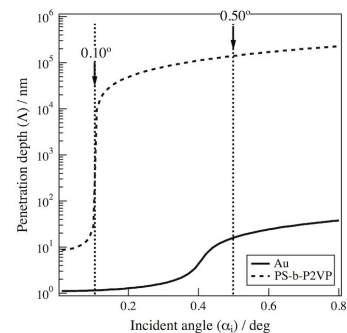


図 5. 金及び PS-*b*-P2VP における X 線の侵入長

図 6(a)には、入射角が  $0.10^\circ$  における PS-*b*-P2VP の部分から得られた二次元散乱像を示す。Yoneda line 上における( $q_y, q_z$ ) = ( $0.15 \text{ nm}^{-1}, 0.24 \text{ nm}^{-1}$ )の位置において、散乱ピークが観察された。 $q_y = 0.15 \text{ nm}^{-1}$  において、散乱ピークが発現していることから、表面と垂直方向に構造が形成していることが示唆された。

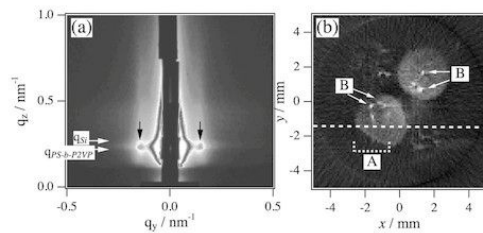


図 6. PS-*b*-P2VP 薄膜における(a) 2次元 GISAXS 像と(b)再構成像

図 6(b)には、図 6(a)の散乱ピーク位置において再構成した像を示す。 $x = -2.6 \sim 0.4 \text{ mm}$ ,  $y = -2.5 \sim 0.5 \text{ mm}$  and  $x = -0.2 \sim 2.8 \text{ mm}$ ,  $y = 0 \sim 3.0 \text{ mm}$  において、明確に円のパターンが観察された。断面プロファイルはほぼ一定であることから、シリンダー構造が均一に存在していることが示唆された。

図 7(a)には、さらに深く入射した入射角

が  $0.50^\circ$  の時の文字部分から得られた二次元散乱像を示す。 $(q_y, q_z) = (0.15 \text{ nm}^{-1}, 0.87 \text{ nm}^{-1})$  の位置において、ブロードな散乱ピークが発現した。一次元散乱プロファイルをフィッティングすることで凝集サイズを導出したところ、直径  $4.7 \text{ nm}$  程度であることがわかった。図 7(b)には、ショルダーピーク位置の  $q_y = 0.15 \text{ nm}^{-1}$  で再構成したところ、明確に文字部分が観察された。また、 $q_y = 0.36 \text{ nm}^{-1}$  で再構成したところ、“S”、“B”の輪郭部分が強調されて観察された(図 7(c))。一方で、 $q_y = 0.04 \text{ nm}^{-1}$  で再構成したところ、“F”、“L”の部分が強調されて観察された(図 7(d))。これらの結果から、蒸着条件が同じにも関わらず、各文字では、凝集サイズが異なるだけでなく、文字の線内部においても凝集サイズが不均一であることがわかった。この要因として、蒸着時に文字のマスクを通して行っているため文字の形状により蒸着条件が変わっていることが示唆された。

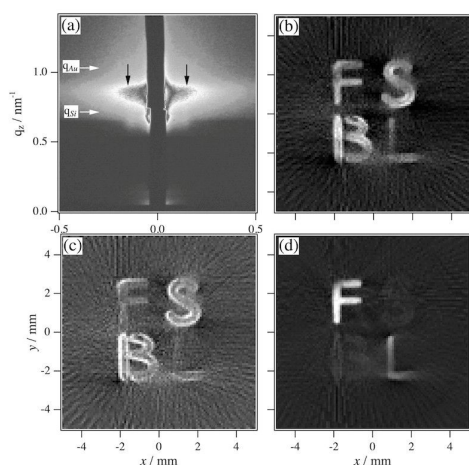


図 7. 金蒸着膜における(a)2次元 GISAXS 像と (b)-(d)各再構成像

本研究では、薄膜材料におけるナノスケールの高分子や無機構造の面内分布を可視化することに成功した。今後は、本手法を学術のみならず産業にも展開していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

・H.Ogawa, Y. Nishikawa, M. Takenaka, A. Fujiwara, Y. Nakanishi, Y. Tsujii, T. Kanaya. Langmuir 33, 4675-4681 (2017). doi:10.1021/acs.langmuir.7b00691

・小川紘樹, 辻岡宏太, 竹中幹人, 神谷和孝, 杉原武晴, 金谷利治, 高原淳, テンダー領域斜入射小角 X 線散乱法によるポリスチレン-b-ポリ(2-ビニルピリジン)薄膜の

深さ方向の構造観察, 高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol.74, No.2, pp.109-113(2017) .doi:10.1295/koron.2016-0058

〔学会発表〕(計 5 件)

・GISAXS-CT 法によるブロック共重合体薄膜におけるナノ界面の可視化 第 64 回高分子討論会 2015 年 9 月 15 日

・斜入射 X 線小角散乱法による高分子薄膜の構造観察 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会 2015 年 10 月 22 日

・GISAXS-CT による金ナノ微粒子とブロック共重合体パターン薄膜の可視化 第 65 回高分子討論会 2016 年 9 月 15 日

・GISAXS-CT による高分子-金微粒子パターン薄膜の可視化 第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2017 年 1 月 9 日

・放射光小角 X 線散乱-コンピュータトモグラフィ法による高分子表面・界面構造の可視化 第 66 回高分子年次大会 2017 年 5 月 30 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 紘樹 (OGAWA HIROKI)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 00535180

(2) 研究分担者

(3)連携研究者

(4)研究協力者 ( )