

最新評価分析講座 (第6講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [11], 348-352 (2020)

X線・中性子散乱～微小角入射散乱法による高分子薄膜・界面の構造解析～

鳥飼直也*†

*三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 三重県津市栗真町屋町1577 (〒514-8507)

† Corresponding Author, E-mail: ntorikai@chem.mie-u.ac.jp

(2020年5月7日受付, 2020年5月18日受理)

要 旨

量子ビームをプローブとする微小角入射散乱法として、X線・中性子による反射率法および微小角入射散乱法の測定原理と、それらを利用した高分子薄膜・界面の構造解析について概説した。X線および中性子に対する試料の散乱コントラストはそれぞれ電子密度および散乱長密度で定義され、中性子では軽水素と重水素の間の大きな散乱長の差を利用して重水素ラベルにより試料の物理的性質を大きく変えずにコントラストを付すことができる。またX線・中性子は物質透過性が高いために、物質内部に深く埋もれた界面を、非破壊かつ、さまざまな試料環境下においてその場観測できる。

キーワード：量子ビーム, 微小角入射散乱法, 非破壊, 埋もれた界面, その場観測

1. はじめに

近年、高分子材料は、省資源・軽量化の観点から、接着、塗装、被覆などさまざまな用途で薄膜として利用される機会が増えている。しかし、薄膜の厚みがnmオーダーまで薄くなると、空気表面および基板との界面における相互作用の影響が相対的に増すことで、薄膜が不安定になり、しばしば基板からの撥き、すなわち薄膜の脱濡れが生じる。いったん、薄膜の脱濡れが生じると、材料機能が損なわれることから、実用上の課題として、薄膜の脱濡れを抑制させるさまざまな試みがこれまでになされてきた¹⁾。また、昨今の材料に求められる性能の高度化・多様化にともない、それに応えるべく材料開発の一方方向性として、複数の異なる材料を組み合わせる、材料の複合化が盛んに進められている^{2,3)}。これら複合材料を構成する異種の材料の間には必ず界面が存在し、また分散相が小さいほど材料中に占める界面は広大な面積をもつことから、界面の性質を少し変えることが材料全体の性能に大きな影響を及ぼす。このような材料開発の観点から、物質間の界面や薄膜中における分散相のナノ構造を高い精度で調べられる測定手法が必要とされる。しかし、物質界面や薄膜が有する試料としての体積がきわめて小さいために、それらから得られる微弱な測定シグナルを精度良く計測することは一般に容易ではない。

本稿では、このような物質の界面や薄膜の高精度な構造解析法として有力な、量子ビームをプローブとする微小角入射散乱

法(反射率法および微小角入射散乱法)および、それらを利用した高分子薄膜・界面の構造解析例について解説する。

2. 測定原理^{4,5)}

2.1 X線・中性子の特徴

電磁波であるX線は、電子との相互作用によって散乱するために、原子番号の大きな元素ほど識別しやすい。一般に、高分子は軽元素で構成されていることから、質量密度が大きく違わない限り、異種の高分子はX線では区別しにくい。一方、中性子は電荷をもたず原子核との固有の相互作用によって散乱することから、元素の散乱能をあらわす散乱長 b は原子番号によらずランダムで、軽元素でも比較的大きな値を有する。中性子のプローブとしての最大の特徴は、同位体で b が異なることであり、とくに高分子の主要な構成元素の一つである水素の同位体、すなわち軽水素H($b = -3.74 \times 10^{-15} \text{ m}$)と重水素D($b = 6.67 \times 10^{-15} \text{ m}$)の間に符号の異なる大きな b の差が存在する。このことを利用して、高分子をはじめソフトマターが有するH原子のすべてあるいは一部をD原子で置き換える重水素ラベル法によって、試料の物理的性質を大きく変えることなく、試料中に中性子に対するコントラストを付すことができる。

一般に、X線および中性子に対する試料のコントラストは、それぞれ単位体積当たりの電子数および散乱長として、式(1)および式(2)で定義される。

$$\text{電子密度 (X線)} : \rho_e = (\sum n_{e,i}) dN_A / M \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{散乱長密度 (中性子)} : (b/V) = (\sum b_i) dN_A / M \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $(\sum n_{e,i})$ および $(\sum b_i)$ はそれぞれ試料を構成する元素の電子数および散乱長 b の総和をあらわす。また、 d は試料の質量密度 ($\text{g}/\text{\AA}^3$)、 N_A はアボガドロ数、 M は物質(高分子の場合には、構造繰り返し単位)の質量である。典型的ないくつかの物質に対する ρ_e と (b/V) を表-1にまとめる。

X線や中性子のプローブとしてのもう一つの特徴は高い物質



〔氏名〕 とりかい なおや
 〔現職〕 三重大学大学院工学研究科 教授
 〔趣味〕 ご当地ラーメン歩き, 野球観戦, 長距離走
 〔経歴〕 1997年名古屋大学博士(工学)。同年高エネルギー加速器研究機構助手。2003年同助教授。2009年三重大学大学院工学研究科准教授。2015年同地域イノベーション学研究所教授。2018年より現職。専門：高分子物性、コロイド・界面化学。