

高分子薄膜・表面の構造・物性研究における放射光利用の近未来展望

Future Prospects for the Application of Synchrotron Radiation to Analyses of Polymer Surface and Thin Films

高分子薄膜・表面研究会

Polymer Surface and Thin Films Research Group

高原 淳, 九州大学

佐々木 園, 高輝度光科学研究センター/SPring-8

Atsushi Takahara, Kyushu University

Sono Sasaki, JASRI/SPring-8

1. はじめに

高分子や有機分子組織体は電子材料、光学材料、接着・塗装材料、バイオ材料などの幅広い用途で、“薄膜”としての応用が近年拡大している。高分子薄膜は接触雰囲気や基板との比界面分率が極めて高いため、表面・界面近傍の化学・物理的相互作用が薄膜全体の構造に与える影響が著しく大きい。高分子や有機分子組織体は、nmから μm に及ぶ異なるスケールで階層構造を形成することが知られており、物性制御あるいは新規機能性を発現させるためには、階層構造の詳細を把握することが重要である。そのためには、様々の外場刺激下にある高分子薄膜および表面・界面の階層構造を精密解析して、階層構造の静的・動的特性と刺激-応答メカニズムをナノからメソスケールのサイズで明らかにする必要がある。

SPring-8 は、軟X線から硬X線までの広いエネルギー範囲で、細く絞られ拡がりにくい(低エミッタンス)、世界最高輝度の放射光を発生している。蓄積リングの電子軌道および輝度は、経時変化が極めて小さく、ビームの質と安定性の両面で世界最高のX線(特にアンジュレータ光源からのX線)を利用することにより、ラボスケールの実験では知り得なかった高分子薄膜・表面の構造的知見が明らかになってきている。X線のマイクロビーム・ナノビーム化技術と薄膜・表面からの微弱な散乱に対する高速計測技術をより高めて、今後十年間では、高分子科学と高分子産業の発展にブレークスルーをもたらす以下のような先端的研究の展開が期待される。

2. 高分子薄膜・表面構造物性で有望な放射光利用研究について

2-1 高分子薄膜・表面構造の深さ分布解析

高分子薄膜・表面の化学組成のデプスプロファイリングには二次イオン質量分析法、X線光電子分光法などの手法が用いられている。しかしながら高分子に特有の階層構造に関する情報を得るのは困難である。放射光 X 線を試料表面に対しすれすれの角度で入射した場合に発生するエバネッセント波を利用した GISAXS/GIWAXS(grazing incidence small-angle X-ray scattering/ grazing incidence wide-angle X-ray scattering. 以下 GISWAXS と表記) 測定において、X線の波長を変化させることにより深さ方向の階層構造に関する知見が得られ

る。高分子薄膜・表面構造のデプスプロファイリングのためには波長可変時におけるビームの定位置出射が求められる。この手法の実現により、高分子薄膜・表面の科学の新展開、機能特性と表面構造の関係が明らかとなり、産学の両面から重要な研究となる。

2-2. 高分子薄膜・表面の階層構造キネティクス研究

高分子薄膜・表面の動的階層構造の解明には、放射光の高輝度・高指向性X線を利用したGISWAXS測定が必要不可欠である。現在のGISWAXS法に、分光学的な手法との同時計測、走査フォース顕微鏡などの表面形態観察手法、高速計測技術などを積極的に導入する方向で計測システムを高度化することにより、温度や光などの外場刺激下での高分子薄膜・表面の動的階層構造と刺激-応答メカニズムをナノ・メソスケールのサイズで解明することが可能になると思われる。本研究は、産学の基礎・応用研究の観点から重要であり、ユーザーフレンドリーな計測システムの構築と基本計測の自動化に配慮する必要がある。

2-3. 高分子薄膜・表面のメソ構造可視化研究

高分子薄膜・表面のメソ構造は、放射光ナノビームを利用した高分解能イメージング法(あるいはX線位相CT)で可視化可能と思われるが、技術的に発展途上であるため、計測システムの高度化が必要である。イメージングデータに基づき構築した構造モデルに基づき、GISAXSデータ解析(シミュレーション)を行う。

2-4. 高分子薄膜・表面のダイナミクス研究

非常に干渉性の高い(コヒーレントな)X線を用いて回折像を測定すると、スペックルと呼ばれる粒状の回折が観測される。試料構造が時間的に揺らぐと、これらのスペックルもそれに対応して揺らぐ。そのため散乱揺らぎを観測することで、試料の構造揺らぎの測定が可能である。この手法は動的光散乱法をX線光源に置き換えたものでX線光子相関分光法(XPCS)と呼ばれる。この手法を微小斜入射角の条件で行うことにより、薄膜・表面の高分子鎖のダイナミクスが測定可能となる。このような測定のためにはコヒーレンシーの高い放射光源が必要不可欠となる。一方、二次元の検出器に関しても高速かつ二次元分解能の高いフォトンカウンティングシステムが求められている。

3. 将来性のある設備や研究組織・制度について

- (1) 大型予算課題枠の拡大：大型予算課題に対しては、全ビームラインの供給シフト数合計の5%を上限とし、かつ、ビームラインごとの利用時間の20%を超えない枠で、「成果公開・優先利用課題」としてBLを有料で利用可能な制度がある。本利用制度を緊急の実験にも対応できるように拡大して、大型の公的競争的研究資金に基づく研究課題実験をより積極的に採択する(研究成果の質と量の向上を図る)。
- (2) 新規ユーザー課題の枠取り：新規ユーザー課題の採択率を予め決めておく。特定の実験課題が数年にわたりBLで停滞しないようにして、新規先端研究成果の発信に努める(現在よりも、常連ユーザーの数を減らす方向)。

- (3) データ解析ソフトの充実：高分子表面・界面そして薄膜からの二次元小角 X 線散乱・広角 X 線回折データについては解析ソフトが開発されていない。産学の基礎・応用研究の視点から、二次元データ解析ソフトの開発を行なう必要がある。
- (4) サポートスタッフ数の増加： 共用ビームライン担当者数は現在約二名/ビームラインである。ユーザー利用支援を行いながら、実験法やデータ解析法の高度化に取り組む十分な人的および時間的余裕が確保できていないと思われる。ビームライン担当者(正規職員)数を増やし、欧米の大型放射光施設と同程度のサポート体制になるようにする。すなわち、ユーザー利用支援を行うサポートスタッフ数を約四名/ビームラインにする。