

BL08B2 兵庫県

兵庫県IDビームライン (BL08B2) では、これまで5年間に渡ってJST委託事業「地域結集型共同研究事業」に取り組んできた。本事業において、X線小角散乱ステーションの整備を行うとともに、ナノコンポジット材料をはじめとするさまざまな産業分野においてこれを活用してきた。さらにX線小角散乱法についての産業界の新たなニーズに対応すべく、BL08B2において薄膜材料のナノ構造を分析評価可能とする「斜入射小角X線散乱法 (GI-SAXS)」の新機能を開発した。また整備した機能性能を評価するため、加熱過程における金ナノ粒子ペーストフィルムの構造評価への応用を行った。

1. 斜入射小角X線散乱ステーションの整備

BL08B2のX線小角散乱ステーションは、機器のアライメントにレール駆動方式を採用し、SAXSカメラ用真空パスや標準試料ステージの交換や機能追加が容易に行える構成である。今回、斜入射配置専用的高精度試料ステージとこれを収める真空チャンバーを整備し、SAXSステーション上に追加することで、薄膜材料のナノ構造解析に有効である「斜入射小角X線散乱法」を実現した。本システムは試料チャンバー前後の光軸パスと接続可能であるためバックグラウンドを抑制した高S/N測定も可能である。また試料ステージについては、試料表面の角度および高さの両原点を精密調整できるよう複数の高精度駆動軸で構成した。

2. 性能評価実験

今回用いた金ナノ粒子ペーストは塗膜処理後に熱処理を加えることで、ナノ粒子同士が融着し金属調の外観や特性を呈するものである。特にエレクトロニクスへの応用として、ペーストを用いて基板上に配線パターンを直接描画し熱処理を施すことで、低電気抵抗回路の作製もなされている。整備したGI-SAXSステーションの性能評価の目的で、等温熱処理中における金ナノ粒子ペースト薄膜の構造変化を観察した。試料には金ナノ粒子ペースト (平均粒子径: $17\text{nm} \pm 3.6\text{nm}$) を約200nmの膜厚としてシリコン基板上に薄膜層で形成したものである。測定には波長0.1nmのX線を用い、試料表面に対して 0.18° の入射とした。加熱ステージを併用し、試料の熱処理を行いながらその場観察を行った。熱処理中の散乱パターン測定は、試料後方に配したSAXS専用のイメージングプレート検出器 (R-AXIS IV++, リガク製) を用いた (図1)。

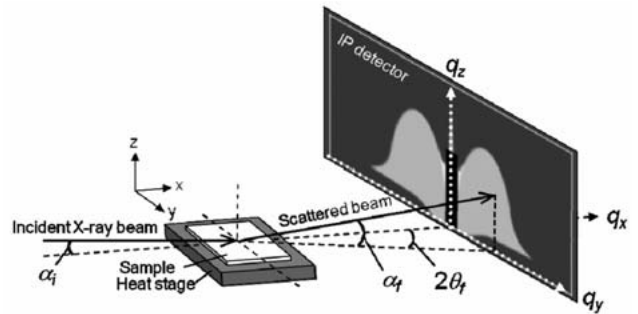


図1 GI-SAXSステーションによる測定配置の概略図。試料は加熱ステージ上に搭載し、GI-SAXS ステージに設置している。 α_i および α_f はそれぞれ試料表面に対するX線入射角および出射角、 $2\theta_f$ は図の水平面内における散乱角。

3. 評価結果

薄膜試料を熱処理しながら各経過時間において測定した2次元GI-SAXSパターンを図2に示す。熱処理時間の経過に伴い、矢印で示した方向 (q_y 方向) に沿ったストリーク (米田ウイング) が、高角度側 (低 q_z 側) に徐々にシフトした。この結果は熱処理によって薄膜の平均密度が増加していることを示すものである。熱処理時間が18分までのパターンでは、時間とともに $2\theta_f = 0.18^\circ$ 付近のピーク強度が増大しているがこれは、ナノ粒子の面内方向における約31nm間隔の配列に対応しており、熱処理によって高い規則性でナノ粒子が再配列していることがわかった。熱処理

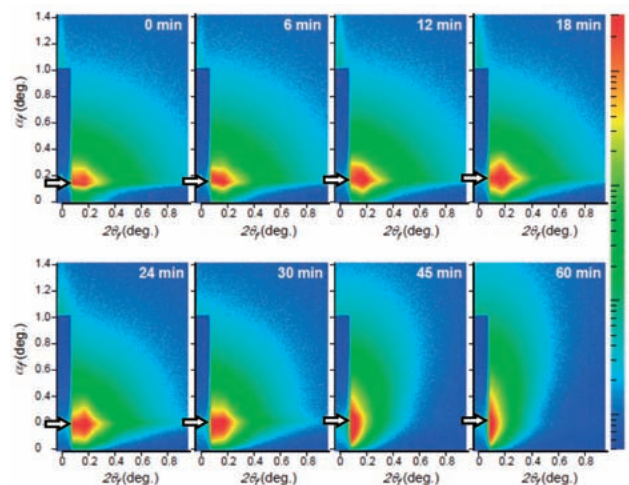


図2 BL08B2においてGI-SAXSで測定された金ナノ粒子薄膜の2D-SAXSパターン。熱処理温度280度において時間とともにSAXSパターンを測定。

時間18分のパターンを解析した結果、薄膜中に分散しているナノ粒子サイズは直径 $16.8\text{nm} \pm 4.2\text{nm}$ の球状粒子であるが、これはペースト原液中に分散しているナノ粒子形状とほぼ一致しており、熱処理時間18分までの間は粒子再配列が進むもののナノ粒子同士の融着までは始まっていないことが確認できた。一方、熱処理が18分経過の後は、 $2\theta_f = 0.18^\circ$ 付近のピークが消失するとともに、表面方向は低角度側（高 q_y 側）に強度が集中し、逆に表面法線方向の散乱は高角度側（低 q_z 側）へ広がっている。これは、近接ナノ粒子の融着により異方性の粒塊（高さ<横方向のサイズ）が成長していることを示唆しており、熱処理後に行ったFE-SEMの観察結果と一致した。

以上の実験結果から、BL08B2のGI-SAXSを利用することで金ナノ粒子の再配列の反応プロセスを解明することができたとともに、材料のその場観察においても有効な分析機能となることを実証することができた。

今後、産業界における薄膜ナノ構造評価のニーズに対してGI-SAXS ステーションを供用する予定である。

(財) ひょうご科学技術協会
横山 和司