



先端研究施設共用促進事業
フォトンファクトリーにおける産業利用促進

課題番号： 2010I012
研究責任者： (株)豊田中央研究所、荒木 暢
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-11D
利用期間： 2010 年 10 月～ 2011 年 12 月

軟 X 線共鳴反射率及び散乱によるポリマー複合材料の研究
Resonant Soft X-ray Reflectivity & Scattering Studies in Polymers

荒木 暢
Tohru Araki

豊田中央研究所
TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

アブストラクト：

ポリマー/金属、ポリマー/ポリマー界面の構造を理解するために、軟 X 線共鳴反射率・散乱手法を適用するためのフィージビリティスタディを行った。Si 基板上に製膜した Polystyrene/Polymethylmethacrylate 2 層膜について炭素の K 吸収端領域のエネルギーでの反射率測定を行い、定性的ではあるが、予想した入射 X 線エネルギーに依存した結果を得た。

We conducted the feasibility studies to apply the resonant soft x-ray reflectivity & scattering techniques for understanding the polymer/metal and polymer/polymer interfacial structure. We measured the reflectivity of the polystyrene/polymethyl methacrylate bi-layer films prepared onto the Si substrate in Carbon K-absorption energy range. The results showed the reasonable incident x-ray energy dependence qualitatively.

キーワード： Resonant Soft X-ray Reflectivity, Resonant Soft X-ray Scattering, Polymer

1. はじめに：

現在、人と、地球と共生できるクルマ社会を目指した「サステイナブル・モビリティ」を実現するための様々な研究開発を進めている。そのひとつである「車両の軽量化」は、CO₂ の排出量を減らし、省エネルギーを目指す上で、重要かつ、そのインパクトも大きい。

車両重量を10%軽量化することで燃費が10%以上向上すると報告されている。リサイクルを念頭においた軽量化には、自重の軽いアルミニウムや樹脂(ポリマー)の利用が進められている。使用場所・用途に応じて、耐高温性、耐腐食性、耐燃料油性、高剛性といった性質が求められ、単一のポリマーでその性能を発現させることが困難なことが多く、複数の素材を混合するか、接着により張り合わせることで、その要求性能を満たしている。例えば、ガラスや炭素繊維をポリマーに添加することでその強度を著しく向上することが出来る(旅客機やレーシングカーに用いられている炭素繊維強化樹脂)。また、鋼材と異なり溶接などの接合技術が使用できないため、ポリマーを高温で融解させて接着させる

か、別途接着剤を用いることになる。このようにして形成される界面における接合メカニズムは未だ十分に理解されておらず、金属とポリマー界面に、どのような結合が形成されているかといった基本的な理解が、接合強度や耐久性の向上に重要な情報となる。

目的・目標

1) 複数のポリマーと無機材料の混合材料、2) 異種材料の接合といった複合材料の研究開発を推し進めていくために、1) の場合は、混ぜ合わせた材料の組成分布、2) では、その界面の状態の知見を得ることが重要となる。本研究では、これまで、中性子や硬X線を利用した散乱・反射率に対して、軟X線吸収分光法を基礎にした散乱・反射率手法により、重水素ラベルのような試料に手を加えることなく、異なる化学結合由来の高いコントラストを生かした構造解析を行うことである。ポリマー/ポリマー(接着剤)、ポリマー/金属、ポリマー(接着剤)/金属の三つの界面に着目し、各層の密度、界面粗さ、界面に副次的に形成される層の有無といった情報と接合強度などのマクロ物性との相関を調べ、接

合メカニズムの理解が最終的な目標となる。また、相補的な情報として、断面切片の作製を行い軟X線顕微鏡による観察も行った。

但し、世界を見渡しても、このような軟X線共鳴反射率・散乱用のビームラインは未だ珍しく、今回実験で使用したBL11Dでは、まず、モデルとなるポリマーの二層膜について、テスト実験を行った。

2. 実験：

実験は、BL11Dに設置された反射率計を用いて行い、炭素のK吸収端領域で入射エネルギーを変えて反射率測定を行った。

今回測定した試料は下記の通りである。

- 1：Si基板（未処理）
 - 2：1の基板の上に製膜したPS膜
 - 3：1の基板の上に製膜したPS/PMMA 2層膜
- (PS: Polystyrene, PMMA: Polymethylmethacrylate)

いずれの膜もスピんキャストにより作製し、真空炉にて加熱を行った。

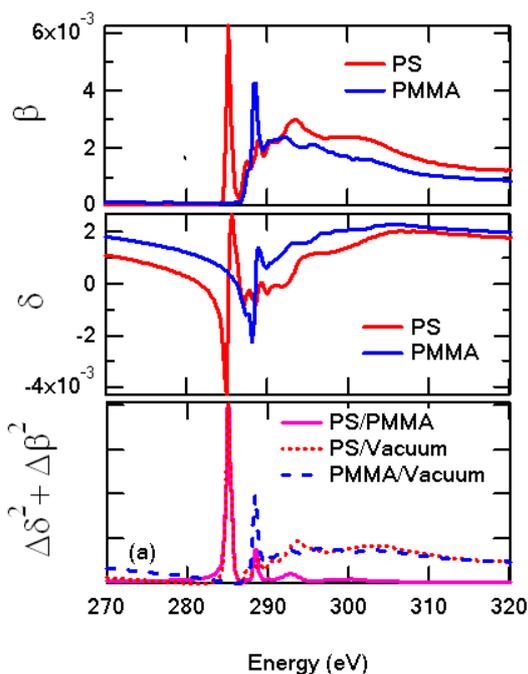


図1 PS, PMMAの屈折率（上段： β 、中段： δ ）とそれらから計算した各界面からの反射率（下段）の炭素K吸収端領域のエネルギー依存性

図1は、PS/PMMA 2層膜について、各々の成分のNEXAFSスペクトルから求めた β と δ 、および反射率を示している。吸収端近傍で反射率が大きく変化することが分かる。PS/PMMA, PS/Vacuum, PMMA/Vacuumの各界面からの反射率を見積もったのが下段の図である。

測定では、この計算した反射率や過去の文献を参考にして、入射X線のエネルギーを選択した。

3. 結果および考察：

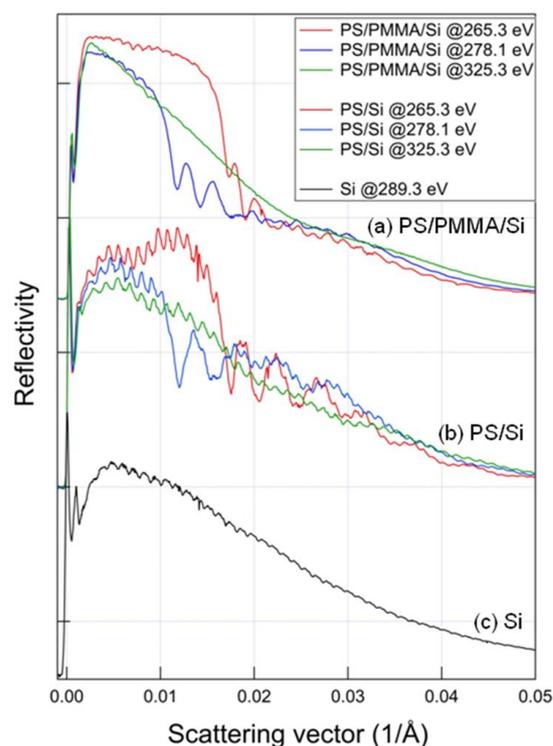


図2 Si基板上に製膜したPS/PMMA 2層膜(上)、PS単層膜(中)、Si基板(下)の反射率

図2が試料1, 2, 3について測定した反射率の結果である。(a), (b)のPS/PMMA 2層膜、PS単層膜については、三つの異なる入射X線エネルギーの結果を示した。(c)参照用に測定した自然酸化膜のついたSi基板に見られるフリンジの周期からは通常自然酸化膜の二桁以上の膜厚に対応することになり現実的でなく、高次光の影響などが考えられる。二つのポリマー膜でも同様の周期の短いフリンジについても同様に考えるが、試料作製上の問題も排除できない。但し、エネルギーを変えたことによる低角側に見られる臨界角由来の構造のシフト、単層から2層と全体の膜厚が大きくなった時のフリンジ間隔の減少といった定性的ではあるが、予想した結果が得られている。

4. まとめ：今回は最初のステップで終わってしまったが、各ポリマーのNEXAFSスペクトル測定から高次光などの単色化されたX線の純度を確認した上で、再度、膜厚・構造の既知のポリマー多層膜について検証を行う必要がある。また、高角側間で測定するには、検出器の変更（現在はPINフォトダイオード）も考える必要がある。

参考文献

- [1] C. Wang, T. Araki, B. Watts, S. Harton, T. Koga, Tadanori, S. Basu and H. Ade, Journal of Vacuum Science & Technology A 25, 575-586 (2007)