

X線/中性子反射率法を用いた有機薄膜の構造解析

X線 or 中性子の利点を生かした競争的利用と X線 and 中性子の利点を生かした協奏的利用

山田悟史

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 量子ビーム連携研究センター
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1



X線/中性子反射率法は干渉を利用して深さ方向に対する屈折率分布を評価する手法で、数 nm から数百 nm の薄膜が主な測定対象となる。似たような手法ではあるが、X線と中性子で相互作用が異なるため、互いに得手不得手を補完できる関係にある。本稿では、反射率法の原理について X線/中性子線で同じ点、異なる点を強調しながら概説し、これらを同時に用いた研究例について紹介した後、今後の展望について述べる。

1. X線・中性子線の競争的利用と協奏的利用

X線と中性子線は共に原子・分子スケールの構造観察に適したサブ nm~nm 程度の波長を有しており、回折・小角散乱・反射率をはじめとした弾性散乱実験や分光実験、イメージング実験、二次放射線を利用した元素分析など、類似した実験手法も多い。加えて、電磁波と物質波の差はもちろん、物質との相互作用や発生原理の違いなどにより、それぞれ得手不得手が異なる。このような背景により両者は比較される機会が多いが、特に中性子は (J-PARCで大幅に改善されたとはいえ) 放射光と比較してビーム強度が弱い上に実験施設も少ないこともあって、「中性子でないといけない実験」を追い求めがちであるように感じる。実際には「どちらでも可能」な実験も多いのだが、実験室スケールでも実施可能であることを含めたビームタイムのオペラビリティ等を考慮すると、どちらでも可能であれば X線を用いるのが普通である。この状況を多少極端に言うと「X線で実施可能な実験」と「中性子でないといけない実験」との競争的な利用形態となっており、両方のプローブを使用した場合も「互いのデータを補完する」というより「それぞれ別の情報を取得する」ケースが多いように思う (状況は測定対象や研究分野によって状況は異なるため賛否両論あると思うが、筆者の専門とするソフトマターにおいては、そういった傾向にあると感じている)。もちろん、研究においては利用可能な手段は多いに越したことは無い。ある知りたい情報に対して X線で難しそうなら中性子はどうか？という選択肢が増えるだけでも、研究の幅は広がるであろう。一方、ある興味深い現象を示唆する結果が得られたが証拠としてはまだ弱い、という状況においては、同じ条件で X線のデータと中性子のデータを測定し、それらを「協奏的に」活用して評価精度を上げることもまた重要となる。

そこで本稿では、筆者が専門とする X線/中性子反射率法を用いた表面・界面の構造解析について、最初にその原理を X線/中性子線で同じ点、異なる点を強調しながら、なるべく一般化した形で概説する。その後、X線・中性子線の競争的利用と、それを積極的に融合させた協奏的利用について有機薄膜の研究例を紹介し、最後に今後の展望について触れたい。

なお、中性子反射率法の原理や装置については講義の動画を YouTube にアップしている¹⁾。講義資料もそこからリンクしてあるので、適宜参照されたい。

2. 反射率法を用いた表面・界面の構造解析

異種の物質が直接接する表面・界面において、物質はバルクと異なる特異な振る舞いを示すことが広く知られている。例えば、電池の電極においては、まさに界面で電気化学反応が生じ、その結果として電子およびイオンが移動し、充放電が行われる。また、薄膜化することによって界面の性質が顕在化するため、巨大磁気抵抗効果のようにデバイスへの応用が可能な現象が生じる事も知られており、表面・界面の示す特異的な性質は学術的に興味深い研究対象であることはもちろん、工業的にも重要であると言える。このような表面・界面の特異的な挙動を理解するためには、当然ながらそれを観察する実験方法が必要になる。物質表面の観察には走査型プローブ顕微鏡のように相互作用を直接計測する方法もあるが、ここでは量子ビームの干渉を利用した観測法に着目する。

可視光の干渉を例に挙げると、シャボン玉、貝殻の真珠層、コガネムシのような甲虫の殻など、見る角度によって色が変わる、いわゆる構造色が最も身近であろう。これは入射角と反射角が等しい鏡面反射において、次式で示す干渉条件を満たす際に、表面で反射した光と一度膜に侵入し

て反対側の界面で反射した光が強め合う事に起因している。

$$2dn \sin \theta = m\lambda$$

ここで d は膜厚, n は媒質の屈折率, θ は入射角 (光線と反射面が作る角度), λ は波長で, 整数 m は干渉の次数 (ただし, 表面と裏面の片方のみが固定端反射で位相が π ずれる場合は半整数となる) を表している。換言すると, 入射角, 波長, 屈折率が既知であれば膜厚を評価することができることを意味しており, これが干渉を用いた構造解析の基本原則となる。

実際の実験では, 入射角や波長を変えながら反射率を測定し, それを解析することによって膜厚と屈折率の両方を評価する。干渉を利用しているため, 適用可能な膜厚は波長が短いほど薄くなり, 本稿で着目する X 線や中性子線を用いた反射率法では数 nm から数百 nm の膜が主な測定対象となる (なお, 紫外線〜赤外線領域で円偏光を入射するエリプソメトリーでは, 反射率ではなく反射による偏光状態の変化を解析することで, 波長が長いにもかかわらず X 線や中性子線と同等の分解能を実現できる)。また, X 線・中性子線の屈折率 n はほぼ 1 に等しいが, それでも反射による干渉が評価できる程度には差があり, 小角散乱のコントラストにもなる散乱長密度 ρ_{SLD}

$$\rho_{SLD} = \sum_i^{atoms} \rho_{n,i} b_i$$

を用いて

$$n = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \rho_{SLD}}{\pi}} \approx 1 - \frac{\lambda^2 \rho_{SLD}}{2\pi} \quad (\lambda^2 \rho_{SLD} \ll 1)$$

で表される。ただし, $\rho_{n,i}$ は原子 i の数密度, b_i は原子 i の散乱長を示しており, X 線の場合は複素原子散乱因子 $f (=f_1 + if_2)$ および古典電子半径 $r_e (=2.818 \text{ fm})$ を用いて

$$b_i = fr_e$$

と表される²⁾。なお, f は高エネルギーの極限においては原子番号 Z とほぼ等しいが, 吸収端近傍では異常分散項の影響を受ける (虚部は吸収の効果に対応する)。一方, 中性子の場合は電子では無く原子核と相互作用するため, 同位体によっても b_i は変化する。その際の相互作用は原子核の種類に依存しており, 少なくとも単純な式で表されるようなものではないため, 通常は文献の実測値を用いて計算する。また, 中性子は磁気モーメントを持っているため, 原子核との相互作用に加え, 各原子の磁気モーメントに対して 1 ボーア磁子あたり 0.27 fm に相当する磁気散乱長 p の影響も受ける³⁾。そのため, 磁性体の場合は中性子

スピンの向きに応じて散乱長を

$$b_i = b_i \pm p_i$$

と修正する必要がある (符号はスピンの向きが平行の場合が正)。なお, 中性子も吸収の効果に対応する虚数項は存在するが, 一般的には X 線よりも透過力が高く, ホウ素やカドミウムなど, 中性子の吸収材として用いられるような物質以外では無視できる。

このような起源により生じた屈折率差がある界面に X 線や中性子線を入射すると, 可視光と同じくスネルの法則に従った屈折やフレネル反射が生じる。特に, 空気中で物質表面に X 線や中性子線を入射した場合は一部の例外を除いて屈折率が 1 より小さいため, 全反射が生じる。これらを用いると, 多層膜における入射角と反射角が等しい鏡面反射の反射率 R は, 次の Parratt の漸化式からその Q 依存性を計算することができる⁴⁾。

$$R = |r'_{0,1}|^2$$

$$r'_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + r'_{j,j+1} e^{2id_j K_j}}{1 + r_{j-1,j} r_{j,j+1} e^{2id_j K_j}}$$

$$r_{j-1,j} = \frac{K_{j-1} - K_j}{K_{j-1} + K_j} e^{-2\sigma_j^2 K_{j-1} K_j}$$

$$r'_{N,N+1} = r_{N,N+1}$$

$$K_j = \sqrt{\left(\frac{2\pi \sin \theta_0}{\lambda}\right)^2 - 4\pi(\rho_{SLD0} - \rho_{SLDj})}$$

$$Q_z = 2K_0 = \frac{4\pi \sin \theta_0}{\lambda}$$

ただし, $r'_{j-1,j}$ は $j-1$ 番目の層と j 番目の層の界面における反射振幅 (多重反射など, 全ての経路の反射を考慮), $r_{j-1,j}$ は $j-1$ 番目の層と j 番目の層の界面におけるフレネル反射の振幅 (1 回反射のみを考慮), K_j は j 番目の層における深さ方向に対する波数, d_j は j 番目の層における膜厚, σ_j は $j-1$ 番目の層と j 番目の層の界面における粗さ, ρ_{SLDj} は j 番目の層における散乱長密度を表す (0 番目の層は空気など入射側の媒質, $N+1$ 番目の層は基板など透過側の媒質) である。なお, 鏡面反射の条件では散乱ベクトルの向きが基板に対して垂直となるため, その反射率は膜の深さ方向に対する成分 Q_z のみを反映している。これは, フィッティング等により反射率を解析することにより深さ方向の情報を抽出できることを意味しており, 各層の構造パラメーターより ρ_{SLD} の深さ分布が得られる。この漸化式は複雑に見えるが, PC を使えば計算は容易であり, フリーの解析ソフトが多数開発されている⁵⁾。よって, ユーザーは実験データを反射率の Q_z 依存性に変換し, 自分の用途に合ったソフトを選択, それを用いてデータ解析を行うという流れで解析を行うこととなる。

3. X線/中性子反射率法の比較

これまでに述べてきたとおり、X線と中性子線は相互作用の違いにより、同じ物質に対して屈折率や透過率など光学的なパラメーターに変化が生じるが、反射率計という同じ装置体系でも線源やその輝度、分光の方法等によってやはり多くの違いがある。本章では、これらの違いについて整理し、競争的利用・協奏的利用を行う上での情報提供を行う。

3.1 装置について

2021年8月現在、日本において広く利用可能な中性子反射率計はJRR-3およびJ-PARCにそれぞれ2台ずつある^{3,6)}。前者はX線反射率法と同じく入射ビームをモノクロメーターで単色化し、入射角を変化させることによって広い Q_z 領域をカバーする角度分散法を採用しているのに対し、後者は後述する飛行時間法を用いることで広い波長バンドのデータを一度に取得できる波長分散法を採用しており、入射角を固定したままでも広い Q_z 領域をカバーできるというX線には無い特長がある。JRR-3の装置は旧世代の線源と機器構成ということもあり、典型的な試料サイズは50 mm角程度、測定時間も数時間～十数時間程度とビーム強度の面からX線と大きく見劣りするが、J-PARCでは世界最高強度のパルス中性子を利用して、2インチ基板（直径約50 mm）の場合で最長30分程度、10 mm角程度の場合で数時間程度と劇的に短縮された。この際、発生するビームがパルス化されているため、発生した時刻と検出した時刻の差から中性子の波長を求める飛行時間法（速度は到達時刻に反比例すると同時に波長は速度に反比例することから、波長と到達時刻は比例関係になる）が適用可能である。特に、試料サイズが大きく、かつ浅い入射角などにおいては反射強度が高いため数秒で解析に十分な統計が得られることから、測定する Q_z 領域を限定すれば、数秒刻みで界面構造の経時変化を追う時分割測定も可能である。

一方、X線の反射率計と言えば、基本的には実験室系のX線を用いることが多い。測定時間は大気中の測定で1, 2時間程度とJ-PARCに比べれば長い、JRR-3と比べれば短く、大型施設を利用する際のようにビームタイムに縛られないという大きなメリットがある。それもあってか、放射光施設で反射率測定をできるビームラインは多くなく、特に10 keV程度のCu-K α に近い波長で実験するメリットはあまり大きくない（測定時間は短くなるが、入射角をスキャンするにはモーターを動かす必要があるため、その掃引時間が律速となる）。ただし、偏光を用いたり、もっとエネルギーの低い軟X線やエネルギーの高い硬X線を用いたりすることにより、後述するコントラスト変調や固液界面・液液界面測定を行うことが可能である他、多波長分散型のX線反射率測定⁷⁾を行うことで秒を切る速さ

で界面構造の経時変化を追う時分割測定を実現するといった工夫を加えることで、放射光ならではのメリットを引き出す事が可能になる。

なお、測定可能なダイナミックレンジはX線、中性子線共に7桁程度が典型的で、測定可能な Q_z 領域の上限はこれにより制限される（下限は試料の全反射臨界角で決まる）。試料の反射率はコントラストや界面粗さに依存するが、アクセスできる Q_z の上限値は2-5 nm⁻¹程度が典型的な値で、高ければ高いほど薄い膜からの干渉を観測できる（一般的にはX線の散乱長密度の方が高いので、同じダイナミックレンジでもより高い Q_z まで測定できる）。装置の設計によってはダイナミックレンジを10桁程度まで広げることも可能であるが、実際には試料や試料セルからの散乱に起因したバックグラウンドを下げる等の努力も同時に必要になる（言い換えると、試料環境によるバックグラウンドはダイナミックレンジを狭くする要因となる）。ただし、バックグラウンドよりも十分に強いBraggピークを測定するような実験であれば、 Q_z 領域はもっと広げることができる（その場合、装置の波長と入射角の範囲が上限を決めることになる）。

3.2 コントラストについて

前述のように、X線と中性子線は相互作用が異なるため屈折率に差が生じ、同じ試料に対してこれら2つの手法を適用するだけで、2つのコントラストが異なる反射率データを得ることが出来る。また、同一プローブでも一工夫加えることによってコントラストを変化させることができる。例えば、中性子の場合と同位体置換によっても相互作用が変化する。具体的には、同じ水素原子であっても軽水素と重水素で中性子線に対する屈折率は大きく異なっており、特に水素を多く含むソフトマター系の材料ではこれを利用して着目する箇所をラベリングすること「重水素化ラベル法」が広く用いられている。また、軟X線では吸収端近傍において異常分散によってコントラストが変化する。吸収端の位置は元素に強く依存するため、似たような組成であるソフトマターの混合系において適用しづらいように見えるが、化学状態によっても吸収端は変化するため、同じ元素を持つ材料でも屈折率のエネルギー依存性は微妙に異なる⁸⁾。これを利用することにより、似たような組成であるソフトマターの混合系においても複数の材料を区別することが可能になる。

また、X線の場合はp偏光とs偏光⁹⁾、中性子の場合にはアップスピンとダウンスピンの差を利用する実験¹⁰⁾も行われている。前者は液晶のように複屈折を持つ試料に対してその配向状態を、後者は磁性試料に対して各原子が持つ磁気モーメントとその向きを評価することができる。放射光X線の場合、少なくともビームが発生した時点でビームは何らかの形で偏光しているが、光学系に輸送する際に注意しないと偏光が崩れてしまう。中性子の場合、発生し

た時点ではアップスピンとダウンスピンが同数存在する非偏極状態になっているため、ポラライザなどの偏極素子を使って片方のスピンのみを選択的に取り出す必要がある（もちろん、輸送時に偏極状態が崩れないよう配慮する必要がある）。そのため、偏光・偏極を用いた実験を行う際は、装置の光学系においてハード的な対応が必要で、専用の装置になっていることが多い。

3.3 固体・液体を通じた反射率測定

前述の通り、中性子は電氣的に中性であるため電子との相互作用が無く、主に原子核と相互作用する。一般的に、原子核は電子よりも疎であるため、強い散乱体（例えば、水素は非干渉性散乱の断面積が高く、透過率は低い）や吸収体（ホウ素やカドミウム等）を除けば中性子の透過率が高いとされている。ただし、実際には窓材に使われる材質としてはアルミや石英、シリコン、サファイアなど、なるべく透過率が高い素材（主に Si, Al を含む素材）が使われている。特にシリコンや石英は薄膜を作製する際の基板として広く使われている素材であり、高い透過率を有することから、基板側からビームを入射するジオメトリでの測定が容易に行える。この性質を利用することで、厚めの基板を蓋として水や有機溶媒を容器に密閉し、薄膜試料を液体に浸漬させた状態で固液界面の測定を行う実験が中性子反射率では広く行われている¹¹⁾（側面から中性子線を入射するのに加え、密閉する際に応力で基板が反らないようにするために、面の長さに対して1/10程度の厚さの基板を用いることが望ましい）。また、透過率が極端に低くなるが、中性子線を重水素化溶媒中に通すことも可能で、水と油など互いに非相溶性の液体の界面を測定する際はこの方法を用いて測定を行う¹²⁾。

一方、X線もエネルギーが高ければ水や高分子程度の電子密度の物質を透過させ、反射率測定を行うことは可能である（20 keV以上のエネルギーを使うことが多いようである）。ただし、固液界面測定については、基板表面の試料と液体のコントラスト差が小さい等の理由で有機薄膜への実用例は中性子と比較して少なく、高分子に重イオンを吸着させてコントラストを付けるといった改善法が提唱されている¹³⁾。また、液液界面測定も行われており、少なくとも日本においてはX線の方が中性子よりも先行している¹⁴⁾。ただし、論文の検索結果を比較すると世界的には中性子反射率法の論文数の方が多くようである（理由は不明）。

4. X線/中性子反射率法の相補利用例

これまで述べてきた通り、X線および中性子線を用いた反射率法を用いると、深さ方向に対する散乱長密度分布を評価できる。それぞれのプローブや装置の特徴により、散乱長密度のコントラスト、ダイナミックレンジ、 Q_z 領

域、測定時間、測定可能な試料や利用可能な試料環境などが異なるが、どちらでも測定可能なオーバーラップも大きく、両方のデータを測定することにより相補的な活用が可能である。本章では、X線/中性子反射率法を状況に応じて使い分けた競争的利用と、同じ条件で測定してコントラストの違いを活用することで積極的に融合させた協奏的利用について、これまでの研究例を1つずつ紹介する。

4.1 競争的利用による炭素/ゴム界面の吸着層の観察

カーボンブラックはタイヤゴムの充填剤として100年以上前から利用されており、耐摩耗性とグリップ性の向上に大きく寄与している。このような性能向上の起源になっていると考えられているのが、カーボンブラックの表面に強く付着する「バウンドラバー」と呼ばれる吸着層である。この吸着層はゴムの良溶媒であるトルエンや μ -キシレンで洗浄しても除去できないほど強く吸着しており、カーボンブラックのネットワーク形成に寄与していると考えられている。一方、強く付着するという事は運動性の低下、もう少し具体的に言うとガラス転移温度の上昇が生じると考える事ができ、ポリスチレンなど他の高分子材料の研究結果より固体界面では高分子の運動性が低下するという報告が多数ある。界面でゴムの柔軟性が失われることを意味しており、耐摩耗性に影響すると考えられる。しかし、バウンドラバーの厚さは10 nm未満と非常に薄く、特にその運動性を測定する手段は非常に限られている。

この問題に対し、KEKの堀（現住友ゴム工業）らはX線および中性子反射率法を用いた薄膜評価を行った¹⁵⁾。試料はカーボンブラックのモデルとしてシリコン基板上に作成したダイヤモンドライクカーボンを使用し、その上にブタジエンゴムをスピンコーティング法で膜厚がおおよそ50 nmになるよう成膜した。また、カーボンブラックの表面官能基の違いを模倣するためにUVオゾン処理を施し、表面自由エネルギーを変化させた。これにより、未処理表面が30 mJ/m²に対し、処理時間を変えて45, 58 mJ/m²に親水化した基板を作成している。

Fig. 1にリガク Smartlab を用いて行ったX線反射率実験の結果を示す。得られた反射率プロファイル Fig. 1(a)はカーボン膜とブタジエン薄膜の両方が混ざった複雑なパターンを示しているが、事前に取得したカーボン膜のパラメーターを固定することにより解析の信頼性を担保している。この際、カーボン膜との界面にバウンドラバーに対応する新たな層を加えないとうまく反射率プロファイルを再現できなかったため、これに加えてフィッティングを行った。Fig. 1(b)はフィッティングにより得られたブタジエン薄膜の電子密度プロファイル（散乱長密度に対応）を示しており、図の左側がカーボン膜側、右側が空気側の界面に対応している。前述の通り、カーボン膜との界面にはバウンドラバーに対応する層が反映されており、未処理の基板(carbon-30)では高密度化しているのに対し、親水処理

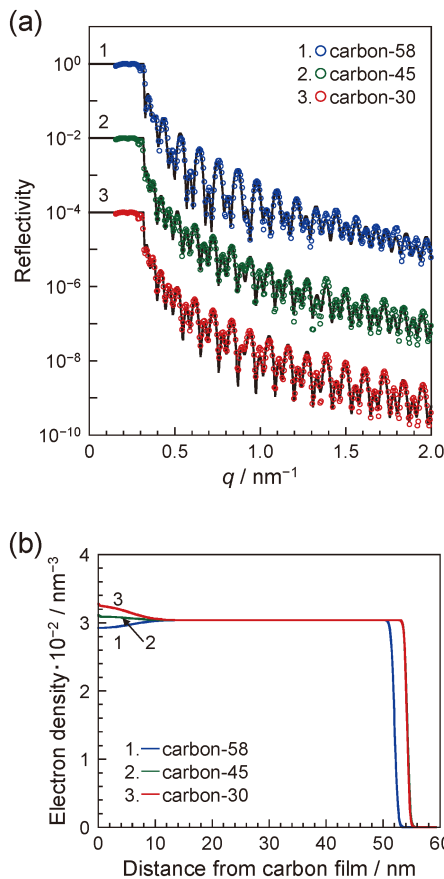


Fig. 1 (Color online) (a) XR of the PB films on a carbon film. Open symbols denote experimental data. Solid curves are calculated reflectivities based on the model electron density profiles shown in panel (b).
* Reproduced from Figure 1 in Ref. 15.

を施した基板 (carbon-45, 58) では親水化が進む毎に低密度化していることが明らかとなった。ここでは結果を示さないが、この後にトルエン洗浄して作成したバウンドラバーでも実験を行っており、洗浄前と同様に親水化に伴い低密度化することから、成膜した時点でバウンドラバーが既に形成されていると考えられる。

次に、トルエン洗浄により作成したバウンドラバーの上に、さらに重水素化したプタジエン膜を塗布し、バウンドラバーの運動性を評価することを試みた。バウンドラバーは軽水素のプタジエンを使用しているため、中性子反射率法を用いることでバウンドラバーとその上の膜を区別することが可能である。**Fig. 2** に J-PARC MLF の中性子反射率実験の結果を示す。**Fig. 2(a)** は重水素化プタジエンを塗布した直後のプロファイル、**Fig. 2(b)** は 80°C で 8 時間以上アニールした後のプロファイルに対応しており、特に最も親水化した carbon-58 で大きくプロファイルが変化していることがわかる。この結果をフィッティングにより定量的に評価した所、carbon-30, 45 ではバウンドラバーの散乱長密度はア

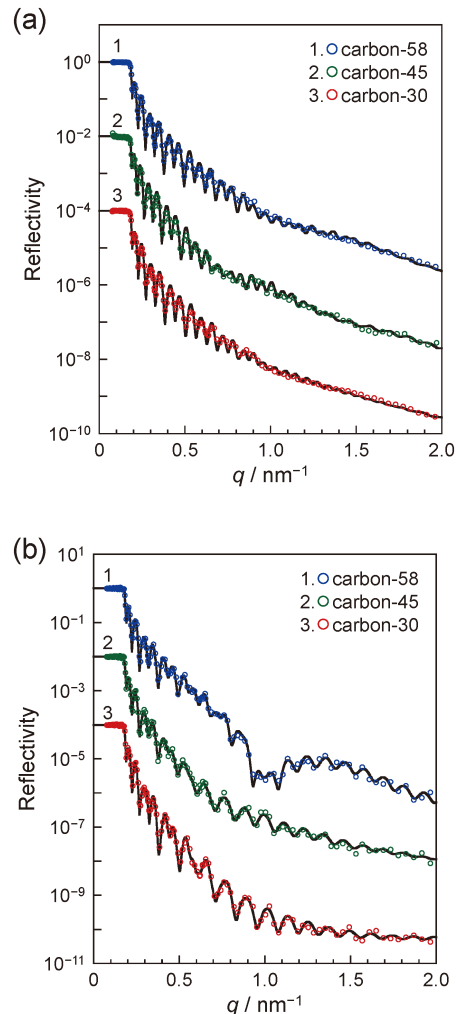


Fig. 2 (Color online) Neutron reflectivity curves of (RL/d-PB) bilayer on the carbon film (a) before and (b) after annealing. Solid curves show calculated reflectivities on the basis of model scattering length density profiles.
* Reproduced from Figure 3 in Ref. 15.

ニール前後でほとんど変化していない一方で、carbon-58 についてはトルエン洗浄後、重水素化プタジエン塗布後、アニール後とプロセスを重ねるにつれて徐々に散乱長密度が増加していることがわかった。これは carbon-58 では重水素化プタジエン塗布時、およびアニール時に相互拡散が生じ、バウンドラバーが徐々に剥離すると同時に、後から塗布した重水素化プタジエンが界面に移動していることを意味している。この結果は原子間力顕微鏡のカンチレバーを利用したスクラッチテストにおいて、carbon-58 のみ膜が剥離したことに対応していることから、運動性と耐摩耗性に関連がある事を示唆している。

以上の通り、この研究では軽水素のプタジエンのみを使用した実験では X 線を用い、重水素化ラベリングが必要なバウンドラバーの相互拡散の評価には中性子線を用いるという使い分けを行っている。この際、X 線の測定は中性子線でも置き換え可能ではあるが、X 線の場合は実験

室でも実験できるため研究の効率という点で優れており、それぞれのメリットを「競争的」に生かした実験であると言える。

4.2 協奏的利用による有機太陽電池の活性層/正極バッファ層界面の観察

フラーレン誘導体を利用した有機太陽電池は次世代太陽電池の候補の一つとして着目されている。この太陽電池では、電子供与体として π 共役系高分子、電子受容体としてフラーレン誘導体など、有機物だけで活性層が構成されており、これらがマイクロ相分離することで広い供与体/受容体界面を形成している。これが光照射を受けると電子供与体が光励起され、その励起子が受容体との接合面まで拡散することによって電子の移動が生じる。この際、励起子の移動距離は数十 nm 程度と非常に短いため、熱や溶媒などを加えることによって「適度な」サイズにマイクロ相分離構造を制御することで電力変換効率が向上すると考えられている。

この課題に対し、NSRRC の Jeng グループは X 線/中性子反射率および斜入射小角散乱法を用い、 π 共役系高分子 P3HT とフラーレン誘導体 PCBM の混合系における相分離構造の観察を行った¹⁹⁾。試料はシリコン基板上にスピンコーティング法により成膜し、as cast 膜と熱アニールを加えた膜とを比較することでマイクロ相分離構造の変化を調べた Fig. 3 に代表的な X 線/中性子反射率のデータを示す。Fig. 3(a) は Taiwan Light Source の 17B ビームラインで測定した X 線反射率プロファイルで、表面に低密度層が存在する以外は比較的一様な散乱長密度プロファイルを示すという解析結果 (inset) が得られた。一方、Fig. 3(b) は中性子反射率計 SOFIA で測定した中性子反射率プロファイルで、シリコン基板との界面に散乱長密度が高い層が存在するという解析結果 (inset) が得られた。この差は X 線では P3HT と PCBM の散乱長密度が 2 割程度しか差が無いのに対し、中性子のそれは 6 倍もの差があることに起因している (PCBM は中性子の散乱長が負である水素が少ないので高い値を示す)。この差をさらに定量的に評価するために、散乱長密度プロファイルに基づき以下の解析を行った。

まず、X 線の散乱長密度 ρ_X は各成分の体積分率 $\phi_{P3HT/PCBM}$ とバルクの散乱長密度 $\rho_{X,P3HT/PCBM}$ を用いて

$$\rho_{X(z)} = \phi_{P3HT(z)}\rho_{X,P3HT} + \phi_{PCBM(z)}\rho_{X,PCBM}$$

で表される (z は深さ)。同様に、中性子の散乱長密度 ρ_N は

$$\rho_{N(z)} = \phi_{P3HT(z)}\rho_{N,P3HT} + \phi_{PCBM(z)}\rho_{N,PCBM}$$

で表される。膜の全てが P3HT と PCBM で満たされているなら $\phi_{P3HT} + \phi_{PCBM} = 1$ が成立するため体積分率は 1 変

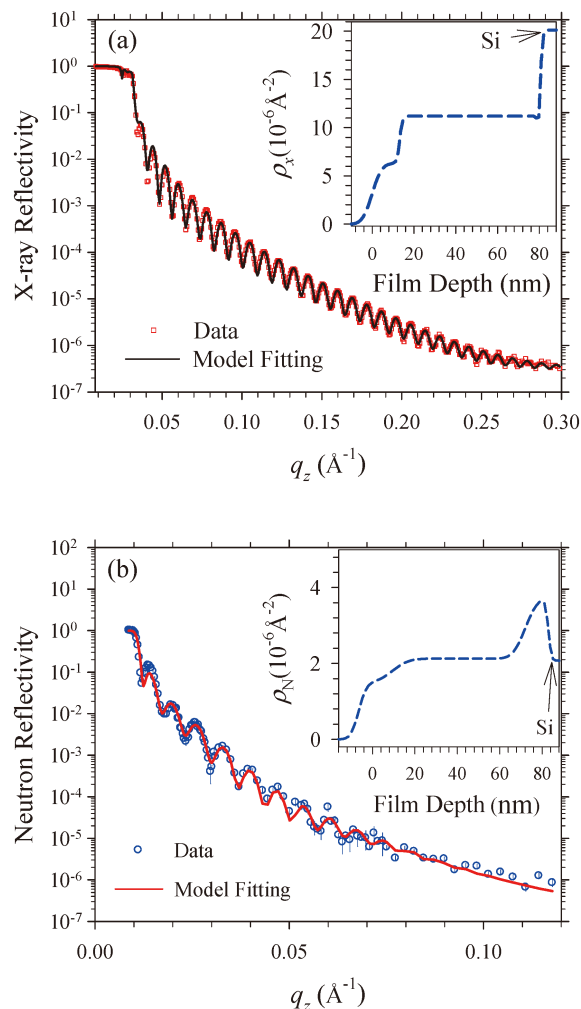


Fig. 3 (Color online) XR (a) and NR (b) data for the same annealed P3HT/PCBM = 0.8 film on Si wafer. The two sets of data are respectively fitted (solid curves) using the SLD profiles shown in the insets.

* Reproduced from Ref. 19 with permission from the Royal Society of Chemistry.

数に落とせるため、X 線または中性子のコントラストが 1 つあれば原理的には各成分の体積分率が計算できるのだが、この系では表面に凹凸があることから、void も考慮する必要がある。従って、 $\phi_{P3HT} + \phi_{PCBM} = 1$ は成立せず、体積分率は 2 成分のままで、X 線と中性子の 2 コントラストが必要となる。この式に基づき各成分の体積分率を評価したのが Fig. 4 である。Fig. 4 (a) で示すアニール後のデータが、Fig. 3 のデータに対応しており、中性子の散乱長密度が高い Si との界面で PCBM の体積分率が最大で 80 % を占めていることがわかる。また、薄膜の中心部分は void が存在しないのに対し、表面・界面では void が存在しており、深さ方向に非常に非対称になっていることがわかる。この構造はアニール前の Fig. 4 (b) で既に形成されており、アニールによって膜の中心部分は組成の非対称性が緩和されるものの、基板界面ではむしろ PCBM の濃縮が

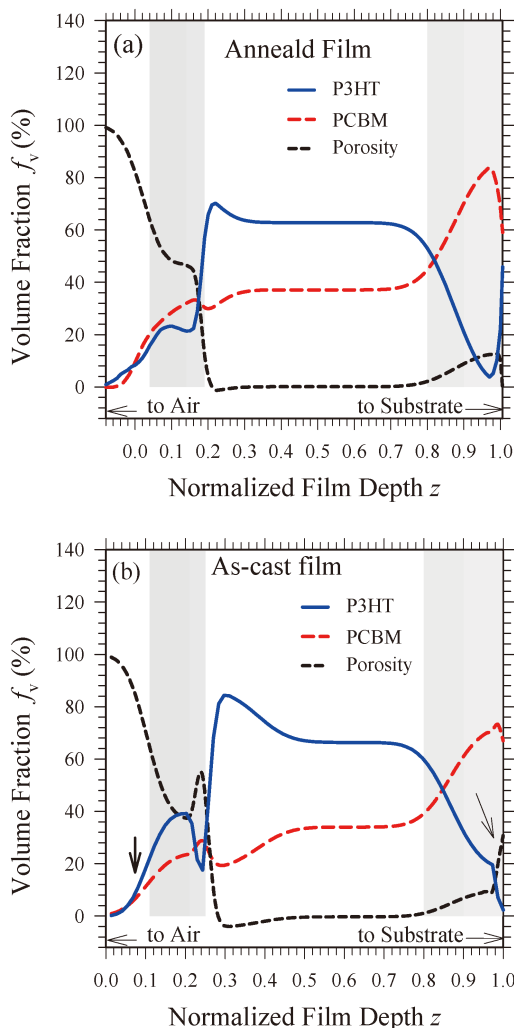


Fig. 4 (Color online) Vertical volume fraction profiles of the PCBM, P3HT, and porosity for the 150°C annealed (a) and the as-cast (b) P3HT/PCBM films (with film thickness normalized by 85 nm). Shaded areas of nontrivial $\phi_{P3HT/PCBM}$ values are the surface and interface layers, respectively.
* Reproduced from Ref. 19 with permission from the Royal Society of Chemistry.

促進されていることがわかる。その一方で、GI-SAXSのデータによると面内の相分離はアニールによって促進されており、方位によって相分離構造に非対称性があることを示している。

以上の通り、この研究では中性子でP3HTとPCBMのコントラストが大きく異なることを利用し、組成の深さ分布を定量的に評価することに成功した。中性子でコントラストをつけるには重水素化が必須であると思われるが、この研究で用いたフラーレン以外にもフッ素樹脂のように水素が少ない有機物は散乱長密度が高いため、水素を大量に含む高分子と明確に区別することができる点がポイントである。なお、P3HTとPCBMは2成分系であるため、連立方程式を解くためのコントラストも2つで良かったが、これが増えるほど、より多くのコントラストの

データが必要になる。この研究の後、NSRRCのグループは正極バッファ層であるZnOの上に別の π 共役系高分子とフラーレン誘導体の組み合わせからなる活性層を塗布し、同様の分析を試みたが、その際にはZnの吸収端を活用してX線異常分散によるZnOのコントラスト変調を活用している(中性子のデータもフラーレン誘導体の区別のために用いている)²⁰⁾。もちろん、系によっては中性子の特長である重水素化ラベリングを使う方法も有効で、それぞれのメリットを「協奏的に」生かすことが重要である。

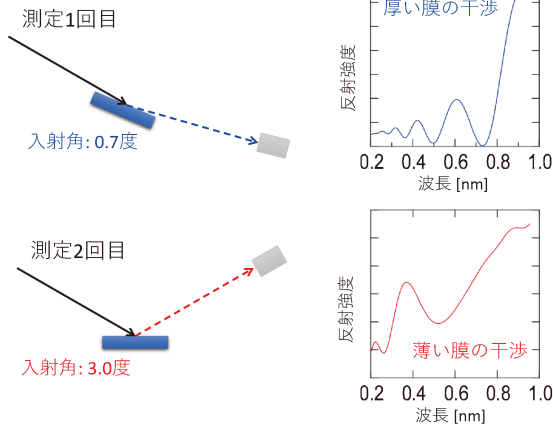
5. 将来的な展望

本稿では、X線と中性子を用いた反射率測定を相補的に活用するために、まずその得手不得手を概観し、それを競争的あるいは協奏的に活用した研究例を紹介した。今回紹介した研究例はいずれも中性子反射率測定にJ-PARCを用いているが、昔と比べて試料サイズと測定時間、そしてデータの質の面で劇的に改善した点が相補利用に繋がっていると考えている。ただし、放射光X線にはビーム強度の面でまだまだ水をあけられており、有機太陽電池の実験で用いた試料サイズ(10–20 mm角)の測定に数時間オーダーの時間を要しているのが現状である。相補利用を推進するためには放射光ユーザーに気軽に使ってもらえるようにすることが肝要で、そのためには小さな試料でも簡単に測定できるようになることが一つのポイントになるだろう。

その解決策の一つとして考えているのが2020年に実用化に成功した集光ミラーの活用である^{21–23)}。この集光ミラーは0.3 mm集光を実現しており、2倍のゲインを達成しているが、これをさらに進めて複数の入射角で同時に試料を照射する「多入射反射率法」の実現を現在計画している。この方法のコンセプトはFig. 5に示す通りで、これまで角度スキャンが必要だった反射率測定において、複数の入射角でビームを入射し、その反射を同時計測することによって、角度スキャンが不要となる。そして、そのメリットは、光学系にさらに高度な集光ミラーを採用することによって、より小さな試料も短時間で測定出来るようになること、そして時分割測定において臨界角から最大 3 nm^{-1} の広い Q_z 領域を一度に測定できること、の2点で、前者によってX線で典型的な試料サイズである10 mm角の試料のハイスループット測定が、後者によって秒オーダーでの時分割測定が可能になると予想している。もちろん、それでもまだ放射光X線に完全に追いつくことは難しいが、放射光ユーザーへの実験の敷居を下げの一助になるであろう。

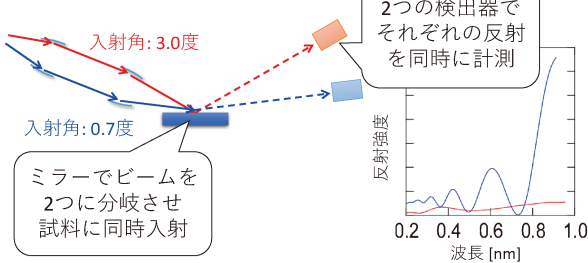
また、今まで中性子の特長とされていた重水素化によるコントラスト変調実験であるが、前述の通り炭素の吸収端近傍での異常分散による有機材料のコントラスト変調実験の活用も進んでいる⁸⁾。測定対象がますます複雑化し、系に含まれる要素が増えていく現状に対して、これを「競争

通常の反射率法



→測定条件の切り替えのため**厚い膜の干渉**と**薄い膜の干渉**を同時測定できない

多入射反射率法



→複数のビームを一度に入射して**厚い膜の干渉**と**薄い膜の干渉**の同時測定を可能に

Fig. 5 (Color online) Concept of multi-incident angle neutron reflectometry.
* Reproduced from the Ref 23.

的」ではなく「協奏的」に活用することによって、より信頼度が高く、かつ定量性を備えた解析ができるようになれば、それを先鞭にこれまで以上に量子ビーム連携が進むと期待している。

参考文献

- 1) 山田悟史：2021年4月1日 中性子反射率体験会（講義） on Zoom [<https://www.youtube.com/playlist?list=PL7x8JxXaD4id5gdbJwriOzAz1CHV1tHq>]
- 2) E. M. Gullikson: X-ray Data Booklet, Section 1.7.
- 3) 武田全康ら：波紋 **24**, 200 (2014).
- 4) L. G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 5) A. R. Rennie: Neutron Reflection and Neutron Reflectometers [<http://www.reflectometry.net/reflect.htm#Software>]
- 6) 山田悟史ら：波紋 **24**, 288 (2014).
- 7) T. Matsushita *et al.*: Appl. Phys. Lett. **92**, 024103 (2008).
- 8) B. A. Collins *et al.*: Nat. Mater. **11**, 536 (2012).
- 9) J. L. Thelen *et al.*: Chem. Mater. **32**, 6295 (2020).
- 10) K. Amemiya *et al.*: Phys. Rev. B **89**, 054404 (2014).
- 11) N. L. Yamada *et al.*: Physica B **551**, 222 (2018).
- 12) A. Zarbakhsh *et al.*: Langmuir **21**, 11704 (2005).
- 13) S. Erokhina *et al.*: Langmuir **24**, 12093 (2008).
- 14) T. Takiue *et al.*: J. Phys. Chem. B **116**, 13739 (2012).
- 15) K. Hori *et al.*: Langmuir **33**, 8883 (2017).
- 16) K. Mitamura *et al.*: J. Phys. Conf. Ser. **272**, 012017 (2011).
- 17) N. L. Yamada *et al.*: Euro. Phys. J. Plus **126**, 108 (2011).
- 18) K. Mitamura *et al.*: Polymer J. **45**, 100 (2013).
- 19) H.-J. Liu *et al.*: Soft Matter **7**, 9276 (2011).
- 20) J.-J. Kang *et al.*: Small **14**, 1704310 (2018).
- 21) T. Hosobata *et al.*: Opt. Express **27**, 26807 (2019).
- 22) N. L. Yamada *et al.*: J. Appl. Cryst. **53**, 1462 (2020).
- 23) 高エネルギー加速器研究機構ら：2020年10月26日付プレス発表 [<https://www.kek.jp/wp-content/uploads/2020/10/PR20201026.pdf>]

著者紹介



山田悟史

高エネルギー加速器研究機構 量子ビーム連携研究センター 准教授

E-mail: norifumi.yamada@kek.jp

専門：ソフトマター物理，X線/中性子反射率法

【略歴】

2005年 広島大学大学院生物圏科学研究科博士（学術）取得。2005年 高エネルギー加速器研究機構中性子科学研究施設 研究員，2009年 同助教を経て2021年より現職。

Structure analysis of organic thin film with X-ray and neutron reflectometry

Competitive analysis taking advantage of X-ray or neutrons & comprehensive analysis taking advantages of X-ray and neutrons

Norifumi YAMADA Center for Integrative Quantum Beam Science, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

Abstract X-ray and neutron reflectometry are methods to evaluate a depth profile of refraction index by analyzing interference of reflection, which can access a spatial range from a few nm to a few hundred nm. The methods are similar but complementary to each other because the interactions of X-ray and neutrons to materials are different. In this review, the principle of the reflectometry is outlined with an emphasis on the same and different points of X-ray and neutrons first, some actual researches utilizing both the X-ray and neutron reflectometry are presented next, and the future prospects of the researches using the reflectometry are finally described.