

X線光子相関分光測定によるソフト界面ダイナミクス研究

星野大樹^{1,2}, 平井智康³, 高原 淳³, 高田昌樹^{1,4}

¹理化学研究所放射光科学総合研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²科学技術振興機構 さきがけ 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-3

³九州大学先端物質化学研究所 〒819-0395 福岡市西区元岡744

⁴東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

要旨

X線光子相関分光法 (XPCS) は、コヒーレント X 線散乱を用いた実時間ドメインのダイナミクス測定手法である。全反射臨界角度に近い微小角入射配置をとることで試料最表面のダイナミクスを選択的に測定可能であることから、バルクとは異なる表面の揺らぎを散乱ベクトル依存で評価することが可能である。本稿では、最近我々が実施した微小角入射 XPCS による高分子薄膜表面ダイナミクスの研究を中心に紹介する。高分子鎖末端の修飾により膜の崩壊 (dewetting) が抑制された薄膜では、バルク粘度に差がないにも関わらず非修飾の高分子に比べて表面揺らぎが遅くなっていることを見出し、膜構造との関連について定量的な議論を行った。

1. はじめに

ソフトマテリアル表面では、その非対称性からバルクとは異なるダイナミクスが存在する。例えば、高分子薄膜の表面近傍では、分子鎖末端の偏析によって分子鎖の熱運動が内部のバルク部分よりも活発になっていることが多くの実験で示唆されている。X線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) は、高コヒーレントな X 線を用いたダイナミクス測定手法であり、こうした表面近傍でのダイナミクスが、種々の時間・空間スケール、微視的スケールで測定可能となる。

コヒーレンスの高い光を物体に照射すると、干渉の効果により、スペックルと呼ばれる光強度の分布を持った散乱プロファイルが得られる。スペックルは試料中の各散乱体からの散乱光の干渉によって生じるため、散乱体の移動に対して敏感に散乱プロファイルを変化させる。なお散乱体の動きの空間スケールと散乱ベクトルが対応し、原理的には入射光の波長程度のわずかな散乱体の動きをとらえることが可能である。XPCS は、こうして得られる様々な散乱ベクトルにおける散乱スペックルの強度ゆらぎを時間の関数 $I(\mathbf{q}, t)$ として測定し、その時間自己相関関数 $g_2(\mathbf{q}, t) = \langle I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, 0) \rangle / \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle^2$ を得る。ここで、 \mathbf{q} は散乱ベクトル、 t は時間を表す。この手法は、原理的には、実験室で可視光レーザーを用いて広く実施されている動的散乱測定 (dynamic light scattering, DLS)¹⁾ と同じである。しかし、照射光の波長が可視光よりも 3 桁程度短い X 線を用いることで、より微視的な空間領域のダイナミクス測定が可能であることが大きな特徴である²⁾。

XPCS は、コヒーレント X 線を用いて時分割で行われるため、高輝度の X 線光源が必要とされ、主に第 3 世代放射光 X 線を用いて実験が行われてきた。海外の第 3 世代放射光施設では、APS の 8-ID や ESRF の ID10 といった全反射臨界角度近傍で試料表面を照射可能な grazing incidence (GI) 配置での測定のためのゴニオメーターが整備された XPCS 専用ビームラインが存在する。そのため、2001年に報告された高粘度液体 (グリセリン) の表面張力波の観測例^{3,4)}をはじめとして、GI-XPCS 測定による表面ダイナミクスの研究が活発に進められてきた⁵⁾。例えば、Kim らによるポリスチレン薄膜表面の表面張力波の過減衰スペクトルの観測例⁶⁾や、Koga らによる入射角度を全反射臨界角度前後で振ることでポリスチレン薄膜中の微粒子の運動が薄膜表面と内部で大きく異なることを見出した例⁷⁾などがある。本稿では、GI-XPCS を用いた表面ダイナミクスの測定について簡単に触れた後に、最近我々が実施した高分子薄膜表面揺らぎに関する研究を紹介する⁸⁾。

2. GI-XPCS による表面ダイナミクスの研究

Fig. 1 に GI-XPCS 測定の模式図を示す。GI-XPCS では、薄膜や流体表面に全反射臨界角度近傍でコヒーレント X 線を入射し、散乱スペックルを時分割で取得し、散乱強度の時間自己相関関数から散乱体のダイナミクスについて議論する。GI-XPCS で議論されるダイナミクスは表面揺らぎや粒子の面内揺らぎなど面内運動成分の議論が多く、その場合には散乱ベクトルの面内成分 \mathbf{q}_{\parallel} が用いられ

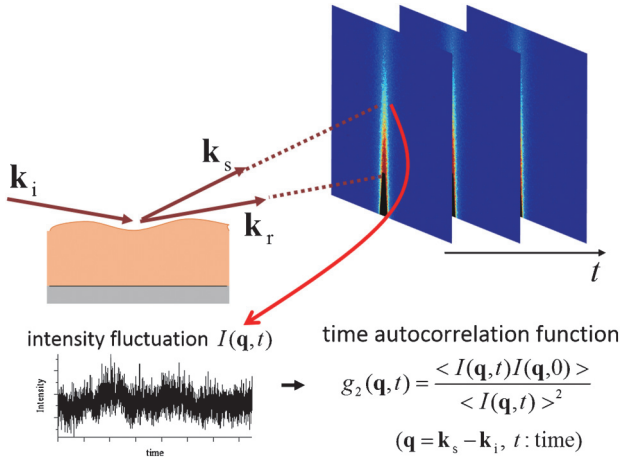


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of GI-XPCS. k_i , k_r , and k_s are the incident, reflected, and scattered wave vectors, respectively.

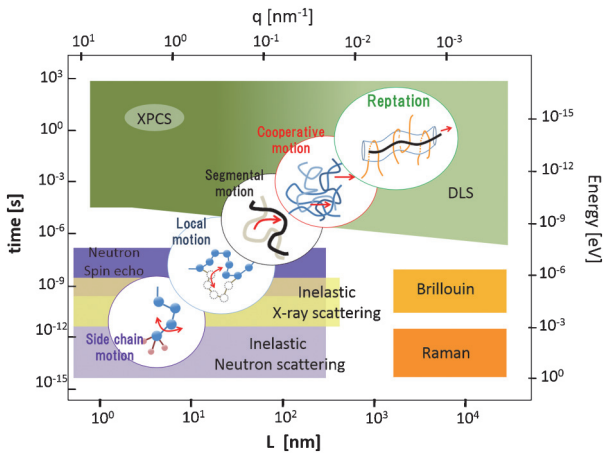


Fig. 2 (Color online) Time and length scale of various scattering techniques and hierarchical dynamical structure in polymers. (Modified from the figure provided by Professor Toshiji Kanaya, J-PARC, KEK) (Reprinted from ⁹⁾)

る。

Fig. 2 に時間・空間スケールグラフ上に、種々の散乱手法と高分子のダイナミクスがおおよそ対応する領域を示す⁹⁾。XPCS が対象とする領域は、マイクロ秒～秒スケールの比較的ゆっくりとした領域であり、高分子ダイナミクスにおいては絡み合いや協同運動、セグメント運動といった時空間スケールに対応している。XPCS の時間スケールについては、検出器性能に依存する部分が多い。液晶膜の揺らぎから得られる散乱光強度測定において、0 次元アランシェフォトダイオードを autocorrelator に接続して 50 ns 分解能での測定を達成している例も存在するが¹⁰⁾、X 線照射損傷の影響を避ける等の理由から 2 次元検出器を用いて q 依存データを取得するのが一般的である。スペックルサイズに対する空間分解能および、測定対象の時間スケールを考慮して、これまで様々な 2 次元検出器が

使用されており、直接型 X 線 CCD¹¹⁾、間接型 X 線 CCD¹²⁾ や、フォトンカウンティング型の検出器¹³⁻¹⁶⁾ が使用されている。我々の実験では、2 次元フォトンカウンティング型検出器 PILATUS 100K (DECTRIS) を用いたが、そのままのピクセルサイズ ($172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$) ではスペックルに対する空間分解能が不足するため、検出面各ピクセル前にスペックルサイズに近い直径 $45 \mu\text{m}$ の穴のあいた多数穴タンタル製マスクを取り付け、スペックル強度の揺らぎ測定を可能にして使用した^{17,18)}。また、XPCS で観測可能な空間スケールは、散乱 X 線が観測可能な q 範囲に対応しており、入射 X 線のフラックスの他、試料の散乱能に大きく依存する。例えば、高分子薄膜表面からの散乱では、観測される q 範囲は $\sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ 程度であるが、薄膜中に金粒子を分散させ、さらに導波管効果を用いることで散乱光強度を増強させ $q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ に至る薄膜内部からの散乱を観測可能にした例がある¹⁹⁾。ただし、この場合は、観測されるのはマーカー粒子のブラウン運動であり、表面揺らぎの議論をすることはできない。本稿で紹介する以下での研究は、高分子薄膜表面から散乱される散乱スペックル揺らぎの測定によって実施した。

3. 表面揺らぎスペクトル

平衡状態の流体表面は、巨視的には鏡面のように滑らかであるが、微視的には分子の熱運動によって揺らいでおり、振幅が数 Å 程度の波の生成・消滅を繰り返している。この波は、表面張力波と呼ばれ、様々な波長の波がそれぞれの振動数を持って進行している。熱揺らぎによって生じる波のように振幅が波長に比べて十分小さい場合には、線形化されたナビエ・ストークス方程式によってその挙動が記述可能である。水のような粘度の小さい液体の場合には、波は振動しながら減衰する振動減衰的な挙動を示すが、本稿で扱うような高分子流体では粘度が大きいため、振動することなく減衰する過減衰的な挙動を示す^{20,21)}。

熱揺らぎによる表面揺らぎの周波数ドメインスペクトルは、揺動散逸定理から、垂直方向の周期的な外力に対する表面高さの線形応答を特徴づける dynamic susceptibility $x_{zz}(k, \omega)$ を用いて以下のように表される²²⁾。

$$S_{zz}(k, \omega) = 2k_B T \frac{\text{Im}[x_{zz}(k, \omega)]}{\omega} \quad (1)$$

ここで、 k は表面波の波数、 ω は振動数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度を表す。振動数および緩和速度は、複素数 ω 平面の下半象限での $x_{zz}(k, \omega)$ の極として得られる。現在の場合には、過減衰モードしか現れないため、時間ドメインでのスペクトルは、以下のように極での過減衰モードの和として表される。

$$S_{zz}(k, t) = S_{zz}(k) \sum_m a_m(k) e^{-\Gamma_m(k)t} \quad (2)$$

ここで、 $S_{zz}(k) = k_B T x_{zz}(k, 0)$ は、スペクトルのトータルパワーであり、 a_m は、その和が $\sum_m a_m(k) = 1$ となるモード強度である。

$$a_m(k) = \frac{\text{Res}[x_{zz}^{(j)}(k, -i\Gamma_m)]}{x_{zz}^{(j)}(k, 0)\Gamma_m} \quad (3)$$

また、GI-XPCS で得られる時間自己相関関数 $g_2(\mathbf{q}, t)$ とは、 k を散乱ベクトルの面内成分 $q_{||} = |\mathbf{q}_{||}|$ に置き換えて、以下の関係を持つ。

$$g_2(\mathbf{q}_{||}, t) = \beta(q_{||}) \left| \frac{S_{zz}(q_{||}, t)}{S_{zz}(q_{||})} \right|^2 + 1 \quad (4)$$

ここで、 $\beta(q_{||})$ はスペックルコントラストであり、入射ビームおよび実験セットアップに依存する量で $0 < \beta(q_{||}) < 1$ の値を持つ。

4. POSS 修飾ポリスチレン薄膜表面の揺らぎ

4.1 POSS 修飾ポリスチレン薄膜

高分子薄膜の安定性は、コーティング材や誘電体薄膜といった応用において重要な性質である。高分子薄膜をガラス転移温度以上に加熱すると、ある条件下では流動化した高分子が不安定化し、dewetting と呼ばれる膜の崩壊が生じる (Fig. 3 顕微鏡写真参照)。特に分子量の小さい高分子薄膜では dewetting が生じやすく、dewetting を抑制するために、基板の改質や、高分子の架橋、微粒子の添加といった様々な工夫が行われてきた。その一つとして、ケイ素を高密度に含んだかご型構造の POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) をポリスチレン (PS) 中に分散させる、または PS 末端に POSS を修飾する (PS-POSS) ことで、薄膜での dewetting を抑制できることが報告されている^{23,24)}。PS-POSS 薄膜については、中性子反射率を用いた深さ方向の構造分析から、POSS の表面および基板界面への偏析が観測されており、dewetting 抑制への影響は推測されているものの、具体的なメカニズムは不明であった。本研究では、薄膜表面揺らぎダイナミクスの観点から dewetting 抑制に関する知見を得ることを目的として、PS-POSS 薄膜の表面ダイナミクスを GI-XPCS により測定した。PS-POSS の分子量は 40k, 25k, 2.3k の 3 種類を準備し、POSS の効果を調べるために、同分子量の PS 薄膜についても同様の測定を行った。なお、分子量 40k と 25k ではほぼ同じ結論が導かれており、ここでは、分子量 25k (以降 PS-POSS25k, PS25k と表す) と 2.3k (PS-POSS2.3k, PS2.3k) の結果を取り上げて紹介する。

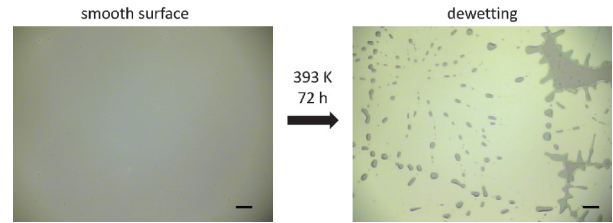


Fig. 3 (Color online) Optical micrographs of polystyrene ($M_n = 2.3k$) thin films annealed at 393 K for (a) 0 and (b) 72 hours. The film was dewetted after annealed. The length of the bar is 100 μm .

Table 1 Bulk viscosity, surface tension and T_g of PS25k, PS-POSS25k, PS2.3k and PS-POSS2.3k. Reproduced from⁸⁾ with permission from Elsevier.

Sample	viscosity (Pa s)	surface tension (mN m^{-1})	T_g (K)
PS25k	5.86×10^4 (413 K)	19.6 (413 K)	374
PS-POSS25k	5.75×10^4 (413 K)	17.4 (413 K)	374
PS2.3k	1.09×10^3 (393 K)	21.2 (393 K)	348
PS-POSS2.3k	1.10×10^3 (393 K)	12.8 (393 K)	348

4.2 PS-POSS 薄膜の物性および静的構造

薄膜の表面張力波のダイナミクスは、表面および基板界面での境界条件下でナビエ・ストークス方程式を解くことで記述される。その際に重要なパラメータである粘度と表面張力については、XPCS 実験とは独立に、実験室での測定により評価した。粘度測定にはレオメータ (Physica MCR101, Anton Paar) を用い、表面張力の決定は、表面張力が既知の液体を用いた接触角測定から導出した。また、ガラス転移温度についても示差走査熱量測定 (EX-STAR DSC-6000, Seiko Instruments Inc.) により決定した。その結果を Table 1 にまとめた。POSS 修飾による表面張力の低下が観測されている。これは表面自由エネルギーの低い POSS が表面に偏析することによって、引き起こされていると考えることができ、後で述べる PS-POSS 薄膜の静的構造とも一致する。一方で、バルク粘度およびガラス転移温度に大きな差は観測されなかった。

PS-POSS 薄膜の静的構造については、中性子反射率測定によって表面および基板界面への POSS 偏析が報告されている²⁴⁾。それによると、低分子量の PS-POSS 薄膜では、POSS-rich な層が最表面に存在し、その直下は PS-rich (すなわち POSS-poor) な層が存在していることを報告している。基板界面においても、基板最近接には POSS-rich 層が存在し、その直上には PS-rich 層が存在していることを報告している。つまり、PS-POSS の POSS 部分は表面および基板界面を向いており、PS 鎖は中心方向を向いているような PS-POSS がやや配向した層が表面および基板に存在することを示唆している。本研究

では、深さ方向の元素分布を、Ar ガスクラスターイオンビームによるスパッタリングを用いた深さ分解 X 線光電子分光分析 (XPS) (PHI 5000 VersaProbe, ULVAC-PHI) により評価した。その結果、PS-POSS2.3k 薄膜の表面および基板界面に POSS が偏析していることを示す Si2p および O1s ピークの深さ依存性が観測された。一方、PS-POSS25k 薄膜においても、表面への POSS の偏析がわずかに観測されたものの、基板界面への POSS 偏析を示すピークは観測されなかった。これらの観測結果を基に PS-POSS2.3k 薄膜および PS-POSS25k 薄膜の深さ方向の構造は、Fig. 4 のように模式的に表すことができる。分子量の小さい PS-POSS2.3k では Fig. 4 (a) に示すように、表面および基板界面への POSS 部分の偏析が顕著で中心のバルク部分とは異なる層を形成しているのに対し、分子量の大きい PS-POSS25k では Fig. 4 (b) に示すように、PS-POSS2.3k に比べるとほとんど均一な層とみなせると考えられる。

4.3 GI-XPCS による PS-POSS 薄膜表面ゆらぎ測定

PS-POSS25k, PS25k および PS-POSS2.3k, PS2.3k のスピコート薄膜を厚み 3 種類ずつ用意し、ガラス転移温度以上に加熱し、その表面揺らぎを GI-XPCS で測定した。実験は SPring-8 の BL19LXU で行い、入射 X 線のエネルギーは 7.3 keV を用いた。光源サイズ $\sigma \approx 113 \times 14 \mu\text{m}^2$ (H×V) および、光源から試料までの距離 $R = 65 \text{ m}$ から試料位置での空間コヒーレンス長は、 $\xi_t = \lambda R / (2\pi\sigma)$ より $\xi_t \approx 16 \times 125 \mu\text{m}^2$ (H×V) と見積もられる。試料上流 ~1 m の位置でスリットにより $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ にビームを切出して、試料直前で寄生散乱を除去した後高コヒーレンス X 線を照射した。縦コヒーレンス $\xi_z (= \lambda^2 / \Delta\lambda)$ については、照射体積によって生じる光路差よりも大きいことが要請される。その条件によって測定可能な q 範囲が規定されるが、分光器によって単色化された $\xi_z \approx 1 \mu\text{m}$ 程度の入射 X 線を用いる場合、小角領域ではほとんど問題にな

らない。試料は真空チャンバー内の薄膜回折計に保持されており、本測定では表面揺らぎのみを観察するために試料の全反射臨界面角度 ($\sim 0.16^\circ$) よりも浅い入射角 0.14° で X 線を入射した。ダイレクト光および反射光はビームストップにより遮蔽されており、 $\sim 0.25\text{--}0.6^\circ$ に出射される散乱光を約 3.5 m 下流に設置した前出の多数穴タンタルマスクを取り付けた PILATUS100k により検出した。各ピクセルについて得られた散乱強度の時間変化 $I(q_{//}, t)$ から時間自己相関関数 $g_2(q_{//}, t)$ を計算し、その後 $|\delta q_{//}| = 0.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ の幅ごとに平均化し、 $g_2(q_{//}, t)$ を導出し以下の議論に用いた。また、試料のダメージについては、最初の一定時間のフレームと最後の一定時間のフレームで別々に $g_2(q_{//}, t)$ を計算し、比較することでダイナミクスに影響を与える損傷が無いことを確認した。

4.3.1 高分子量 PS-POSS 薄膜の表面ダイナミクス

Fig. 5 (a) に PS-POSS25k および PS25k 薄膜表面揺らぎから得られた代表的なデータとして、 $q_{//} = 7.74 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ 分子量 25k、厚み 44 nm、413 K での $g_2(q_{//}, t)$ を示す。PS-POSS25k と PS25k の 2 つの緩和の間にはほとんど差が見られない。均一な高粘度流体薄膜において式 (4) は 1 つの緩和モードが支配的になることが知られており、以下の指数関数でフィッティングを行った。

$$g_2(q_{//}, t) = \beta(q_{//}) \exp[-2\Gamma(q_{//})t] + 1, \quad (5)$$

こうして得られた Γ の $q_{//}$ 依存性を Fig. 5 (b) に示す。測定 $q_{//}$ 範囲において、PS と PS-POSS の表面揺らぎについて差は観測されていない。

線形化ナビエ・ストークス方程式から、厚み d の薄膜における、基板界面での速度をゼロとした境界条件下での分散関係は以下の式で表される。

$$\Gamma(q_{//}) = \frac{\gamma}{2\eta} \frac{\sinh(q_{//}d) \cosh(q_{//}d) - q_{//}d}{\cosh^2(q_{//}d) + (q_{//}d)^2} \quad (6a)$$

Fig. 5 (b) の実線は、PS25k および PS-POSS25k の実験室で独立に測定した表面張力および粘度を代入して計算したもので、GI-XPCS 測定の結果とよく一致している。さらに、式 6a は、両辺に d を乗ずることで以下の表式となり、 Γd は $q_{//}d$ 関数として表される。

$$\Gamma(q_{//})d = \frac{\gamma}{2\eta} (q_{//}d) \frac{\sinh(q_{//}d) \cosh(q_{//}d) - (q_{//}d)}{\cosh^2(q_{//}d) + (q_{//}d)^2}. \quad (6b)$$

Fig. 5 (c) に PS25k の厚み 44, 89, 155 nm、および PS-POSS25k の厚み 44, 79, 144 nm の薄膜から得た $\Gamma d - q_{//}d$ プロットを示す。いずれの異なる厚みのプロットもほぼ同じ線上に乗っており、独立に計算した理論値とも良い一致を示している。これらの結果は、観測された表面揺らぎ

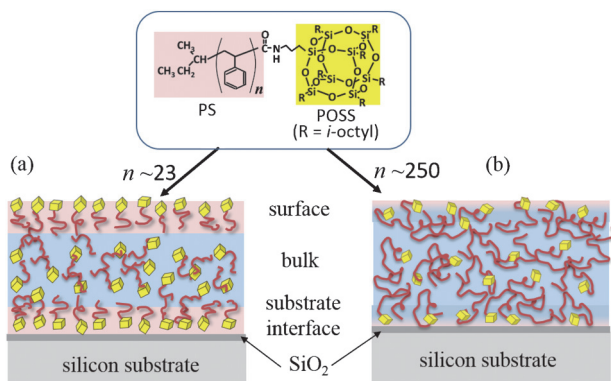


Fig. 4 (Color online) Schematic drawing of the structure of PS-POSS thin films for PS-POSS2.3k (a), and PS-POSS25k (b).

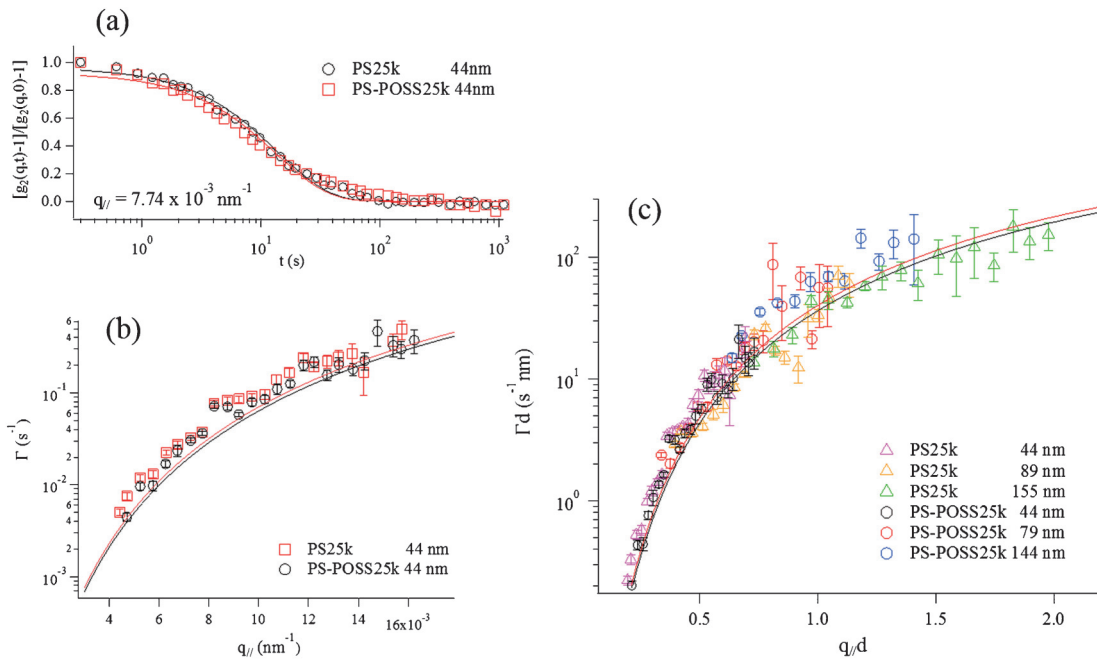


Fig. 5 (Color online) GI-XPCS results for PS25k and PS-POSS25k thin films at 413 K. (a) The representative results of the measured normalized autocorrelation functions at $q_{\parallel} = 7.74 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ for 44 nm thick thin films. The solid lines are fitting curves for Eq. (2). (b) q_{\parallel} dependence of Γ obtained from the fitting results of Eq. (2) for 44 nm thick thin films. The red solid line and the black solid line are calculated from Eq. (3a) with the values of Table 1 for PS25k and PS-POSS25k, respectively. (c) $q_{\parallel} d$ dependence of Γd for various thickness thin films. The red solid line and the black line are calculated from Eq. (3b) with the values of Table 1 for PS25k and PS-POSS25k, respectively. Reprinted from ⁸⁾ with permission from Elsevier.

が、均一な高粘度流体薄膜の表面張力波として表されることを示している。

4.3.2 低分子量 PS-POSS 薄膜の表面ダイナミクス

分子量が小さい PS-POSS 薄膜の場合には POSS 部分の割合が高分子量の場合に比べて大きくなるため POSS 修飾による効果が顕著になることが期待される。Fig. 6(a) に代表データ例として、ほぼ等しい厚みを持つ PS-POSS2.3k 薄膜 (厚み 61 nm) および PS2.3k 薄膜 (厚み 58 nm) の 393 K, $q_{\parallel} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ での $g_2(q_{\parallel}, t)$ を示す。高分子量の場合と異なり、PS-POSS2.3k 薄膜の $g_2(q_{\parallel}, t)$ は、PS2.3k の場合よりも大幅に遅くなっている。Fig. 6(b) に Γ の q 依存性を示す。PS-POSS2.3k の Γ は、測定 q_{\parallel} 範囲内のすべての領域で PS2.3k よりも小さい値を示している。

式 6a に実験室で測定した表面張力およびバルク粘度を代入して計算した分散関係を Fig. 6(b) に示す。PS2.3k が赤実線で示すように理論値と実験値が良く一致しているのに対し、PS-POSS2.3k の場合は理論値を黒実線で示すように測定値とは大きくずれている。Fig. 6(c) に、PS2.3k および PS-POSS2.3k の様々な厚みでの薄膜から得られた $\Gamma d - q_{\parallel} d$ プロットを示す。式 6b に Table 1 の値を代入して計算したグラフも示す。PS2.3k の Γ が理論予測と一致しているのに対比、PS-POSS2.3k では大きく離れている。この結果から、PS-POSS2.3k 薄膜の表面揺らぎは、式

6a, 6b で表されるような均一な粘度を持った薄膜の表面張力波では表現できていないことがわかる。

PS-POSS 薄膜の静的な構造については、前述したとおり、低分子量 2.3k の場合には薄膜表面および基板界面への POSS の顕著な偏析が観測されている。このことを考慮すると、PS-POSS2.3k 薄膜内部は、均一な粘度を持つ構造ではなく、厚み方向に異なる粘度を持つ不均一膜であると考えの方が妥当である。そこで、表面層・バルク層・基板近傍層の 3 つに分けられると考え、厚みの異なる 35, 53, 61 nm の薄膜の表面波の分散関係の解析を試みた。

表面張力波の分散関係は、揺動散逸定理を用いて、垂直方向の周期的な外力に対する表面高さの線形応答を特徴づける poles of dynamic susceptibility から導かれる。これまで、2 層モデルに対する表面張力波の dynamic susceptibility の明示的な表現は Jiang らによって導かれていたが²⁵⁾、本系のように 3 層に対する表現は示されていなかった。そこで、Jiang らの導出を参考に 3 層に拡張することで 3 層モデルでの表面張力波の dynamic susceptibility $x_{zz}(k, \omega)$ を導出した。その表式は複雑になるため割愛するが⁸⁾、そこから導かれる時間ドメインのスペクトル $S_{zz}(k, t)$ は、現在の試料条件、測定 q_{\parallel} 範囲は単一の過減衰モードが支配的になることが (数値的に) 示される。

Fig. 7 に 3 層モデルの模式図を示す。基板界面層 (I)、中心層 (II)、表面層 (III) として、それぞれの層の厚み

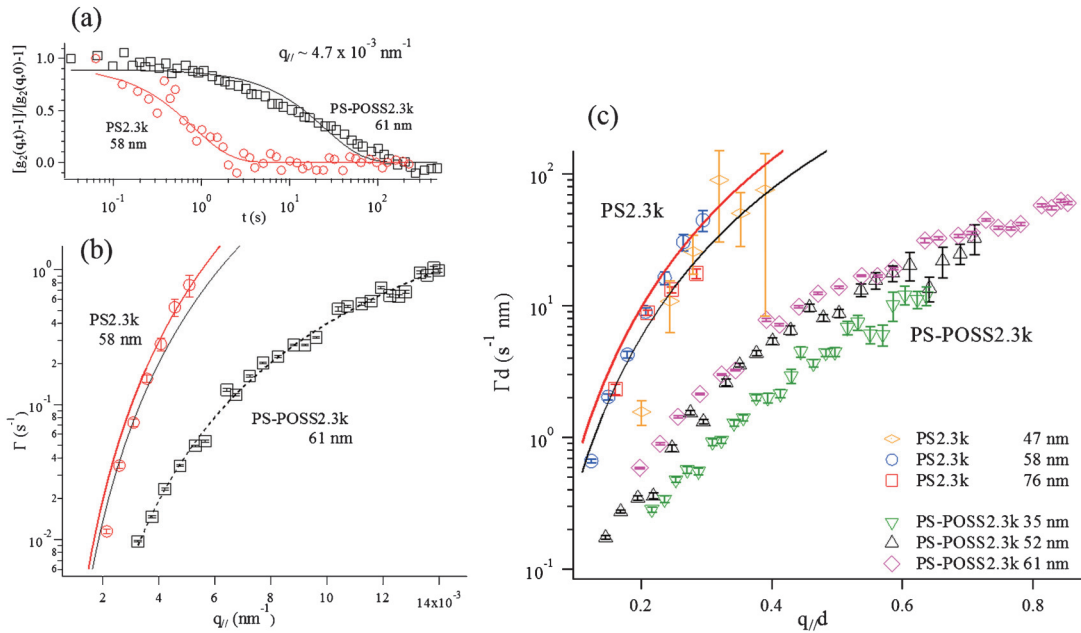


Fig. 6 (Color online) GI-XPCS results for 58-nm-thick PS2.3k thin film and 61-nm-thick PS-POSS2.3k thin film at 393 K. (a) Representative results of the measured normalized autocorrelation functions for 58-nm-thick PS2.3k thin film at $q_{//} = 4.74 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ and for 61-nm-thick PS-POSS2.3k thin film at $q_{//} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. The solid lines are fitting curves for Eq. (2). (b) $q_{//}$ dependence of Γ obtained from the fitting results of Eq. (2) for 44-nm-thick thin films. The red solid line and the black solid line are calculated from Eq. (3a) for PS2.3k and PS-POSS2.3k, respectively, with the values in Table 1. The black dashed line is a visual guide. (c) $q_{//}d$ dependence of Γd for various thicknesses of thin films. The red solid line and the black line are calculated from Eq. (3b) for PS2.3k and PS-POSS2.3k, respectively, with the values in Table 1. (c) $q_{//}d$ dependence of Γd for various thickness thin films. The red solid line and the black line are calculated from Eq. (3b) with the values of Table 3 for PS2.3k and PS-POSS2.3k, respectively. Reprinted from ⁸⁾ with permission from Elsevier.

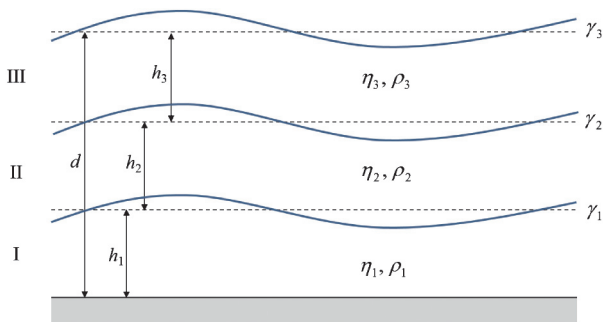


Fig. 7 (Color online) Geometry and notation of a supported three layer film. Bottom layer, center layer and top layer are denoted by region I, II and III, respectively.

を h_1, h_2, h_3 ($h_3 = d - h_1 - h_2$), 粘度を η_1, η_2, η_3 , 密度を ρ_1, ρ_2, ρ_3 , 表面 (または界面) 張力を $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ で表す。ここでは、探索パラメータを最小限にするために、以下の5つの仮定を置く。(i) 中心層の粘度 η_2 はバルクと等しい。(ii) 表面層と基板界面層の粘度は等しい ($\eta_1 = \eta_3$)。これは、XPSの測定において、POSSの分率がこの2つの層で同オーダーに存在していることから妥当であると考えられる。(iii) 3層の密度差は無視できる (ρ_1, ρ_2, ρ_3) (iv)

層間の界面張力は無視できる ($\gamma_1, \gamma_2 = 0$) (v) 表面層と基板界面層の厚みは全体の厚みが変わっても不変である。

上記の仮定の下で3層モデルを適用し、測定されたPS-POSS2.3k薄膜の3つの異なる厚み 35, 53, and 61 nmの分散関係を同時に最も良く表すパラメータを探索したところ、 $\eta_1 (= \eta_3) = 9.6 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, h_1 (16 nm), h_3 (17 nm)で、良く測定データを表すことが分かった。**Fig. 8**にこの値を用いた3層モデルより導いた分散関係を示す。それらの計算値は、異なる3つの厚みの薄膜の分散関係をいづれも良く表している。また、ここで注目すべきことは、表面層及び基板近傍層の粘度がバルクよりも非常に大きい値を示していることである。これは、表面層および基板界面層でPS-POSSの分子運動が遅くなっていることを示唆している。dewetting現象は、表面揺らぎと深く関わっていることが指摘されており、PS-POSS薄膜においてはこの分子運動の低下がdewettingを遅らせ、結果的に現実的な時間領域でのdewetting抑制につながっている、と考えることができる。

このようなPS2.3kとPS-POSS2.3kの間で観測された表面ダイナミクスの大きな相違は、高分子量のPS薄膜とPS-POSS薄膜の間では観測されなかった。この起源は、POSSの分率に由来していると考えられる。低分子量の

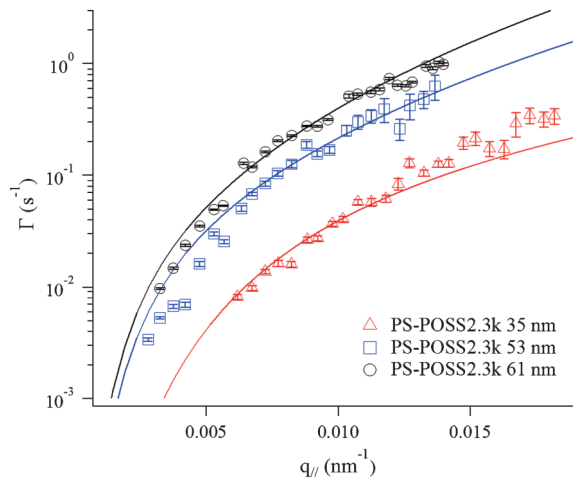


Fig. 8 (Color online) $q_{//}$ dependence of Γ obtained from the fitting results of Eq. (2) for 35, 53 and 61 nm thick PS-POSS2.3k thin films. The solid lines are derived from the fluctuation dissipation theorem for three layer thin films with $h_1 = h_3 = 9.6 \times 10^4$ Pa s, $h_2 = 1.10 \times 10^3$ Pa s, $d_1 = 16$ nm, $d_2 = 17$ nm, $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1.0$ g cm $^{-3}$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ and $\gamma_3 = 12.8$ mN m $^{-1}$. Reprinted from ⁸⁾ with permission from Elsevier.

PS-POSS 薄膜では、表面層および基板界面層への POSS 偏析によって形成される層の構造が、高分子量の場合よりも顕著で表面ダイナミクスに与える影響が大きいと考えられる。一方で、高分子量の場合には POSS の偏析の効果が小さく、表面層、基板界面層の影響が無視できる程度であったため、均一層による表現が可能だったと考えられる。

5. おわりに

今回、我々は、高分子薄膜表面の揺らぎダイナミクスを GI-XPCS により測定し、その詳細を議論した。その測定 q 範囲は、 $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} nm $^{-1}$ (時間範囲 $\sim 10^{-2}$ – 10^3 s) であった。参考に、筆者が過去に実験室系で実施した可視レーザー光 (波長: 632.8 nm) を用いた液体表面の揺らぎ測定を例に挙げると、 q 範囲は $\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} nm $^{-1}$ (時間範囲 $\sim 10^{-6}$ – 10^{-3} s) であった²¹⁾。測定試料、光源性能が異なるため単純な比較はできないが、用いる光源を可視レーザーからコヒーレント X 線に置き換えることで、 q 範囲は 2 桁程度 high- q にシフトしている。つまり分子スケールに近づいていることになるが、GI-XPCS で観測された高分子薄膜の表面揺らぎは、上述した通り巨視的な理論で解釈可能であった。表面揺らぎの波長が原子・分子サイズと同サイズになる領域では、巨視的に定義された物性量では表面の揺らぎが記述できず、表面張力の再定義が必要になると考えられている^{26,27)}。測定 q 範囲が広がり、これが観測可能となれば表面現象の理解は大きく進むと期待される。

high- q でのスペックル揺らぎを観測するためには、高いコヒーレントフラックスを持った光源が必要である。例

えば XFEL を利用した XPCS については、一定時間ごとに発振されるパルスショットを用いた sequential な測定例が、LCLS および SACLA で報告されている^{28,29)}。しかし、今までのところその時間・空間領域は第 3 世代放射光がカバーする領域を超えるものではない。短パルス性を積極的に生かした手法としては、数十フェムト秒に至る速い時間領域のダイナミクスを目指して、split-delay 法の開発が進められており、時間ドメインでの高速ダイナミクス測定に期待が寄せられている。(詳細については、本号の大坂泰斗氏の記事を参照いただきたい。)ただし、split-delay が対象にするとされている時間スケール (~フェムト秒–ナノ秒) と、現在の XPCS が対象とする時間スケールには隔たりがあり、ダイナミクスの統一的な解釈には、連続的で安定な光源を用いた XPCS の発展が不可欠である。現在世界各地で開発が進められている低エミッタンスのリング光源は、XPCS によるダイナミクス研究を大きく進歩させると期待される。

コヒーレント照射フラックスの向上は、試料損傷の問題にも直結する。その点において、GI 配置での照射は、照射面積を広げる効果があり、試料損傷の問題を緩和させる利点がある。例えば、上述した GI-XPCS 実験での入射角度 0.14° を例にとると、その照射面積は垂直入射の場合の 400 倍になる。こうした利点を生かしつつ、丁寧な検証を積み重ねることで、表面・界面ダイナミクスのより深い理解が可能になると思われる。

謝辞

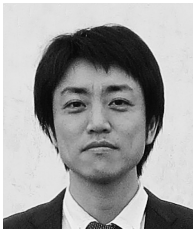
本研究は、JST, ERATO 高原ソフト界面プロジェクトの村上大樹博士 (現 九州大学)、小河重三郎博士 (現 成蹊大学)、陣内浩司教授 (現 東北大学)、九州大学の能島士貴氏、佐藤雅尚氏、檜垣勇次博士、理研の藤波想博士との共同研究によって得られた成果です。本研究で紹介した放射光実験は、BL19LXU (課題番号 20130065, 20140079, 20150069) で実施されました。また、本研究の一部は革新的研究開発推進プログラム (ImPACT)、および科研費 (課題番号 25790082) の支援を受けて行われました。

参考文献

- 1) B. J. Berne and R. Pecora: *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology and physics* (Wiley, New York, 1976).
- 2) M. Sutton: *Comptes Rendus Physique* **9**, 657 (2008).
- 3) M. Tolan, T. Seydel, A. Madsen, G. Grübel, W. Press and S. K. Sinha: *Appl Surf Sci* **182**, 236 (2001).
- 4) T. Seydel, A. Madsen, M. Tolan, G. Grübel and W. Press: *Phys Rev B* **63**, 073409 (2001).
- 5) S. K. Sinha, Z. Jiang and L. B. Lurio: *Adv Mater* **26**, 7764 (2014).
- 6) H. Kim, A. Rühm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, S. G. J. Mochrie and S. K. Sinha: *Physical Review Let-*

- ters **90**, 068302 (2003).
- 7) T. Koga, C. Li, M. K. Endoh, J. Koo, M. Rafailovich, S. Narayanan, D. R. Lee, L. B. Lurio and S. K. Sinha: *Phys Rev Lett* **104**, 066101 (2010).
 - 8) T. Hoshino, S. Nojima, M. Sato, T. Hirai, Y. Higaki, S. Fujinami, D. Murakami, S. Ogawa, H. Jinnai, A. Takahara and M. Takata: *Polymer* **105**, 487 (2016).
 - 9) T. Hoshino, Y. Tanaka, H. Jinnai and A. Takahara: *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 021014 (2013).
 - 10) I. Sikharulidze, I. P. Dolbnya, A. Fera, A. Madsen, B. I. Ostrovskii and W. H. de Jeu: *Phys Rev Lett* **88**, 115503 (2002).
 - 11) D. Lumma, L. B. Lurio, S. G. J. Mochrie and M. Sutton: *Rev Sci Instrum* **71**, 3274 (2000).
 - 12) Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya: *J Synchrotron Radiat* **17**, 737 (2010).
 - 13) C. Caronna, Y. Chushkin, A. Madsen and A. Cupane: *Phys Rev Lett* **100**, 055702 (2008).
 - 14) F. Westermeier, T. Autenrieth, C. Gutt, O. Leupold, A. Duri, A. Menzel, I. Johnson, C. Broennimann and G. Grübel: *J Synchrotron Radiat* **16**, 687 (2009).
 - 15) D. Orsi, L. Cristofolini, G. Baldi and A. Madsen: *Phys Rev Lett* **108**, 105701 (2012).
 - 16) I. Johnson, A. Bergamaschi, J. Buitenhuis, R. Dinapoli, D. Greiffenberg, B. Henrich, T. Ikonen, G. Meier, A. Menzel, A. Mozzanica, V. Radicci, D. K. Satapathy, B. Schmitt and X. Shi: *J Synchrotron Radiat* **19**, 1001 (2012).
 - 17) T. Hoshino, M. Kikuchi, D. Murakami, Y. Harada, K. Mitamura, K. Ito, Y. Tanaka, S. Sasaki, M. Takata, H. Jinnai and A. Takahara: *J Synchrotron Radiat* **19**, 988 (2012).
 - 18) T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai and A. Takahara: *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* **88**, 032602 (2013).
 - 19) S. Narayanan, D. R. Lee, A. Hagman, X. Li and J. Wang: *Phys Rev Lett* **98**, 185506 (2007).
 - 20) Y. Ohmasa, T. Hoshino, R. Osada and M. Yao: *Chemical Physics Letters* **455**, 184 (2008).
 - 21) T. Hoshino, Y. Ohmasa, R. Osada and M. Yao: *Physical Review E* **78**, 061604 (2008).
 - 22) J. Jackle: *J Phys-Condens Mat* **10**, 7121 (1998).
 - 23) N. Hosaka, N. Torikai, H. Otsuka and A. Takahara: *Langmuir* **23**, 902 (2007).
 - 24) K. Miyamoto, N. Hosaka, M. Kobayashi, H. Otsuka, N. Yamada, N. Torikai and A. Takahara: *Polymer Journal* **39**, 1247 (2007).
 - 25) Z. Jiang, H. Kim, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio and S. K. Sinha: *Physical Review E* **74**, 011603 (2006).
 - 26) K. R. Mecke and S. Dietrich: *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics* **59**, 6766 (1999).
 - 27) P. Tarazona, R. Checa and E. Chacon: *Phys Rev Lett* **99**, 196101 (2007).
 - 28) J. Carnis, W. Cha, J. Wingert, J. Kang, Z. Jiang, S. Song, M. Sikorski, A. Robert, C. Gutt, S. W. Chen, Y. Dai, Y. Ma, H. Guo, L. B. Lurio, O. Shpyrko, S. Narayanan, M. Cui, I. Kosif, T. Emrick, T. P. Russell, H. C. Lee, C. J. Yu, G. Grübel, S. K. Sinha and H. Kim: *Sci Rep* **4**, 6017 (2014).
 - 29) F. Lehmkuhler, P. Kwasniewski, W. Roseker, B. Fischer, M. A. Schroer, K. Tono, T. Katayama, M. Sprung, M. Sikorski, S. Song, J. Glowina, M. Chollet, S. Nelson, A. Robert, C. Gutt, M. Yabashi, T. Ishikawa and G. Grübel: *Sci Rep* **5**, 17193 (2015).

著者紹介



星野大樹

理化学研究所放射光科学総合研究センター
研究員

E-mail: t-hoshino@spring8.or.jp

専門：ソフトマター物理

【略歴】

2009年京都大学大学院理学研究科物理学
・宇宙物理学専攻修了。理学博士。JST
ERATO 高原ソフト界面プロジェクト研究
員を経て、2014年より現職。



高原 淳

九州大学先端物質化学研究所 主幹教授

E-mail: takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

専門：高分子表面科学，高分子物性

【略歴】

1983年3月 九州大学大学院 工学研究
科 応用化学専攻
博士課程修了。工学博士。1999年4月よ
り九州大学教授，2008-2103年 JST ERA-
TO 高原ソフト界面プロジェクト研究総括。



平井智康

九州大学先端物質化学研究所 助教

E-mail: t-hirai@cstf.kyushu-u.ac.jp

専門：高分子合成，高分子表面・界面構造
解析

【略歴】

2010年3月 東京工業大学大学院 理工
学研究科 有機・高分子物質専攻
博士課程修了。博士（工学）。2010年4月
九州大学大学院 工学研究院応用科学部門
（機能）特任助教。2013年4月より現職。



高田昌樹

東北大学多元物質科学研究所 教授

(兼)理化学研究所放射光総合研究センター

可視化物質研究グループディレクター

E-mail: takatama@tagen.tohoku.ac.jp

専門：放射光構造科学

【略歴】

1987年広島大学大学院理学研究科博士課
程後期物性学専攻，理学博士，名古屋大学
大学院助手，島根大学総合理工学部助教
教授，名古屋大学大学院助教授，高輝度光
科学研究センター利用研究促進部門長，理
化学研究所放射光科学総合研究センター主任
研究員，東京大学大学院新領域創成科学研
究科物質系専攻連携講座教授，2015年よ
り現職。

Dynamical studies of soft interfaces using X-ray photon correlation spectroscopy

Taiki HOSHINO^{1,2}, Tomoyasu HIRAI³, Atsushi TAKAHARA³, Masaki TAKATA^{1,4}

¹RIKEN, SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

²JST-PRESTO, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

³Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

⁴Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

Abstract X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS) is a coherent X-ray scattering technique for dynamical studies in real time. In the grazing incidence geometry, unique dynamics in the vicinity of surfaces of thin films can be selectively measured. We measured surface dynamics of polymer thin films were measured by GI-XPCS and quantitatively discussed the difference of surface dynamics between functionalized polymer thin films for inhibiting dewetting and non-functionalized polymer thin films.