

P C系リン脂質膜合金の軟 X 線 G I S A X S 測定 GISAXS measurements of phosphoditylcholine-based alloy films deposited on Si substrates

奥田浩司^{1,*}, 山本崇善¹, 竹下浩樹¹, 平井光博², 北島義典³

¹京都大学工学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

²群馬大学理工学府, 〒371-8510 前橋市荒牧

³KEK PF 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi Okuda^{1,*}, Takayoshi Yamamoto¹, Kohki Takeshita¹, Mitsuhiro Hirai², and Yoshinori Kitajima³

Dept.Mater.Sci.Eng., Kyoto University, Sakyo, Kyoto 606-8501 Japan

Gumma University, Maebashi Japan

¹Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

軟 X 線散乱を利用した小角散乱測定は、高い深さ分解能や軽元素への異常分散効果の利用などのメリットを持つ。われわれは手法開発の観点から軟 X 線領域での GISAXS 法の開発と、その特徴を生かした材料評価を進めてきた。比較的材料が安定で X 線に対する耐性もつよい被覆半導体ナノドット材料やブロック共重合高分子薄膜については深さ依存やコントラスト変化の評価ができるようになった。よりエネルギーの高い P の K 吸収端でのリン脂質膜など P を含有する薄膜材料の評価への適用を図るため、P 吸収端での異常 GISAXS を試みた。リン脂質系の材料は課題申請者にとっては初めての材料であるため、群馬大学平井教授より試料の提供とアドバイスをいただき、まずは真空中での異常分散効果の確認を進めた。

2 実験

測定は BL11B において P の K 吸収端直下のエネルギー (Near) からそれより 150eV 程度低エネルギー側までの範囲でエネルギーを変化させた。これまでの Si の K 吸収端 (Si 基板と高分子薄膜のコントラストマッチング、Ge ナノドットのコントラスト変化など) と比較してリン脂質膜中のリン原子のモル比はるかに低いことから、エネルギー変化時の定量性の確保が実験上重要であると考えられることと、X 線による試料損傷の問題が無機材料と比べて重要な問題になると予想されることから、まずは標準試料を用いた散乱強度の校正方法について検討した。また、真空条件下でのリン脂質合金系の Si 基板上の膜に対する異常 GISAXS の測定をおこない、これらの結果について通常の Cu-K α 程度の X 線での GISAXS (BL6A) および X 線反射率測定 (実験室 X 線) との比較をおこなった。

3 結果および考察

図 1 は P 吸収端用に研磨したグラッシーカーボン試料と、厚さ 1 mm の同材料の強度を APS の Illavsky らによる標準試料によって波長 CuK α の X 線エネルギーにおいて校正した結果である。市販 Glassy Carbon の芯部分を研磨により使用することにより、薄膜化した標準試料の規格化した散乱強度は 1 mm の AsSupply 材料と同じ絶対散乱強度に規格化されることがわかった。そこでこの研磨試料を P 吸収端での標準強度試料として P 吸収端での散乱強度の規格化をおこなった[1]。

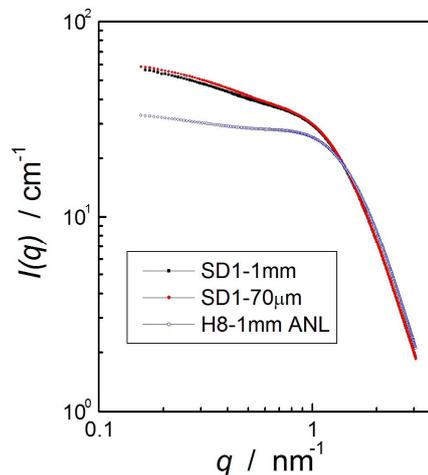


図 1 : GlassyCarbon の絶対値。70 μ m が本課題用に新たに作成したもの。

P 吸収端での GISAXS の散乱強度は IP を用いた。これは BL11B が小角散乱用の集光光学系を持っていないため、必要な散乱プロファイルを与えるためにはカメラ長の関係で広い面積で 2 次元散乱強度測定

をおこなう必要があり、本申請の提出時にはまだ IP が唯一の解決策だったためである。

リン脂質膜の GISAXS に関しては、ラフト構造起因の散乱強度については 11B のビーム輝度と散乱強度の統計の兼ね合いからかなり厳しく、またリン脂質膜の積層構造に関しては単純積層構造(バイレイヤー)構造自体は q_z 方向(鏡面反射方向)にのみ成分を持つことから 2 次元測定にはあまり向かない。それに対して図 2 に示すように、一部の合金では薄

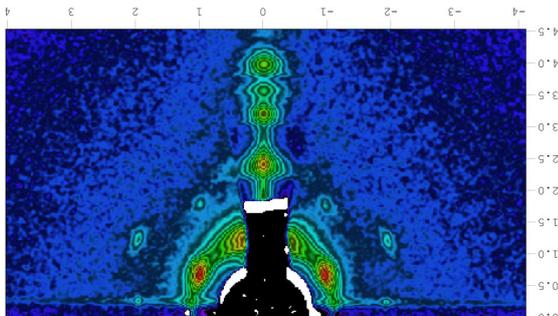


図 2 : PC-GM1-コレステロール系の GISAXS パターン(12.3keV)。

膜が真空乾燥状態になったときに多層ラメラ状態から多層ラメラ+シリンダ六方格子の 2 相に分離する可能性があることが判明した[1]。完全に多層ラメラ構造を持つ場合には異常分散による小角散乱強度変化は軟 X 線領域では顕著に現れる、波長によって変化する Ewald 球半径によって引き起こされる Bragg 条件からのずれ量の変化によるピーク強度変調[2]と同時に起こってしまうため、In-situ で回折条件の調整ができない小角散乱測定では異常分散効果の定量化は困難である。そこで面内方向に異方性がない六方格子の相について異常分散による変化を調べた結果、明確なエネルギー依存のコントラスト変化を確認できた。環境測定に関しては、当初予定していたダイヤモンド窓の納入が 1 年以上遅れ、さらに実際に届いたものを評価した結果、窓材自体の小角散乱が極めて強く、小角散乱用途には使えないことが判明した

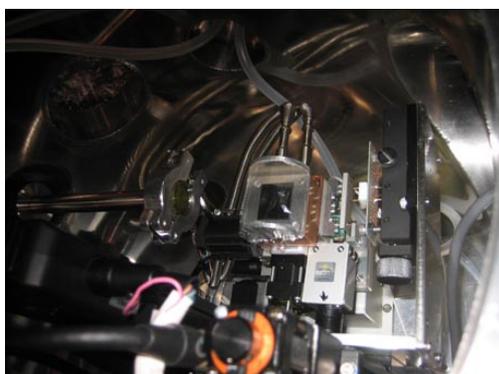


図 3 : PC-GM1-コレステロール系の環境 GISAXS 測定チャンバー内部(リン吸収端)。

ため、測定方針を変更し、試料/計測チャンパー全体を常圧 He 置換し、その内部に水蒸気飽和させた He 置換セルを設置する方式をテストした。(図 3) 現状では常圧 He-飽和水蒸気環境での測定では Hex 相が消失しているなどの環境効果は確認されているものの、試料/測定チャンパーが真空を前提に作られた大きなものであるために He による散乱強度が強く、十分な S/N での散乱強度測定には至っていない。今後 He 散乱の効果を減らすためのコンパクトチャンパーへの移行を計画している。また、小角分解能の関係から、ラフト構造の詳細を含む散乱実験には 15A での測定の早期立ち上げが望まれる。

4 まとめ

P の K 吸収端での異常 GISAXS 測定の定量化と環境測定を目指した実験をおこなった。定量化に関しては IP の範囲内での定量化に必要な標準試料作成とそれによる絶対値化の評価に成功した。環境測定に関しては He 置換と He 置換環境セルによる試験測定をおこない、常温(20°C)での飽和蒸気圧/He 環境で Hex 相が消失していることの確認がとれた。今後ラフト膜測定のより有効な結果を得るためには q_z 方向のより精密な制御と、Footprint 効果が明確に定量化できる微小ビーム、散乱強度の絶対値化がより高いダイナミックレンジでおこなえる BL15A2 での PILATUS による測定が必須であると考えている。

参考文献

- [1] H.Okuda et al., Japan.J.Appl.Phys.53, 05FH02 (2014).
- [2] H.Okuda et al., J.Phys. Proc.Ser.Mater. Eng.,24, 012015(2011)

* okuda@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp