

固／水界面での界面活性剤の吸着膜に対する X 線反射率測定法の開発 Development of X-ray Reflectometry for Adsorbed Films of Surfactants at the Solid/Water Interface

飯村 兼一^a, 廣沢 一郎^b, 細川 稔^c, 永原 恭生^c, 金田 澄^c, 花原 泉^c, 坂 貞徳^d,
小泉 佑果^d, 松崎 智子^a, 大吉 茜^a, 尾形 葵^a, 三浦 隆博^a
Ken-ichi Jimura^a, Ichiro Hirosawa^b, Minoru Hosokawa^c, Yasuo Nagahara^c, Sumi Kaneda^c,
Izumi Hanahara^c, Sadanori Ban^d, Yuka Koizumi^d, Tomoko Matsuzaki^a, Akane Ohyoshi^a,
Aoi Ogata^a, Takahiro Miura^a

^a宇都宮大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^cライオン(株), ^d日本メナード化粧品(株)
^aUtsunomiya Univ., ^bJASRI, ^cLion Corporation, ^dNippon Menard Cosmetic Co., Ltd.

界面活性剤水溶液中に浸漬した固体基板／水の界面に形成される界面活性剤の吸着膜を対象とした X 線反射率(X-ray Reflectivity; XR)測定のための装置システムの立ち上げと測定法の確立を目的として行った。本研究で構築した装置系により、固／水界面に対する XR 測定が可能であることを示したとともに、幾つかの界面活性剤系に対して適用し膜構造を評価した。

キーワード： 固／水界面, X 線反射率, 界面活性剤, 吸着膜

背景と研究目的：

界面活性剤は、極めて広範な産業分野・製品群において、多様な目的のために使用されている。界面活性剤の重要な働きの一つとして、固／液での吸着膜形成がある。例えば、毛髪化粧品では、それらに含まれる界面活性剤成分が、毛髪(固体)と液体(水)の界面に吸着膜を形成すること、あるいはその膜を介してさらに他の有効成分を吸着させることが、製品としての機能発現のためには必須である。

固／液界面での吸着膜構造を分子レベルで理解することは、製品開発の鍵となる重要な課題である。しかし、水中のナノメートルオーダーの厚さの吸着膜の構造を評価することは容易ではなく、その評価技術の確立が切望されている。X 線反射率法は、界面の層状構造(電子密度、厚さ、ラフネスなど)に関する情報を得ることができる優れた測定法である。これまでは、固／気または固／固界面に対する XR 測定の報告がほとんどであり、固／水界面に対しては、水による X 線の強い吸収のために、ほとんど適用されてこなかった。本研究は、放射光を用いた固／水界面の吸着膜に対する XR 測定システムの確立とその実証実験を行うことを主たる目的として行った。

実験：

X 線反射率測定は、入射 X 線のエネルギーを 20 keV とし BL46XU に設置された多軸回折装置を用い、散乱面(scattering plane)は鉛直方向となる配置で試料セルを取り付けて行った(図 1)。試料への入射光の垂直方向の幅は開口 0.02 mm の手差しスリット、水平方向の幅は最上流にある自動四象限スリットの開口を 0.50 mm として形成した。入射光強度は、手差しスリット直下に設置したイオンチャンバーで計測した。なお、X 線照射による試料変質を極力低減するために、イオンチャンバーの下流にアッテネータとシャッターを配置した。

試料セルは、2 軸スイベルを有する多軸回折装置の試料ステージに設置した。反射光は、試料から約 500 mm(受光スリット)及び 900 mm の位置(ガードスリット)に設置した四象限スリットの下流におかれた NaI シンチレーションカウンターにより検出した。なお、ガードスリットの上流にシンチレーションカウンターに入る光の強度を最適化するためにアッテネータを配置した。空気散乱による信号強度の低下とバックグラウンド増加を抑制するため、シャッター-試料間、試料-受光スリット間および受光スリット-ガードスリット間に真空パスを挿入した。

試料位置調整は通常の半割に加えて θ 角(入射角)0.05°, 2θ 角(散乱角)0.10°として観測される試料からの全反射光強度が最大となるようにスイベルステージを用いて試料の傾きの微調整を行った。なお、試料位置調整は、上流のアッテネータにより入射光強度を通常の約 0.2%にまで低減し

て実施したが、反射率測定の際には、上流のアッテネータを全開とし、受光スリットの鉛直方向幅を0.20 mm, 水平方向幅を0.50 mm, ガードスリットは両方向の開口幅をともに0.50 mmとした。

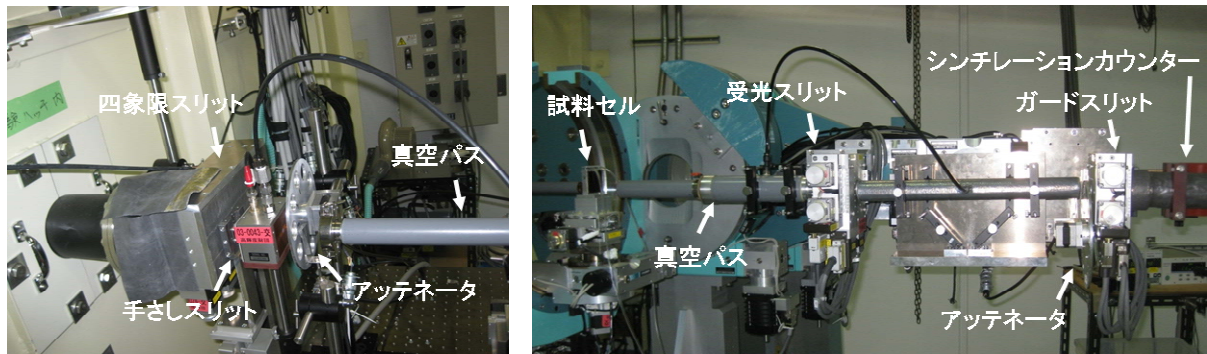


図1. 入射側(左図)と反射側(右図)の機器配置

本測定用に作製した試料セルはアルミ製で、X線の上下流側面をカプトンフィルムで封止することによって、X線の光路を確保するとともに、セル内部に液体を保持できるようにした。また、セル上部に、注水および排水用のチューブを設置し、セル内部の溶液を、マイクロポンプを用いて連続的に置換できる機構とした。XRは、液体を満たした試料セルの底部に固体基板を沈め、カプトンフィルムを透過したX線を液体(水)側から固/液界面に入射して測定された。

結果および考察：

試料セルの設置と光学系調整，シリコンウエハ試料を用いた測定条件や方法の設定，反射率強度やバックグラウンド補正法の検討などを行った後，界面活性剤の吸着膜に対する測定を行った。

図2に、① シリコンウエハ(最表面は自然酸化膜, Si/SiO₂)，② 同基板表面を，疎水鎖末端にウレイド基を有するウレイドプロピルトリエトキシシラン(UPTES)により単分子膜被覆した試料(UPTES)，③ ②の測定の後，セル内の超純水を，界面活性剤(長鎖アルコールとカチオン性界面活性剤)(CD)とアニオン性高分子(P)を含む水溶液に置換し，更に，異なる量の超純水で置換(洗浄)した試料(CDP, 洗浄量 240, 480, 720 mL)，および④ ②の測定の後，CD のみの水溶液で置換し，超純水 480 mL で洗浄した試料(CD, 480 mL)に対するXRプロファイルを示す。ただしこれらのXRプロファイルは，見やすくするために，反射率を10⁻¹ずつずらしてプロットしている。また，Si/SiO₂，UPTES，CDPとCDの480 mL洗浄試料については，ボックスモデル解析によって得られた現時点でのベストフィットパラメータを用いて計算されたXR曲線も重ねて示した。

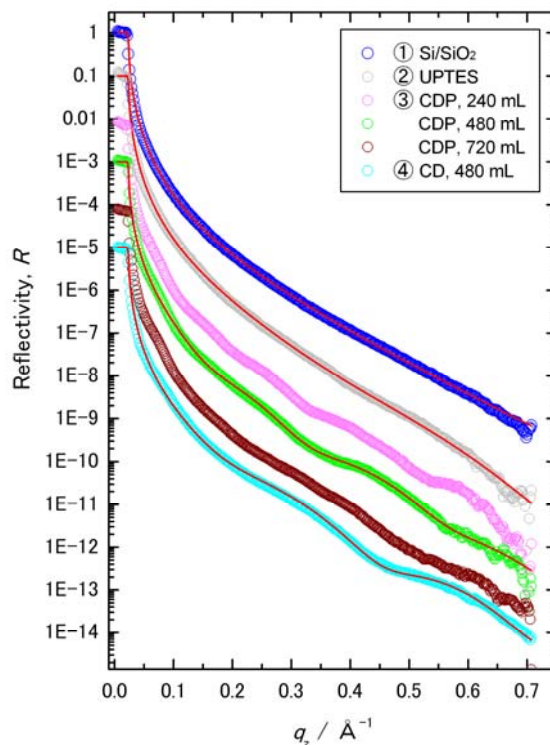


図2. X線反射率曲線

図2からは，反射率10⁻⁹程度までの良好なXR曲線が得られていることがわかる。また，シリコンウエハ/超純水界面に対するXR曲線(①)は，Si層と自然酸化層(SiO₂)の電子密度をそれぞれ，シリコンウエハに対して報告されている値である0.71 Å⁻³と0.67 Å⁻³として計算したフィッティ

ング曲線と良く一致したことから、本実験の装置系および測定法により、水中での固/水界面の X 線反射率が正しく測定できていることが確認される。一方、シリコンウエハの上に、UPTES の化学吸着単分子膜を形成させた試料(②)に対しては、長周期の振動構造が観測されている。この曲線のカーブフィッティング解析において、水/ウレイド基/プロピル基/SiO₂/Si の層状構造とした場合に、測定結果を最もよく再現したことから、有機シラン分子は、末端ウレイド基を水側に向けて配向していることが示唆された。一方、UPTES 処理基板を浸漬した試料セル中の液体を、(i) 超純水 → (ii) CDP 水溶液 → (iii) 超純水と置換して測定した XR 曲線(③)においては、Si/SiO₂ や UPTES の場合とは異なる周期構造が現れている。これは、明らかに、(ii)の過程で界面活性剤がシリコンウエハ上に吸着し、層状構造を形成したことによるものである。また、(iii)で流した超純水量が 240 mL の場合には短周期の振動が見られるのに対し、置換量が 480 mL, 720 mL と増加すると、フリンジの周期間隔は長くなっている。この変化は、超純水による置換量の増加に伴って界面活性剤吸着層の膜厚が減少してゆくことを示唆している。また、界面活性剤として CD を用いた場合には、同じ超純水置換量での CDP 試料と比べて、フリンジ周期は長くなり、吸着膜の厚さは薄くなる傾向にあった。

図 2 の CDP 480 mL と CD 480 mL の XR 実測値に重ねて示したフィッティング曲線は、それぞれ、水とウレイド基の間に、界面活性剤の二分子膜とアニオン性ポリマーの層が挿入されているとしたモデル(図 3(a))、および界面活性剤の二分子膜のみが挿入されたモデル(図 3(b))で解析した結果であり、いずれも実測値とかなり良く一致している。このことから、CDP と CD の吸着膜が、ほぼモデルの通りの層状構造で形成されているものと考えられる。

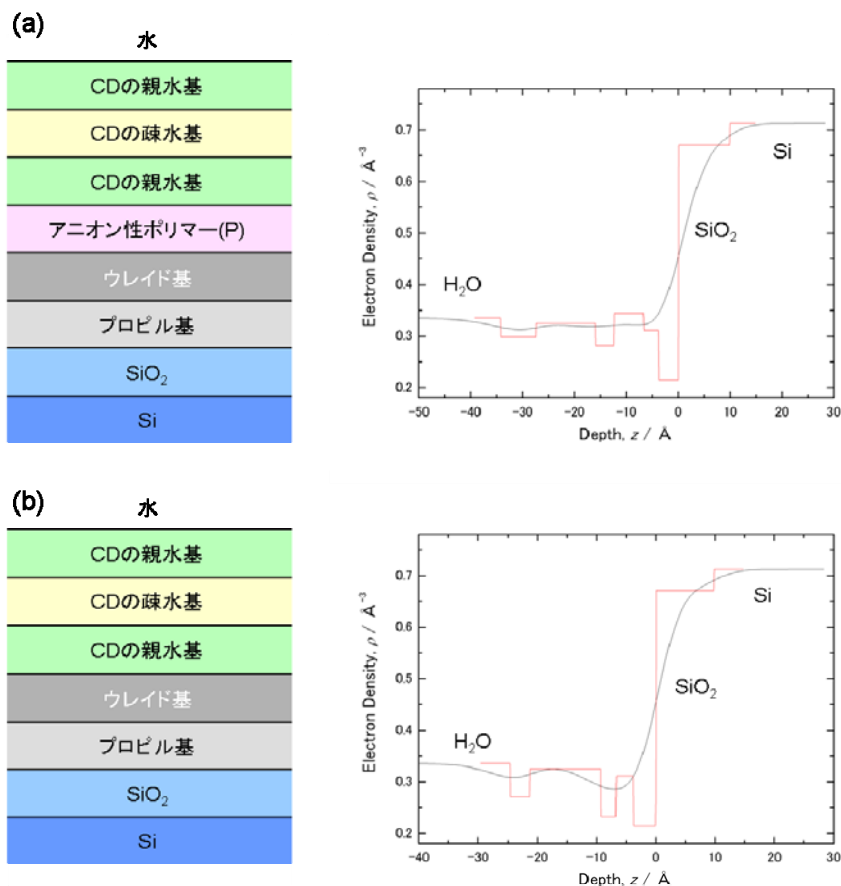


図 3. UPTES 処理シリコンウエハ上の (a) CDP および(b) CD の吸着膜構造モデル(左図)とカーブフィット解析により得られた電子密度プロファイル (右図, 黒線: 実験データから得られた電子密度プロファイル, 赤線: ラフネスを考慮しない場合の電子密度プロファイル)

今後の課題：

本研究課題では、上述の装置システムによって、固／水界面の XR 測定が可能であることを示した。また、幾つかの界面活性剤に対し、その水溶液組成や吸着処理後の洗浄量に依存した吸着膜構造の変化を捉えることができた。固／水界面における界面活性剤の吸着膜構造は、界面の機能発現に係わる重要な評価対象であるが、これまで、その構造を直接的にその場測定することは困難であったことから、本課題により、固／水界面の吸着膜における層状構造を in-situ 測定し、評価できるようになったことの学術的および工業的な意義は大きい。今後は、測定時間の短縮化および温度の制御能を付与した装置の開発や測定法の改良を進める一方、種々の界面活性剤系に対し、系統的に実験パラメータを変化させて形成させた吸着膜の構造評価を行い、固／水界面の吸着膜の設計指針を与えるような体系的な研究を展開して行きたいと考えている。