

昭和41年5月23日 第3種郵便物認可
2010年4月15日発行・毎月1回15日発行

〔第55巻〕
第4号

ISSN 0915-1168
CODEN : TORAE0

トライボロジスト

JOURNAL OF JAPANESE SOCIETY OF TRIBOLOGISTS

Vol.55 / No.4 / 2010

社団法人 日本トライボロジー学会

特集・固液界面の物理
SPECIAL ISSUE ON PHYSICS AT
SOLID-LIQUID INTERFACE



X線反射率法による固液界面分析

桜井 健次

原稿受付 2009年8月17日

“トライボロジスト” 第55巻 第4号 (2010) 260~266

(独)物質・材料研究機構 量子ビームセンター
(〒305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2-1)

1. はじめに

固液界面の分析は、一般に知られている固体分析や表面分析に比べ、多くの技術的な困難がある。量的に非常に少ない界面からの情報を、それ以外のものの影響をいかに少なくして識別、抽出するか、さらに複数の界面がある場合には、相互をどう区別するかといった点が重要であるが、このような要求にぴったりの分析法、それも実用的に使える技術ともなると、残念ながら未確立と言わなければならない。しかし、多くの研究者は、制約が多いなかでも、そのような困難な課題に取り組み、固液界面に的を絞った新しい分析法の開拓は日々進歩を遂げている。

固液界面の分析に使用されている主な分析法を表1に示す。原子レベルでの画像解析が液中で行われ、固液界面を議論できるようになったことは

きわめて重要な進歩である。また、波長を問わず、光を用いる技術が多く使用されており、そのいずれもが非破壊的な分析法である。なかでも、X線による分析技術は、原子レベルの情報を得ることができ、測定法の種類も多彩で、それぞれ特色ある分析が可能である。近年のシンクロトロン放射光の利用により、その応用はいっそう広がっている。本稿では、X線分析の方法の一つであるX線反射率法について、原理、測定法から固液界面への応用事例を解説する。なお、界面の分析法一般については、日本分析化学会や表面科学会の会誌での入門講座¹⁾、特集記事²⁾などで取り上げられているので、ぜひ参考にして頂きたい。

2. X線反射率法による固液界面の分析の原理と測定法

X線は通常の光と同じく電磁波である。その性

表1 固液界面の主な分析法

	得られる情報・主な利点	情報の空間スケール	画像情報	非破壊性
プローブ顕微鏡 (液中)	原子配列・ナノ構造の実空間画像, ラフネス	原子レベル	○	×
ボルタンメトリ	電気化学特性	~ cm	×	×
水晶発振子マイクロバランス法	重量変化による反応計測	~ cm	×	×
非線形レーザ分光	界面に選択的な分子構造・ダイナミクス	~ μm	×	○
表面プラズモン共鳴	屈折率変化による反応計測	~ μm	×	○
赤外分光	分子構造, 化学種の識別	~ μm	×	○
分光エリプソメトリ	膜厚, 屈折率	~ nm	×	○
X線反射率, 回折, 定在波, XAFS, 蛍光X線	膜厚, 密度, ラフネス, 結晶構造, 特定原子の位置, 化学組成	原子レベル	○	○
中性子反射率	膜厚, 密度, ラフネス	原子レベル	×	○
超音波	界面レベル	~0.1 mm	×	○

Analysis of Solid-Liquid Interface by X-Ray Reflectometry

By Kenji SAKURAI, Quantum Beam Center, National Institute for Materials Science (2-1, Sengen 1-chōme, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, E-mail: sakurai@yuhgiri.nims.go.jp)

Key Words: X-ray reflectivity, interference fringe, synchrotron radiation, surface, interface, density, layer thickness, roughness, non-destructive nature

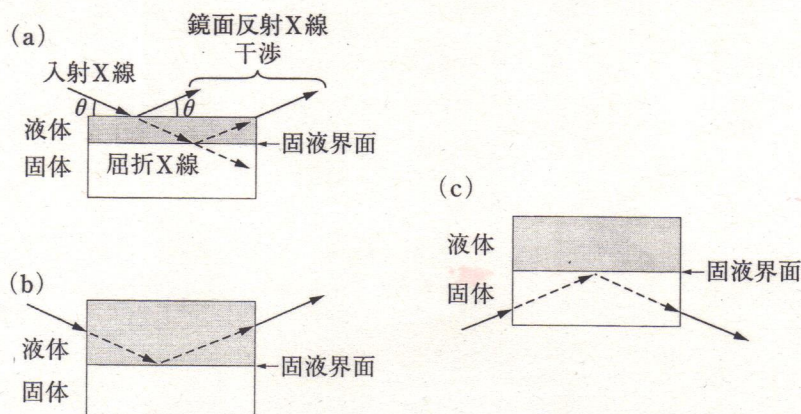


図1 X線反射率法による固液界面の分析の原理(便宜上、液体が固体の上にある場合を図示しているが、その逆の場合ももちろん考えられる)
 (a)反射型(表面からX線が入射する)
 (b)透過型(上層側面からX線が入射する)
 (c)透過型(下層側面からX線が入射する)
 (b), (c)は屈折率(密度)の大小関係により選択する

質のなかで最もよく利用され、知られているのは、その波長の長さに対応した物質に対する透過能の高さであろう。このようなX線の透過能を利用して、一般的な物質(固体または液体)のバルクのキャラクタリゼーションが行われている。

他方、X線は透過するばかりでなく、反射もする。物質のX線に対する屈折率は1よりわずかに小さい値をもち、大気(あるいは真空)中より物質表面に、ある決まった角度(全反射臨界角と呼ばれる。0.1~1°と非常に小さい)よりも小さな角度で入射させると光学的な全反射が生じる。微小角であることを別にすれば、基本的に光の反射・屈折の法則に従うのである。X線反射率とは、反射X線強度と入射X線強度の比のことをいう。通常は、単色のX線を用い、反射率を角度の関数として測定する。対数プロットで4~8桁の変化を測定するのが一般的である。薄膜・多層膜の場合には、干渉パターンが、そうでない場合には、比較的単調に減衰するカーブが得られる。これらのデータは、PARRATTの多層膜モデル³⁾にNEVOT-CROCEのラフネスの式⁴⁾を組み合わせた理論式で計算されるX線反射率とのパラメータフィッティングが行われることが多い。こうした解析により、薄膜の各層の厚さや密度、表面・界面のラフネス等についての情報が得られる。実際の解析に使用する数式や、さらに詳しい事項については、教科書⁵⁻⁹⁾や解説^{10,11)}を参考にして頂きた

い。

X線反射率法は、固体を対象とする場合が非常に多く、特に薄膜・多層膜の膜厚決定等において威力を発揮しているが、固液界面にはどのように適用すればよいのであろうか。図1に概念図を示す。(a)、一般的なX線反射率法と同じく表面からX線を入れる配置を示している。液相部分の層厚が薄ければ、これで問題なく測定できる。液相部分の表面で全反射が起きるが、臨界角よりも高角度側では、屈折X線が固液界面に到達して反射され、表面で反射したX線との間で干渉が生じる。液相部分の層厚や深さ方向の密度分布、それに表面、固液界面(固相側の表面形状も含む)の情報を反映した反射率のデータが取得できる。

しかし、液相部分の層が厚く不都合な場合もあるであろう。そこで(b)または(c)のようなレイアウトが用いられる。(b)、(c)は液相部分の密度の大小により選択し、液体金属のように密度が大きい時は(c)の配置になる。表面からX線を入れて表面で反射させるのではなく、液相部分または固相部分の側面から入れて、固液界面で反射させる。もし、この時に液相部分の層が薄ければ、(a)と同じように、表面での反射の寄与があるため、液相部分の厚さの情報も入ってくるが、十分厚いとすると、基本的に固液界面の部分の情報が主になる。この場合、問題は、入射X線の強度の減衰である。反射の前後に液相部分または固相部

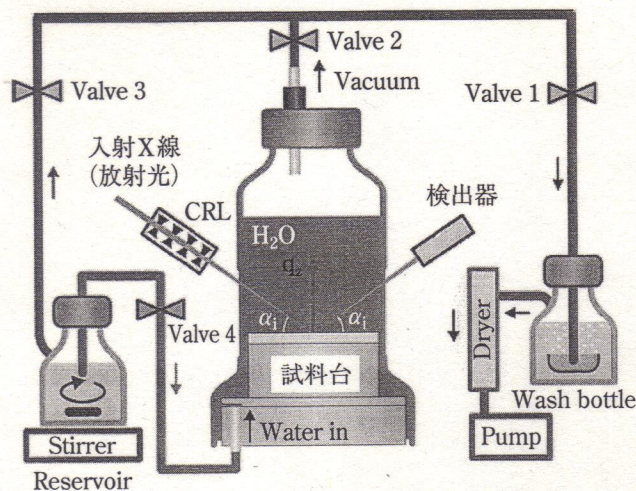


図2 固液界面の分析に使用されるX線反射率測定装置の例〔出典：文献13〕

分を透過しなくてはならないから、そこでの吸収により、X線強度は大幅に減衰する。通常のX線反射率法では、大気や真空側で減衰をあまり重視せずに済んだものが、ここでは非常に大きな問題になる。このため、X線のエネルギーを大きくし（波長を短くし）、できるだけ吸収を小さくするようにする場合が多い。しかし、その結果、全反射臨界角も更に小さくなるため、通常よりもさらに微小角での測定になり、装置技術上の工夫が必要である。

図2は、固液界面の分析のために開発されたX線反射率測定装置の例^{12,13)}である。この装置は、フランス・グルノーブルのESRF (European synchrotron radiation facility, ヨーロッパ放射光施設) のビームライン ID 15 A に設置されている。容器の壁や水中を透過する際のX線強度の減衰を防ぐため、通常のX線よりも高エネルギー（短い波長）のX線が用いられている。屈折レンズで集光し、液中につけた固体試料の表面、すなわち固液界面に入射させる〔図1(b)に対応する測定配置〕。そして、その反射X線の強度を検出器で測定する。

3. X線反射率法による固液界面の分析の事例

3.1 雲母結晶と水の界面

鉱物の表面近傍に存在する水は、表面からの強い制約を受け、特色ある水和構造をとるため、バ

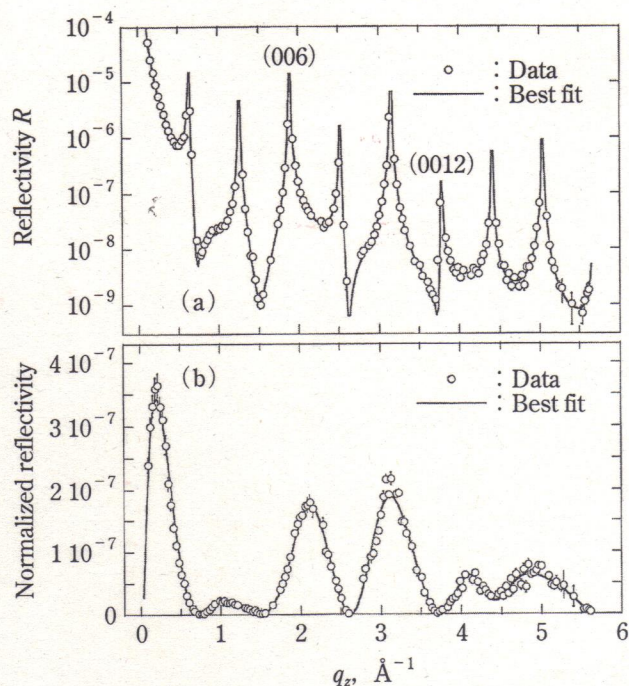


図3 水/雲母結晶のX線反射率測定結果〔出典：文献14〕

ルクの水とはかなり異なる性質をもつことが知られている。その結果、地殻内での物質移動や断層の摩擦強度等にも影響を与えると考えられている。

アルゴンヌ国立研のCHENG博士らは、白雲母〔muscovite, $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 〕単結晶(001)面の水和構造をX線反射率法で研究した¹⁴⁾。へき開直後に純水で表面を覆い、ポリイミドフィルムをかぶせて水の層が約50 μm になるようにして、X線反射率を測定した。アルゴンヌにあるAPS (Advanced photon source, 高輝度放射光施設) で、19.524 keVのX線を用いている。図3に、その結果の一部を示す。横軸は、散乱ベクトル $q (=4\pi\sin\theta/\lambda)$, θ は視射角, λ はX線波長) で表記されている。(a)の生データ（臨界角近傍の高い反射率の領域は表示されていない）には、雲母結晶からのブラッグピークが多数見えているが、これらのピークの裾に水和構造による変調が表れている。この部分を解析する必要がある。(b)の図は、水のない雲母結晶のX線反射率で規格化することにより、水和構造の効果の部分を抽出したものである。

X線反射率を含め、X線の散乱は物質中の電子により生じる散乱なので、水分子の寄与といっても、実質的に見ているのは酸素ということになる。

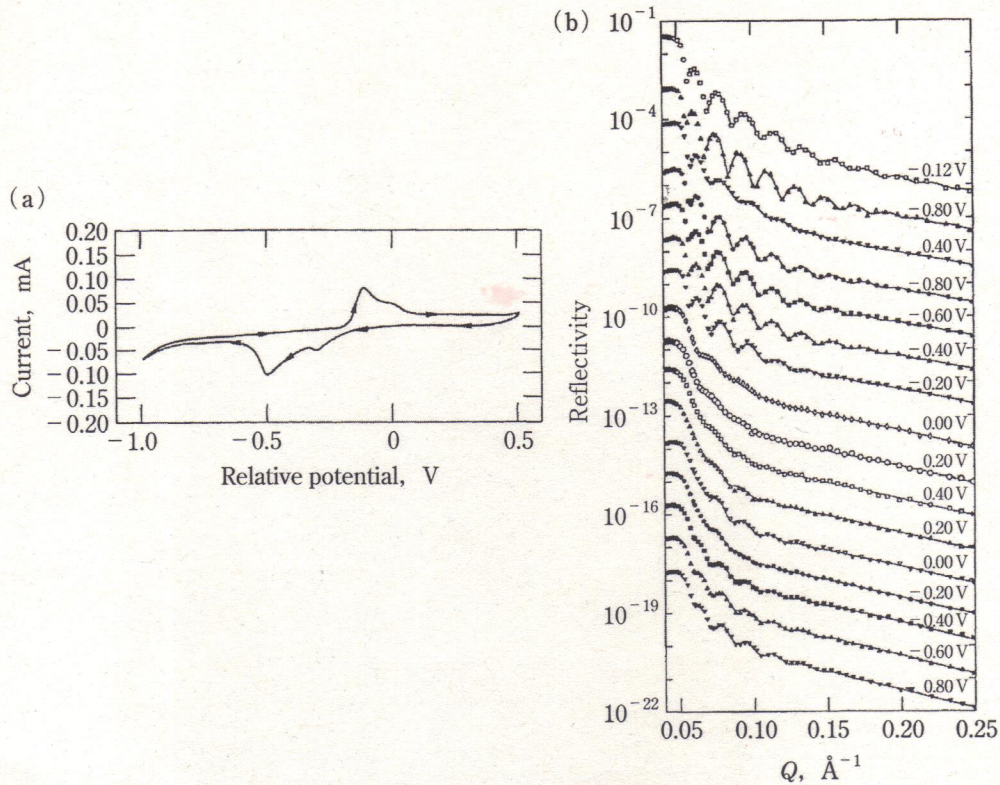


図6 I-V特性に対応させた銅電極のX線反射率測定 [(a)サイクリックボルタモグラム (走査速度 10 mV/秒), (b)サイクリックボルタモグラムに対応する電位条件での in-situ X線反射率の測定結果] (出典: 文献 22))

でも, 空隙層の存在が確認され, その厚さは, 形状厚さ 0.1~0.6 nm, 質量厚さ (密度と形状厚さの積) で 11 ng/cm^2 という報告がなされている. X線反射率法以外にも, 偶数次非線形レーザー分光により界面近傍の水分子の構造が研究され²⁰⁾, また分子動力学計算により水分子の挙動が議論されている²¹⁾.

3.3 銅電極と水の界面

電気化学界面は, 工業的な応用の面からも関心の高い研究対象である. 正負の電極板を電解質溶液に浸し, 両極間に電位差を与えると電荷の移動が生じる. 印加した電位を横軸, 応答電流値を縦軸とするプロットは, サイクリックボルタモグラムの名でよく知られている. こうしたマクロな特性と, 電極の表面で生じる酸化還元反応による酸化膜の成長, ラフネスの変化といった界面のマイクロ構造が相互にどのように関係するか, 大いに関心が持たれる. 実験技術上の制約のために未解明な点も多いが, そのなかで, X線反射率法による検討はある程度の成果を収めている^{22,23)}.

図6(a)は, pH=8.6のホウ酸塩緩衝溶液中

で, 正極に Si(001) 単結晶基板上に作製した 25 nm の銅薄膜, 負極に白金ワイヤ, 参照極としてカロメル電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムである²²⁾. このカーブに見られる大小のピークの位置に着目すると, -0.1 V と 0 V で銅表面での酸化 (したがって酸化膜の成長) が, また -0.3 V と -0.5 V では, その酸化膜の金属への還元が生じると考えられる.

図6(b)は, このサイクリックボルタモグラムに対応する電位条件での in-situ の X線反射率の測定結果を示している. 電位を固定し, その間に $\theta/2\theta$ 走査による X線反射率測定を行った. 与える電位差に対応して, 干渉縞の周期や振幅が明瞭に変化することがわかる. たとえば, 図6(b)のグラフを上から順に四つくらいを眺めると, -0.12 V (1番上) から -0.8 V に変化させると, 干渉縞の振幅がやや大きく明瞭になり (酸化物が完全消失), 次に 0.4 V にすると, 周期が長く, また振幅が非常に小さくなり (酸化物の膜が成長), さらに再び -0.8 V にすると, ほぼ元に戻るといった変化をしている. これは, 酸化膜の成

長・消失（同時に金属部分の膜厚の減少・増大）やラフネスの増大・減少に対応する。実際に、個々のデータから、酸化膜の膜厚とラフネスを決定することができ、図6(b)では、金属部分の膜厚は、250~280 Å，酸化物の膜厚は0~35 Å，ラフネスのrms値は11~30 Åの間で変化していることがわかった。さらに電位差の関係をプロットすると、約0.4 Vのヒステリシスが認められ、図6(a)ともよく対応することが明らかになった。

3.4 リチウムイオン二次電池の電極界面

リチウムイオン二次電池は、既存の技術のなかでは最も小さく軽い二次電池であり、熾烈な開発競争が行われている。正極にリチウム金属酸化物、負極にグラファイト等の炭素材が用いられることが多く、非水電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担う。他方、実際に作製された電池の特性の詳細な機構には不明の部分も少なくないことから、シンクトロトロン放射光等の技術を駆使した研究が活発に行われている²⁴⁾。時分割のX線吸収スペクトルやX線回折のほか、特に電極と電解液界面についてはX線反射率法が用いられている。

東工大の菅野教授と原子力機構の水木博士のグループは、SPring-8のBL 14 B 1において、図2と類似する装置を準備し、31 keVのX線を用い、リチウムイオン二次電池のさまざまな正極材料と電解液界面のin-situおよびex-situ評価を行っている^{25~27)}。

図7は、電解液に浸けた状態で、電位を変化させながら正電極のX線反射率を測定した結果である²⁵⁾。SrTiO₃単結晶基板上にPLD (Pulsed laser deposition, パルスレーザ堆積法)により作製されたLiCoO₂エピタキシャル膜が正電極に用いられた。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートをモル比3:7で混合した液体にIMの六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を加えたものである。

図より、電位を変化させたとき、X線反射率のカーブの高角度側での落ち方に差が生じていることがわかる。これは、電極表面のラフネスによるもので、電位によってrms値で4~7 Åの変化が生じることが明らかになった。この研究では、結晶方位に対する依存性が検討され、優劣が議論さ

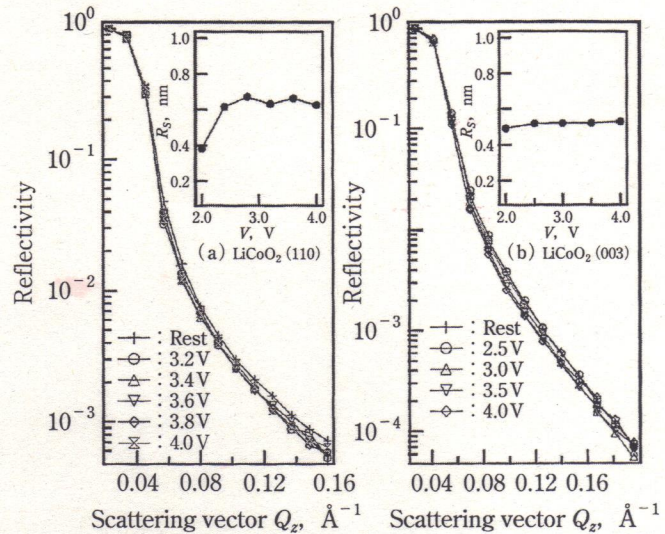


図7 リチウムイオン二次電池正電極の in-situ X線反射率測定 (出典：文献 25)

れたほか、ex-situの実験によって、製膜直後の正極にはLiCoO₂膜の表面に低密度層が存在することや、その層は電解液につけることで溶解、消失することなど、他の方法では容易には得られない知見が得られた。

4. おわりに

本稿では、X線反射率法による固液界面の分析について解説した。この技術自体は、通常の固体の薄膜・多層膜あるいは表面の分析については、かなり成熟しており、その高い信頼性ゆえに、電子産業では製品の品質管理や検査に用いられている。それが、固液界面となると一転して難しくなるため、今のところ基礎研究、それも限られた範囲の検討にとどまっている。吸収によるX線強度の減衰の問題に加え、時々刻々に変化する、変化しうる系の難しさもある。いかに素早く測定するか、X線の測定の間、いかに安定させるか、いかに再現性を良くするかといったことである。最近、試料を動かすことなく、X線反射率の迅速・ライブ計測を行う新技術も開発されてきている^{28,29)}。いずれ、こうした技術が固液界面のような系にも適用されるのではないかと期待する。また、本稿では触れることができなかったが、X線反射率以外の他の手法(X線回折、蛍光X線、X線吸収スペクトル等)もまた非常に有用である。これらをそれぞれ別の技術ととらえるのではなく、できる

だけ併用し、複合的な検討を行うことが望ましい。同じセットアップで、複数の測定が行える場合も少なくなく、比較的容易であることも、X線分析の大きな利点の一つである。

文 献

- 1) 連載入門講座「界面のはかりかた」, ふんせき, 2006年1月号~12月号.
- 2) 特集「固液界面科学の将来展望」, 表面科学, 27 (2006).
- 3) L. G. PARRATT: *Phys. Rev.*, **95** (1954) 359.
- 4) P. CROCE & L. NEVOT: *J. Appl. Cryst.*, **7** (1974) 125; L. NEVOT & P. CROCE: *Rev. Phys. Appl.*, **15** (1980) 761.
- 5) 桜井健次: 「X線反射率法入門」講談社サイエンティフィック, (2009).
- 6) M. TOLAN: *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer (1999).
- 7) J. DAILLANT & A. GIBAUD Eds.: *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer (1999).
- 8) J. ALS-NIELSEN & D. MCMORROW: *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons (2000).
- 9) U. PIETSCH, V. HOLY & T. BAUMBACH: *High-Resolution X-ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*, Springer (2004).
- 10) 桜井健次: *応用物理*, **78**, 3 (2009) 224.
- 11) K. STOEVE & K. SAKURAI: *Spectrochim. Acta*, **B54** (1999) 41.
- 12) H. REICHERT, V. HONKIMAKI, A. SNIGREV, S. ENGEMANN & H. DOSCH: *Physica B*, **336** (2003) 46.
- 13) M. MEZGER, S. SCHRODER, H. REICHERT, H. SCHRODER, J. OKASINSKI, V. HONKIMAKI, J. RALSTON, J. BILGRAM, R. ROTH & H. DOSCH: *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 244705.
- 14) L. CHENG, P. FENTER, K. L. NAGY, M. L. SCHLEGEL & N. C. STURCHIO: *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 156103.
- 15) F. H. STILLINGER: *J. Solut. Chem.*, **2** (1973) 141.
- 16) D. CHANDLER: *Nature*, **445**, 7130 (2007) 831.
- 17) A. POYNOR, L. HONG, I. K. ROBINSON, S. GRANICK, Z. ZHANG & P. A. FENTER: *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 266101.
- 18) B. M. OCKO et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 039601; A. POYNOR et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 039602.
- 19) M. MEZGER, H. REICHERT, S. SCHRODER, J. OKASINSKI, H. SCHRODER, H. DOSCH, D. PALMS, J. RALSTON & V. HONKIMAKI: *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **103** (2006) 18401.
- 20) S. YAMAGUCHI & T. TAHARA: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 7609.
- 21) N. GIOVAMBATTISTA, P. G. DEBENEDETTI & P. J. ROSSKYGIOVAMBATTISTA: *J. Phys. Chem.*, **C111** (2007) 1323.
- 22) H. YOU, C. A. MELENDRES, Z. NAGY, V. A. MARONI, W. YUN & R. M. YONCO: *Phys. Rev.*, **B45** (1992) 11288.
- 23) H. YOU, R. P. CHIARELLO, H. K. KIM & K. G. VANDERVOORT: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 2900.
- 24) J. MCBREEN: *J. Sol. Stat. Electrochem.*, **13** (2009) 1051.
- 25) M. HIRAYAMA, N. SONOYAMA, T. ABE, M. MINOURA, M. ITO, D. MORI, A. YAMADA, R. KANNO, T. TERASHIMA, M. TAKANO, K. TAMURA, J. MIZUKI: *J. Power Sources*, **168** (2007) 493.
- 26) M. HIRAYAMA, N. SONOYAMA, M. ITO, M. MINOURA, D. MORI, A. YAMADA, K. TAMURA, J. MIZUKI, R. KANNO: *J. Electrochem Soc.*, **154** (2007) A 1065.
- 27) M. HIRAYAMA, K. SAKAMOTO, T. HIRAIDE, D. MORI, A. YAMADA, R. KANNO, N. SONOYAMA, K. TAMURA & J. MIZUKI: *Electrochim Acta*, **53** (2007) 871.
- 28) K. SAKURAI, M. MIZUSAWA & M. ISHII: *Trans MRS-Japan*, **32** (2007) 181.
- 29) 桜井・水沢: 特許 3903184号 (2006)

■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■■

桜井 健次



1988年東京大学大学院博士課程修了, 現在, (独)物質・材料研究機構量子ビームセンター放射光解析グループリーダー。2003年10月よりチェコ共和国チャールズ大学数学物理学部特任教授, 2004年4月より筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻教授をそれぞれ兼任。主な専門はX線スペクトロメトリおよびイメージングによる新しい計測・分析。