

産業応用分野；化粧品・洗剤、研究対象；固体表面へのポリマー吸着、中性子手法；反射率  
 利用BL；BL17 試料垂直型偏極中性子反射率計(SHARAKU)；Polarized Neutron Reflectometer with Vertical Sample Geometry  
 Used Beam Time；17時間 / Allocated Beam Time；17時間 / Requested Beam Time；17時間  
 課題番号；2012B0076

課題名	吸着ポリマーによる材料表面の保護作用機構に関する中性子反射率測定 Neutron reflectivity measurement for characterizing the protective mechanism against the surface damage by polymer adsorption.	
実験代表者；丹治範文	所属；花王株式会社	

**背景；**化粧品・化粧品・洗浄剤に含まれる様々なポリマーは、作用対象物である毛髪、繊維などの表面に吸着膜を形成し、これにより感触やダメージからの保護作用の向上、洗浄作用の向上等の機能を発現する。高性能な膜を形成させる商品設計のためには、ポリマー吸着膜の膜厚・密度等を明らかにする必要がある。特に、アルカリ浸漬による表面変質に対するポリマーの保護機能解明が、表面加工や洗浄作用研究において重要な知見となる。

**中性子実験の必要性；**シリコンウェハにアルカリ性水溶液を浸漬処理すると、ナノメートルオーダーの深さで変質層が形成される。ポリマーを添加することでこの変質層の厚さdが低減すると考えられている。しかし、ポリマー添加時の変質層や吸着層の形成状態に関して明確になっていない点が多い。中性子反射率測定により、これらの層の膜厚、粗さ情報に加え、重水を処理溶液に利用することで重水素化変質層(Si(OD)<sub>4</sub>)を形成させ、その散乱長密度から深さ方向の組成分布に関して新たな知見が得られると期待される。

**試料；**①：未処理シリコンウェハ基板（面積50mm×50mm、厚さ0.5mm、事前にフッ酸処理を実施後）  
 ②：①をヒドロキシエチルセルロース（HEC）添加アルカリ性重水溶液に40℃、8h浸漬・乾燥した試料  
**測定条件；**2.4<λ<8.8[Å]波長域の中性子線を用い、0.005<Q<sub>z</sub><0.493[1/Å]の範囲を4分割して測定した。

**結果と考察；**試料①および②の反射率解析結果をFig.1に示す。ポリマー吸着膜及び酸化・腐食層の存在に起因するフリンジは明確に検出できなかった。また試料②では、low Q<sub>z</sub>側から反射強度が大きく減少する傾向がみられた。この結果に対してフィッティング解析を行い、膜厚、表面粗さの解析を行った（ソフトウェアはmotofitを使用）。各層の散乱長密度は組成および文献上の密度より以下のように見積った。

酸化・D化腐食層（SiO<sub>2</sub>とSiODの混在を想定）：3.84×10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>、HEC層：2.83×10<sup>-7</sup> Å<sup>-2</sup>  
 基板（シリコンウェハ）：2.07×10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>、酸化層（SiO<sub>2</sub>）：3.47×10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>、

試料①は基板、酸化層の二層構造、試料②は基板、酸化・D化腐食層、ポリマー層の三層構造想定し、各層の厚さと粗さを解析した。結果、試料①は酸化層が3.5 Å、試料②は酸化・D化腐食層が5.7 Å、ポリマー層が58.8 Åという結果が得られた。また各表面粗さσは、試料①は6.4 Å、試料②は54.3 Åという結果が得られ、ポリマー溶液処理により表面粗さが増大することが分かった。試料②の角度分解XPS、AFM測定を行ったところ、ポリマー層膜厚（角度分解XPS）は50.0 Å、表面粗さ（AFM）はRa=51.2 Åとなり、この結果も表面粗さの増大を示した。low Q<sub>z</sub>側での反射強度の大きな減少やフリンジが確認できなかったことは、この表面粗さが原因で鏡面

反射する中性子強度が減衰したためと考えられる。粗さ増加の要因は、基板表面の酸化・腐食の進行が面内不均一に進行したこと、もしくはポリマーが基板に吸着した後乾燥過程で凝集形態を形成したことの影響があるのではないかと考えている。  
 今後は表面粗さを低減することにより、詳細な酸化・腐食層解析を実施できると期待される。

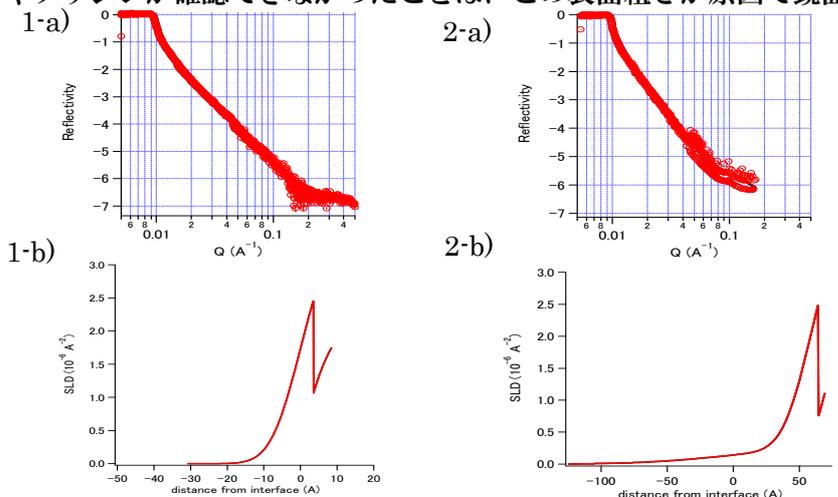


Fig.1 シリコンウェハ基板の中性子反射率測定結果と散乱長密度プロファイル  
 (1-a: 試料①(未処理基板)の反射率結果、1-b: 1-aの結果より得られた散乱長密度プロファイル  
 2-a: 試料②の反射率結果、2-b: 2-aの結果より得られた散乱長密度プロファイル)