

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of report 2014/5/7
実験課題番号 Project No. 2009S08 実験課題名 Title of experiment 高性能ソフトマターのナノ界面ダイナミクス評価 実験責任者名 Name of principal investigator 高原 淳 所属 Affiliation 九州大学先導物質化学研究所, JST-ERATO	装置責任者 Name of responsible person 山田悟史 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL16 利用期間 Dates of experiments 2009-2013

1. 研究成果概要(試料の名称、組成、物理的・化学的性状を明記するとともに、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論、図表等を記述してください。

Outline of experimental results (experimental method and results should be reported including sample information such as composition, physical and/or chemical characteristics.

平成 21 年度に J-PARC/MLF・BL16 に中性子反射率計(SOFIA)を設置し(図 1), 本反射率計の機器および光軸調整を行い, 基本となる反射率の測定を可能とした. SOFIA の利用により, ソフト界面の静的・動的構造の多面的かつ精密な「その場」解析が可能となった.

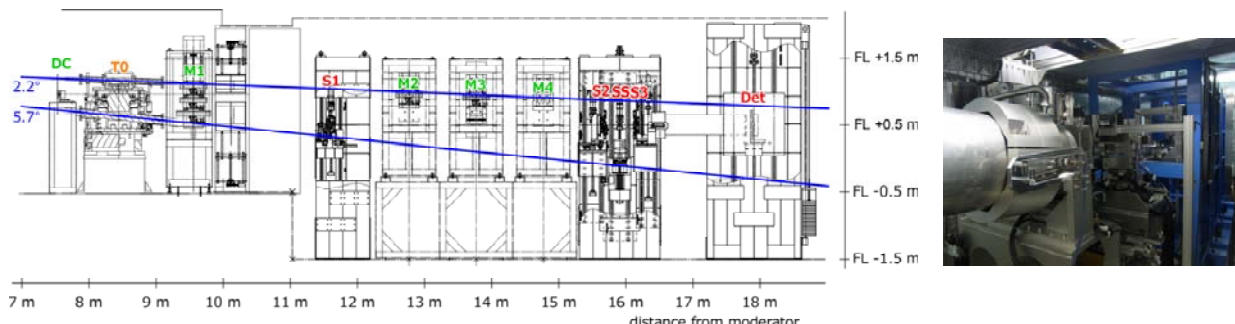


図 1. SOFIA (Soft Interface Analyzer)中性子反射率計の概観断面図と実物の写真(右). 断面図中の直線は入射中性子ビームの軌跡(2.2°および 5.7°)を示す.

ポリマーブラシは平面基板の表面・界面のみならず, ブロック共重合体が形成する高分子ミセルやマイクロ相分離構造の界面や, 溶液中のコロイド粒子の界面にも存在し, その粒径や形状を決定づける重要な役割を果たしている. そのため, 固体表面と外部媒体との界面におけるポリマーブラシ鎖の形態や膨潤, 収縮挙動などについて多くの研究が行われてきた. JST ERATO 高原ソフト界面プロジェクトでは, 高密度ポリマーブラシの特異的な接着, 潤滑特性を明らかにしており, 中性子反射率測定によるポリマーブラシ鎖の分子鎖形態, ポリマーブラシ/薄膜二層膜界面構造の解析に基づき, 接着特性, 潤滑特性の発現メカニズム, 界面における相互混合ダイナミクスを解明した.

1. 高分子電解質ポリマーブラシの水溶液中における分子鎖形態

ポリマーブラシとはひも状の高分子鎖の一端が固体表面上に固定された集合体であり, 膜厚数十から数百 nm の薄膜である. あたかも分子レベルでヘアブラシのような形態であるからポリマーブラシと言われている.

1. 研究成果概要(つづき) Outline of experimental results (continued).

高密度ポリマーブラシを良溶媒中に浸漬すると、ブラシ層内は高分子濃厚溶液状態であるため高い浸透圧が発生する。高分子鎖は膨潤するが平面上に高密度に固定されているため等方的に広がることができず、基板平面に対して垂直方向に伸長した分子形態をとる。高分子電解質は、温度、塩濃度に依存して分子鎖形態が変化し、その接着、潤滑特性に大きく影響する。図2のようにシリコン基板表面に調製したポリアンモニウムカチオン(PMTAC)ブラシと重水(および NaCl 重水溶液)との界面にパルス中性子ビームを入射し、得られた反射率曲線を図3(a)に示す。これより散乱長密度(SLD)分布を算出し、基板から垂直方向(重水界面方向)における高分子鎖の体積分率分布を計算した結果が図3(b)である。

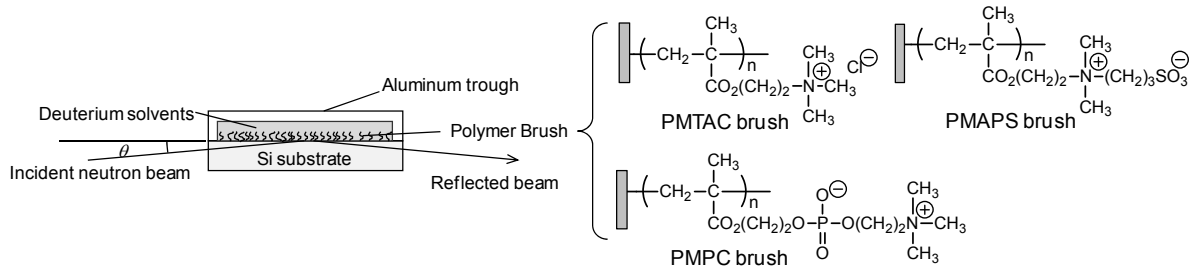


図2. 水界面における高分子電解質ブラシの中性子反射率測定方法と実験に使用したポリマーブラシの化学構造

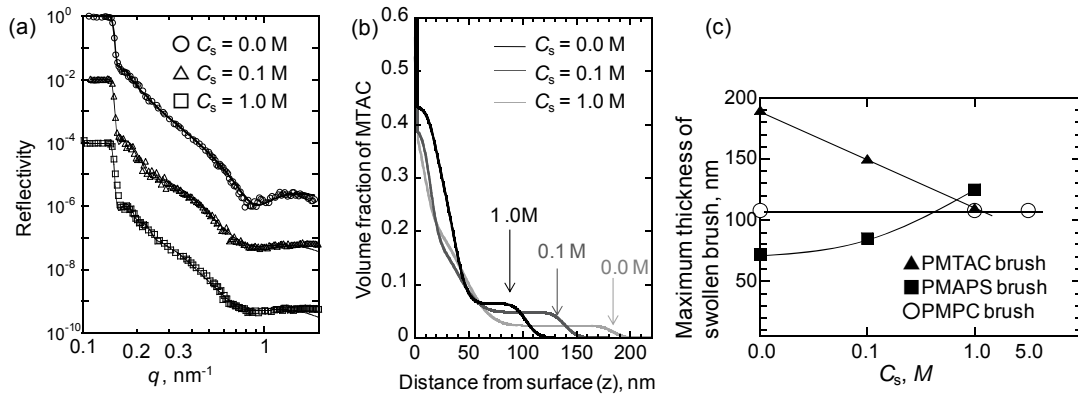


図3. PMTAC ブラシ/重水(および NaCl 重水溶液) 界面における(a)中性子反射率曲線と(b)体積分率分布, および(c)各種高分子電解質ブラシの膨潤膜厚の塩濃度依存性.

重水中の PMTAC ブラシ鎖は基板から約 175 nm に達するほど伸張しているのに対し、NaCl 重水溶液中では 100 nm 程度まで収縮していることがわかる。PMTACは無塩系媒体中では側鎖アンモニウム基間の静電斥力相互作用により比較的伸長した分子鎖形態をとるが、水溶液中のイオン強度の増大により静電相互作用が遮蔽され、分子鎖が収縮したためである。一方、双性高分子電解質のポリスルホベタイン(PMAPS)ブラシにおいては、逆に塩溶液中や温水中において分子鎖が伸長する。これはスルホベタイン間にはたらく引力相互作用による凝集力が媒体のイオン強度の増大とともに低下した結果である。さらに、ホスホリルコリン基を有する双性高分子電解質のポリホスホベタイン(PMPC)ブラシ鎖は塩溶液中でも収縮せず、分子鎖形態を維持することが明らかとなった。PMPC が高分子電解質でありながら分子鎖形態が塩濃度に依存しない理由は未だ明らかになっていないが、ホスホリルコリン基間の静電相互作用が弱く、特異的な水和構造を形成していることと関連していると考えている。

必要に応じて、A4 サイズの用紙に続きを記入して下さい。  
Please use A4-size papers for further reporting, if necessary.

1. 研究成果概要(つづき) Outline of experimental results (continued).

2. ポリマーブラシ/薄膜二層膜における界面混合挙動に及ぼす分子量分布の効果

ポリマーブラシの鎖長(分布)や密度により, ポリマーブラシとマトリクスポリマー間の相互混合挙動が変化することがシミュレーションにより予測されているが, ポリマーブラシ/薄膜二層膜の界面混合挙動は実験的に明らかにされていなかった. そこで本研究では, 分子量分布の異なるポリスチレンブラシ(hPS)に重水素化ポリスチレン(dPS)を重ね合わせた二層膜を調製し, 加熱による相互混合挙動を時分割中性子反射率測定により解析した. 図 4(a)(b)は得られた反射率曲線であり, これに基づき計算した界面付近の hPS/dPS の体積分率分布を図 4(c)(d)に示した. 分子量分布の比較的狭い( $M_w/M_n = 1.12$ )の hPS ブラシと dPS 薄膜との界面は 398 K で 120 分加熱しても顕著な変化は認められず相互混合が殆ど進行しないのに対して, 分子量分布の広い( $M_w/M_n = 2.02$ )の hPS ブラシと dPS 薄膜との界面で dPS 薄膜層が hPS ブラシ層に侵入し基板界面付近にまで拡散することが確認された. また, グラフト密度の低い hPS ブラシと dPS 薄膜からなる二層膜でも, 熱処理により短時間で界面混合が進行し, 傾斜界面構造を形成した. すなわち, ポリマーブラシ/薄膜二層膜界面の相互混合には, グラフト密度の効果のみでなく, グラフト鎖の分子量分布も大きく寄与しており, 高分子鎖の一端が基板に固定されていることにより特徴的な界面構造を形成することが明らかとなった. 分子量分布の広いポリマーブラシと薄膜界面における厚い界面の形成は, ポリマーブラシ/薄膜間の接着力の向上につながると予想される.

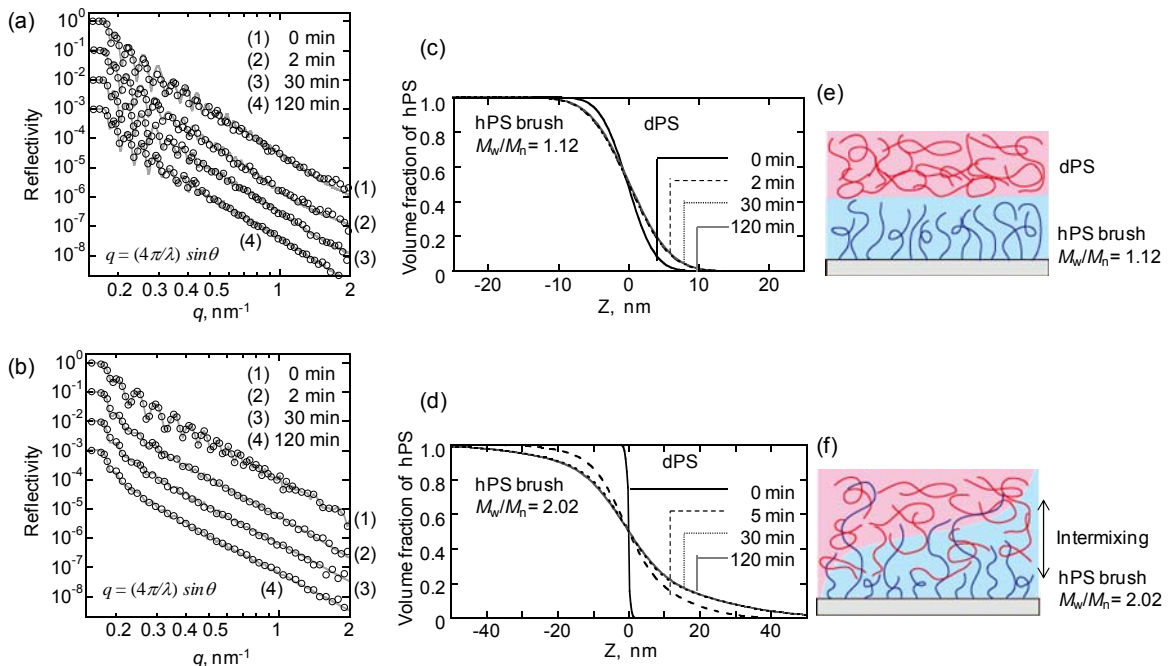


図 4. (a)高密度, 低分子量分布 PS ブラシ/重水素化 PS 薄膜二層膜の中性子反射率曲線, (b) 高密度, 高分子量分布 PS ブラシ/重水素化 PS 薄膜二層膜の中性子反射率曲線

3. モデルパターン表面の Off-specular 中性子散乱

Off-specular 中性子散乱は薄膜材料の表面・界面の面内構造を反映することが知られているが, その解析法は十分に理解されていない. 本研究では, ナノインプリント法により dPS 薄膜に幅、ピッチ、深さが明確な

必要に応じて, A4 サイズの用紙に続きを記入して下さい。

Please use A4-size papers for further reporting, if necessary.

1. 研究成果概要(つづき) Outline of experimental results (continued).

ラインパターン構造を付与し、空気界面における off-specular 散乱測定を行い、散乱強度プロファイルと構造との相関について考察した。Si ウエハー上に dPS をスピコートし ナノインプリント法によりラインパターンを転写した。凸幅 =  $5.41 \pm 0.03 \mu\text{m}$  凹幅 =  $4.83 \pm 0.02 \mu\text{m}$  で、溝深さは  $1.04 \pm 0.12 \mu\text{m}$  である。

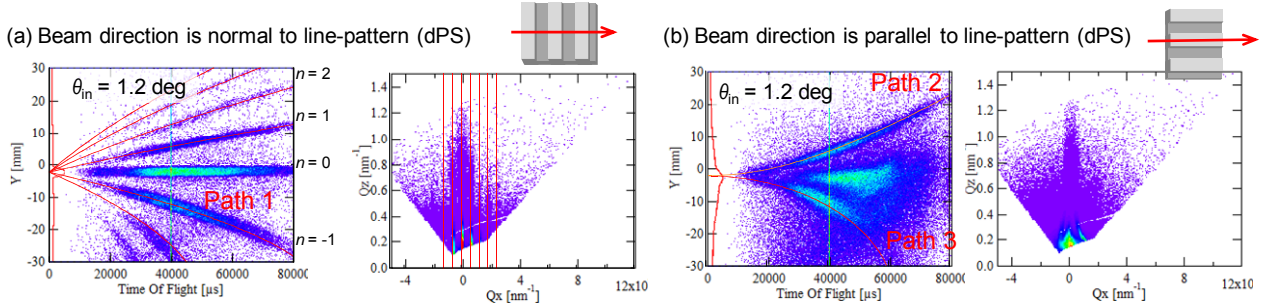


図 5. ラインパターン凹凸構造を有する dPS 表面から得られた off-specular 中性子散乱パターン : (a)入射光に対して垂直および(b)平行方向にラインパターン構造を配置したときの比較。入射角度 $\theta_{in}$ はいずれも  $1.2^\circ$ 。

図 5 は表面にラインパターン構造を付与した dPS 薄膜から得られた off-specular 中性子散乱測パターンである。ラインパターンに対して垂直にビームを照射したとき、図 5(a)のような規則的な散乱パターンが得られた。これは恒等周期  $d = 10.24 \mu\text{m}$  とした Bragg 反射(path 1)から得られる式(1)を用いると精度良く実測プロファイルを再現できることを確認した。

$$dY = L_2 \tan \left( \cos^{-1} \left( \cos \theta_{in} - \frac{3.956 \times 10^{-7} n}{dL_1} t \right) - \theta_{in} \right) \quad (1)$$

また、ラインパターンに対して平行にビームを照射したときは本来、off-specular 散乱は生じないはずであるが、実際には図 5(b)のような散乱パターンが得られた。これは中性子ビームが広がりを持つために試料パターン方向に対して平行にならずに入射した成分が存在し、凸構造部位に低角度で入射した際に屈折を生じ凹部位で反射する(path 2 や path 3)のような経路を経て散乱パターンが生じたと考えられる。これは式(1)では説明できないが、式(2)(3)から予想される散乱プロファイルと一致した。

$$dY = L_2 \tan \left( \cos^{-1} \left( \frac{\cos \theta_{in}}{1 - \frac{(3.956 \times 10^{-7})^2 \rho t^2}{2\pi L_1^2}} \right) - \theta_{in} \right) \quad (2)$$

$$dY = L_2 \tan \left( \cos^{-1} \left( \left( 1 - \frac{(3.956 \times 10^{-7})^2 \rho t^2}{2\pi L_1^2} \right) \cos \theta_{in} \right) - \theta_{in} \right) \quad (3)$$

以上のように、Off-specular 散乱パターンから表面構造を解析する手法を示すことができた。