

# 中性子反射率法によるポリエチレンオキシド吸着層の構造解析

株式会社クラレ ぐらしき研究センター 浅田光則

## 1. 研究背景

接着・粘着やコーティング、ナノコンポジット、タイヤ材など高分子材料の高機能化、有機導電膜や有機薄膜太陽電池などのエレクトロニクス材料の実用化において産業上極めて重要な課題が、高分子/無機界面の理解と制御である。高分子/無機界面においては高分子鎖の運動性・構造がバルクの状態とは異なることが一般に知られている。その界面の高分子鎖のふるまいが、例えば、ナノコンポジットやタイヤ材における補強や摩耗などの特性を支配し得る因子であることが近年の研究で明らかになっている。また基板界面の結晶の配向や乱れが、有機薄膜太陽電池等の材料の電気特性に影響を及ぼすことも示されている。こうした界面の高分子に関する知見は各種高分子材料の設計に有用であると同時に、バルクとは異なる様相を呈する「拘束空間」における高分子の科学の解明は、学術的にも大変興味深い課題である。

こうした背景を鑑み、われわれは基板に強く拘束された高分子鎖(吸着層)の研究をおこなってきた。スピんキャスト法で作製した高分子薄膜を高温で熱処理すると基板に高分子鎖が不可逆的に物理吸着し、良溶媒にも溶解・膨潤しない層が形成される。吸着層は絡み合いを通じて薄膜内部の運動性と構造を摂動し、薄膜表面において高分子鎖の運動性が高いこととあわせて、薄膜の厚み方向の運動性・構造の不均一を生む。本研究は、吸着層が薄膜の構造や物性に及ぼす影響をより詳細に調査することを目的とした。中性子反射率測定によって未だ知見に乏しい結晶性高分子の不可逆的吸着層の構造や薄膜厚み方向の不均一構造を明らかにすることが狙いである。

## 2. 実験

本課題ではポリエチレンオキシド(PEO)薄膜および完全鹼化ポリビニルアルコール(PVA)薄膜の不均一構造を調べた。PEOおよびPVAの薄膜は、軽水素化物を溶解させた溶液(PEO:トルエン、PVA:水)を2インチのSi基板にスピんキャストして得た。膜厚は40-50 nm厚みとした。スピんキャストした薄膜をPEOは80℃、PVAは120℃および150℃で熱処理し、吸着層の形成を促した。熱処理時間は30分間とした。

まず大気下にて中性子反射率測定を実施した。次に、薄膜を重水または重水/メタノール混合溶媒(重水比率は70 wt%)に浸漬させ、薄膜の膨潤挙動を調べた。重水または重水/メタノール混合溶媒の浸漬下においては、Si基板側面から中性子線を入射して測定した。中性子反射率の測定はJ-PARC BL17で実施した。薄膜内部の数から数十nmの不均一を評価することを考慮して0.0075-0.3 Åの $q$ 領域をカバーするセットアップ(例えば、入射角は0.3°、0.9°、2.7°)とした。固液界面測定には、施設側で用意されている固液界面セルを使用した。測定はすべて室温で実施した。

取得した中性子反射率データはMotofitソフトウェアを用いて解析した。多層膜モデルを仮定し、最小二乗フィッティングによって、薄膜中の各層の膜厚、密度、界面ラフネスの値を最適化した。

## 3. 結果と考察

### 1) PEO薄膜の測定

PEO薄膜を重水に浸漬したところ、PEO薄膜がSi基板から溶解・剥離してしまった。数平均分子量

が 20,000 g/mol の PEO を使用したため、重水への溶解性が高く膜が剥離してしまったものと考えられる。今後、調湿下の測定等で膜が剥離しない条件で実施すれば、吸着層が膨潤に及ぼす影響を見積もることができると考えている。また分子量を変えて水への溶解性等を比較することで、吸着層の運動性や効果を見極めることができる。

## 2) PVA 薄膜の測定

大気下での中性子反射率測定から求めた 120 °C または 150 °C で熱処理した PVA 薄膜の膜厚は、それぞれ 47.2 nm と 45.7 nm であった。熱処理温度が高いほど膜厚が小さかったのは、結晶化度が大きいことで膜密度が高くなったからである。斜入射広角 X 線回折測定から別途見積もったみかけの結晶化度は、それぞれ 50.3 % と 55.6 % であった。反射率データは PVA の単層モデルで十分に再現することができた。

次に、薄膜を重水/メタノール混合溶媒、続いて重水に浸漬させて得た反射率データの解析結果の考察をおこなう。重水/メタノール混合溶媒中での PVA 薄膜の厚みは 80 nm と見積もられた。重水中では 91.0 nm であった。膜厚から求めた膨潤度（浸漬中膜厚/浸漬前膜厚）は、浸漬前を基準とするとそれぞれ 1.75 と 2.0 と計算された。別途、PVA 層の散乱長密度から求めた膨潤度も同等の値であった。図 1(a) には 150 °C で熱処理した PVA 薄膜を重水に浸漬させたときの反射率データおよびそのフィッティング解析結果である。図 1(b) にはベストフィットしたモデルに対応する散乱長密度を、Si 基板表面からの距離に対してプロットした。重水中で得た反射率曲線を、均一な散乱長密度だけを仮定したモデルで再現することはできなかった。そこで図のように Si 基板付近に低散乱長密度を有するおよそ 6.0 nm の層（吸着層）を仮定したモデルを用いて最適化したところ、反射率曲線を良好に再現することができた。この層の散乱長密度値は PVA の値に近く、重水がほとんど侵入できないものと考えられる。重水/メタノール混合溶媒中で得た反射率曲線も同様に、低散乱長密度を有する吸着層を仮定しなければ良好なフィッティング結果を得ることができなかった。また 120 °C で熱処理した PVA 薄膜も、単層のモデルではなく同様の不均一構造モデルで良好な結果であった。

## 4. 結論

本課題で実施した中性子反射率測定から、120 °C または 150 °C で熱処理した PVA 薄膜には Si 基板に強く吸着した層が形成されており、重水または重水/メタノール混合溶媒中で不均一な膨潤を示した。PVA 薄膜の全体の厚みが 2 倍程度まで増えた（膨潤した）のに対して、吸着層には重水またはメタノールがほとんど侵入していないことがわかった。吸着層の形成によって水存在下での PVA 薄膜の実用物性（耐水性、溶解性など）を制御できる可能性があるため、今後も系統的な調査をおこなう。

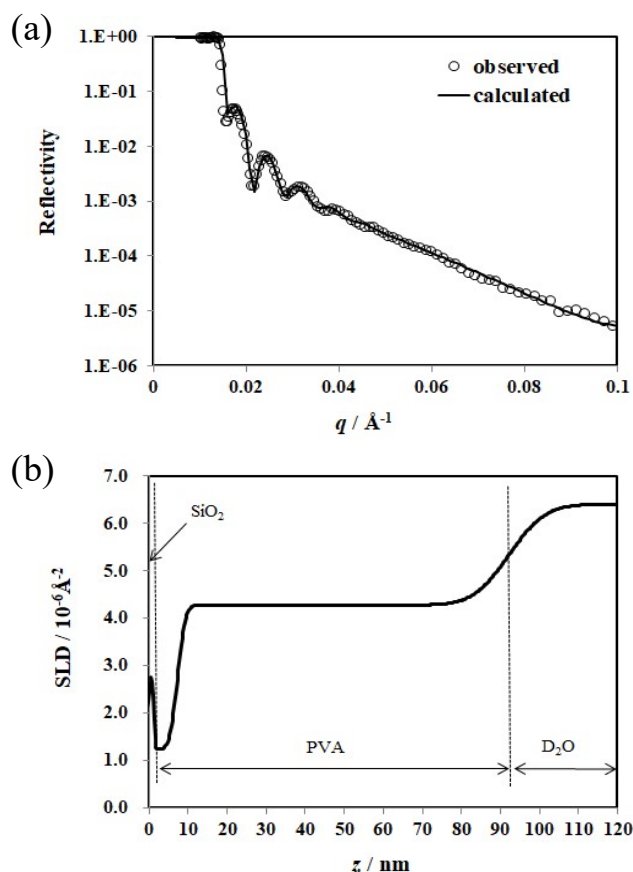


図 1 (a) 150 °C で熱処理した PVA 薄膜を重水に浸漬して得た中性子反射率曲線およびフィッティング解析結果。(b) 散乱長密度プロファイル。