

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790082

研究課題名(和文) X線光子相関分光法による1次元・2次元臨界現象の研究

研究課題名(英文) One and Two dimensional critical phenomena studied by X-ray photon correlation spectroscopy

研究代表者

星野 大樹 (Hoshino, Taiki)

独立行政法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・研究員

研究者番号：20569173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：X線光子相関分光により高分子薄膜の表面ダイナミクスを計測し、低次元系である薄膜特有の物性と表面揺らぎの相関について議論した。特に臨界現象と関わりの深い現象であるdewetting挙動との関連を調べるために、dewetting抑制効果があるケイ素を含んだ高分子薄膜の表面ダイナミクスの計測に取り組んだ。表面の揺らぎが大きく抑制されていることを見出し、ケイ素の深さ方向分布データと合わせて議論することで、薄膜の表面物性が大きく変化していることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Dynamical surface fluctuation of polymer thin films relating to dewetting phenomena were studied by grazing incidence X-ray photon correlation spectroscopy. The dynamical fluctuation of dewetting phenomena is known to be deep relation with the critical phenomena. In this study, the surface fluctuation of polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized polystyrene (PS-POSS) thin films were studied since the introduction of POSS as a polystyrene (PS) end-functionalization group was reported to prohibit the PS thin films from dewetting. The constraint dynamical fluctuation of the PS-POSS thin films compared to homo-PS thin films were successfully observed, and the presence of high viscosity layer at the top of the film and decrease of surface tension were indicated.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：X線光子相関分光 高分子薄膜 ダイナミクス コヒーレントX線

1. 研究開始当初の背景

本研究は、高分子薄膜をモデル試料とした低次元系での臨界ダイナミクスの実験的な解明を目的とし、準備を開始した。従来の臨界現象の研究は、専ら3次元バルク系に対して行われていたが、本研究では100nm以下の2成分系高分子薄膜のダイナミクスを測定することで、低次元系での臨界ダイナミクス観測を試みた。手法としては、コヒーレントX線散乱によるダイナミクス測定手法であるX線光子相関分光法(XPCS)を用いた。開始当初はX線に対する散乱強度を十分に得るためのマーカー粒子として金微粒子の使用を予定していたが、熱処理による凝集の傾向が認められ臨界ダイナミクスの観測には最適ではないと判断し、別のマーカー試料の候補として、電子密度の比較的高いケイ素を含むかご型構造のシルセスキオキサン(POSS、Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)の分散した高分子系を使用し、以降はPOSSを用いた高分子薄膜のダイナミクス研究を進めた。

2. 研究の目的

本研究は、高分子薄膜における表面揺らぎをX線光子相関分光法により測定し、低次元系での揺らぎから高分子薄膜の相挙動ダイナミクスについて議論するものである。過去の研究において、高分子混合系の相挙動によってdewettingが誘起されることが知られており、dewetting現象の理解は、低次元臨界現象の理解においても重要である。本研究では、高分子中への分散によってdewetting抑制効果が報告されている、POSSが片末端に修飾されたポリスチレン(PS-POSS)を材料として、表面揺らぎとdewettingの関係を調べた。

POSSは高分子中に分散させることで薄膜の熱的安定性が向上することが知られており、例えば、PS-POSS薄膜では、温度上昇時の膜のdewettingが抑制されることが報告

されている[1]。高分子鎖末端のPOSSによる修飾の効果については、ガラス転移温度の上昇などから高分子鎖の分子鎖熱運動を低下させる可能性が示唆されてはいるが、そのメカニズムの詳細は不明である。本研究では、末端POSSがPS薄膜の分子運動にもたらす効果を調べるために、微小角入射X線光子相関分光法(GI-XPCS)によりPS-POSS薄膜表面の揺らぎを観測し、そのダイナミクスを評価した。

3. 研究の方法

試料には、PS-POSS スピンキャスト薄膜を用い、ガラス転移温度以上で真空中に保持し、GI-XPCS測定を行った。GI-XPCSは、SPring-8の超高輝度ビームラインBL19LXUに光学系を設置し測定した。ビームは試料上流でスリットにより約20 μm 四方に切り出すことでコヒーレンスを高め、薄膜試料表面に照射した。得られた散乱スペクトル強度 $I(q, t)$ (q :散乱ベクトル、 t :時間)を2次元アレイ型フォトンカウンティング型検出器PILATUSにより測定し、時間自己相関関数 $g_2(q, t) = \langle I(q, t)I(q, 0) \rangle / \langle I(q, t) \rangle^2$ を計算した。なお、PILATUS検出面前には、各ピクセル前に散乱スペクトルサイズに近い直径45 μm の穴のあいたマスクを取り付け、スペクトル強度の揺らぎ測定を可能にした[2]。入射X線はエネルギー7.3 keVを用い、入射角は全反射臨界角よりも小さい0.14 $^\circ$ で測定を行った。

4. 研究成果

GI-XPCS測定の結果、homo-PS、PS-POSSいずれの薄膜においても分子の熱運動に起因する表面の揺らぎ(表面張力波)由来の緩和を観測した。図1に、異なる3つの厚み84, 159, 290 nmのPS-POSS薄膜($M_n=75\text{k}$)から得られた時間自己相関関数の $q = 6.24 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ における測定例を示す。得られた緩和は、分子の熱運動に起因する表面の揺らぎ(表面張

力波)に由来しており、厚い膜ほど速い緩和を示した。これは、膜厚が厚いほど分子鎖が動きやすく、基板界面での拘束の効果が小さいことに由来する。いずれのデータも、指数関数 $g_2(q,t) = \beta \exp(-2\Gamma t) + 1$ (β : スペックルコントラスト、 Γ : 緩和速度)により良くフィットできた。

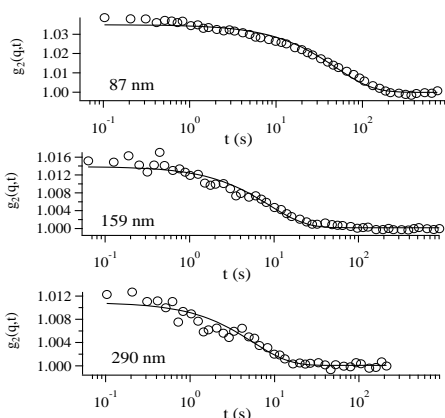


図 1. $q=6.24 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ 、140 での PS-POSS 薄膜(厚み: 87, 159 and 290 nm) から得られた時間自己相関関数

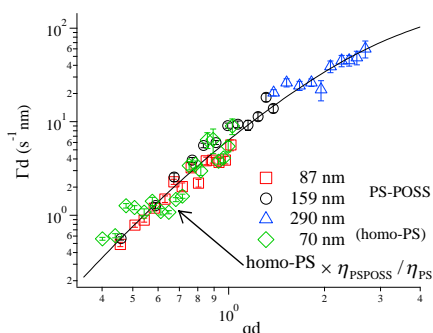


図 2 .様々な厚みの PS-POSS 薄膜から得られた Γd vs qd プロット。実線は Eq. (1) によるフィッティング線。粘度で補正された homo-PS 薄膜のデータもプロットされている。

薄膜における表面張力波の分散関係は、流体力学より厚み d 、表面張力 γ 、粘度 η を用いて

$$\Gamma d = \frac{\gamma}{2\eta} (qd) \frac{\sinh(qd) \cosh(qd) - (qd)}{\cosh^2(qd) + (qd)^2} \quad (1)$$

と表される。様々な厚みの PS-POSS 薄膜から得られた $\Gamma d - qd$ プロットを図 2 に示す。いずれの厚みのデータも式(1)で表されるライン上にあり、流体力学的に説明可能な表面張力波の振る舞いをしていることが分かる。

一方で、低分子量の場合には異なる結果が得られた。図 3 に $M_n=2.5k$ の homo-PS および PS-POSS 薄膜から得られた $q = 5.65 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ における時間自己相関関数の測定例、図 4 に、緩和速度の q 依存性を示す。図に示すように、PS-POSS 薄膜の表面揺らぎは homo-PS 薄膜のそれよりも 1 桁程度遅い緩和を示した。低分子量でのみ顕著な差が現れたのは、PS の分子量低下によって相対的に分子全体の大きさに対する POSS の割合が高くなり、その効果が顕著に現れたためと考えられる。

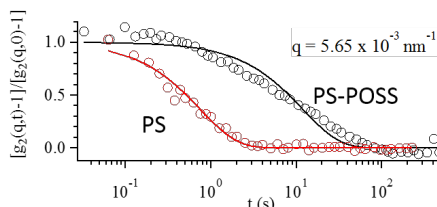


図 3 . $M_n=2.5k$ 、厚み 60 nm の PS および PS-POSS 薄膜から得られた $q=5.65 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ 、120 での時間自己相関関数。

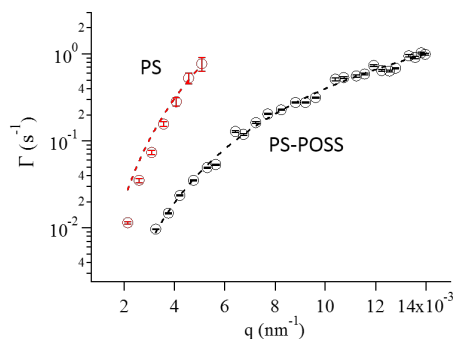


図 4 . $M_n=2.5k$ 、厚み 60 nm、120 の PS および PS-POSS 薄膜から得られた緩和速度 の q 依存性。

流体薄膜の表面波の緩和速度はバルク粘度に比例することが知られており、高分子への無機材料分散による粘度増加はしばしば報告されている。しかし、本系においては、homo-PS と PS-POSS でバルク粘度の測定の結果に有意な差はなく、その差は 1% 以下であった。このことから、PS-POSS 薄膜で観測されたダイナミクスの低下は、バルク物性由来

ではないと考えられる。PS-POSS 薄膜では、POSS が表面や基板界面に偏析することが報告されており[1]、これらの形成層が薄膜表面のダイナミクスを抑制していることが推測される。

<引用文献>

- [1] K. Miyamoto, N. Hosaka, M. Kobayashi, H. Otsuka, N. Yamada, N. Torikai, and A. Takahara, *Polymer J.*, **39**, 1247 (2007).
[2] T. Hoshino et al., *J.Synchrotron Rad.*, **19**, 988 (2012).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

T. Shinohara, Y. Higaki, T. Hoshino, H. Masunaga, H. Ogawa, Y. Okamoto, T. Aoki, A. Takahara, "“Buried” Nano-structure and Molecular Aggregation State in Ordered Heterojunction Poly(3-hexylthiophene)-Based Photovoltaics”, *Japanese J. Appl. Phys.*, **53**, 05FH09 (2014) 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.53.05FH09

M. H. Wong, R. Ishige, T. Hoshino, S. Hawkins, P. Li, A. Takahara, H.-J. Sue, "Solution Processable Iridescent Self-Assembled Nanoplatelets with Finely Tunable Inter-layer Distances using Charge- and Sterically-Stabilizing Oligomeric Polyoxoalkyleneamine Surfactants”, *Chemistry of Materials*, **26** (4), 1528-1537 (2014) 査読有
DOI: 10.1021/cm402991c

T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai, A. Takahara, "Dynamical Crossover between Hyperdiffusion and Subdiffusion of Polymer-Grafted Nanoparticles in a Polymer Matrix”, *Phys Rev. E*, **88**, 032602. (2013). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevE.88.032602

[学会発表](計 7 件)

星野大樹、能島士貴、佐藤雅尚、平井智康、檜垣勇次、陣内浩司、高原淳、高田昌樹「微小角入射 X 線光子相関分光測定による高分子薄膜 dewetting 抑制ダイナミクスの研究」第 28 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、2015 年 1 月 11 日、立命館大学びわこ・草津キャンパス、滋賀県草津市

星野大樹、村上大樹、佐藤雅尚、平井智康、檜垣勇次、陣内浩司、高原淳、高田昌樹「X 線光子相関分光法による薄膜表面ダイナミクスにおけるかご型シルセスキオキサン修飾効果の研究」第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 26 日、長崎大学文教キャンパス、長崎県長崎市

星野大樹、村上大樹、小河重三郎、檜垣勇次、佐藤雅尚、平井智康、田中義人、高田昌樹、陣内浩司、高原淳” Dynamical Fluctuation of Silsesquioxane Functionalized Polystyrene Thin Films Studied by Grazing Incidence X-ray Photon Correlation Spectroscopy ”、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 29 日、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市

T. Hoshino, D. Murakami, S. Ogawa, T. Hirai, H. Arita, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai and A. Takahara, “Dynamical study of polymer surfaces in microscopic scale using Grazing Incidence X-ray Photon Correlation Spectroscopy”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 16 日、同志社大学田辺キャンパス、京都府京田辺市

星野大樹、村上大樹、小河重三郎、有田寛、平井智康、田中義人、高田昌樹、陣内浩司、高原淳「微小角入射 X 線光子相関分光法によるかご型シルセスキオキサン末端ポリスチレン薄膜のダイナミクス測定」第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 12 日、金沢大学、石川県金沢市

星野大樹「X 線光子相関分光で見る高分子のダイナミクス」SPRUC 構造物性研究会、2013 年 9 月 8 日、京都大学宇治キャンパス、京都府宇治市

星野大樹、村上大樹、田中義人、高田昌樹、陣内浩司、高原淳、「X 線光子相関分光法による高分子ブラシ修飾微粒子の非ブラウン運動の観測」第 40 年会レオロジー学会、2013 年 5 月 17 日、京都府民総合交流プラザ京都テルサ、京都府京都市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 大樹 (HOSHINO, Taiki)

独立行政法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター 研究員

研究者番号：25790082