様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成　24　年　6　月　　1日現在

機関番号：14301
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2010～2011
課題番号：22750110
研究課題名（和文）　中性子散乱による高分子薄膜の表面及び界面物性研究

研究課題名（英文）　Surface and interfacial properties of polymer thin film as studied by neutron scattering

研究代表者
井上　倫太郎（INOUE RINTARO）
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：80563840

研究成果の概要（和文）：高分子薄膜の物性はバルクと大きく異なることが知られている。そこで、高分子薄膜の特異物性の原因を探るため，我々は中性子反射率法により高分子薄膜の表面・界面近傍の物性を調べた。その結果、高分子薄膜の表面近傍の運動性はバルクと比較して高く、一方界面近傍の運動性はバルクと比較して著しく低下することが明らかとなった。即ち最終的な高分子薄膜の物性は薄膜の表面・界面物性の言わばバランスに起因することが分かった。

研究成果の概要（英文）：It is quite well known that physical properties of polymer are different from those of bulk state. In order to understand the singular physical properties of polymer thin films, we have studied the physical properties of polymer thin films both surface region and interfacial region by neutron reflectivity. As a result we found that the mobility near the surface region increased compared to that of bulk, on the other hand we also found that the mobility near the interfacial region drastically decreased compared to that of bulk. That is to say, the resulting physical properties of polymer thin film are determined by the counterbalance between surface effect and interfacial effect.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総　計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学
科研費の分科・細目：複合化学、高分子化学
キーワード：高分子薄膜・表面

１．研究開始当初の背景

高分子薄膜は濡れ、接着等の特性を生かしてハードディスク表面のコーティング剤や潤滑フィル等の様々な工業的製品に応用されており、今後これらの製品の更なるスケールダウンを目指してより薄いナノメートルスケールでの安定な高分子薄膜作成技術への要求が高まっている。その状況に相まって高分子薄膜の物性を高精度に評価する技術も高度化した、結果高分子薄膜の物性はバルクと大きく異なることが明らかとなった。ガラス転移温度の膜厚依存性は高分子薄膜の熱的安定性に密接に関与しているため内在するメカニズム解明に向けて精力的に研究が進められてきたが，高分子薄膜の表面或いは界面近傍の特異物性を示唆する研究のみし

か行われておらず未だ最終的な結論には至っていない。

２．研究の目的

高分子薄膜は物性の異なる表面層、バルク層、薄膜基板界面層の少なくとも物性の異なる三つの層により形成されており、化学的に一成分系であるにも関わらず言わば疑似多層構造を有すると考える。故に、膜厚が低下すると通常無視できる高分子薄膜の表面、界面物性の寄与が顕著になり、結果的に高分子薄膜はバルクとは異なる特異物性を示すと考える。そのため、高分子薄膜の特異物性を理解するためには高分子薄膜の表面近傍の物性及び界面近傍の物性を明らかにする必要がある。更に膜厚が低下すると当然、表面界面の効果が同時に現れるため言わば、その二つの効果の競合或いは高分子薄膜内部における物性値の分布を明確にする必要がある。本研究においては特に、高分子薄膜特異物性の中でもガラス転移温度の挙動に注目し、表面・界面近傍でどのようにバルクの値と比較して変化するか更に薄膜内部でどのように物性値が分布するかを明らかにすることを目的とした。

３．研究の方法

　高分子薄膜の表面・界面近傍物性及び薄膜内部におけるガラス転移温度の分布を評価することが本研究の目的であるが、その目的を達成するためには高分子積層薄膜を作成する必要がある。特に中性子散乱においてはX 線散乱と異なり散乱長密度の相違により重水素化物と軽水素化物を識別できる。そのため、重水素化高分子と軽水素化高分子を用いて交互積層した薄膜を作成すると化学的にほぼ等価であるにも関わらず各々の層が言わば独立した層として見なせる（図 1 参照)。

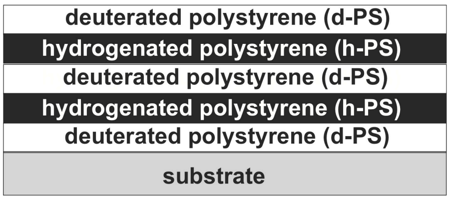

図 1 積層薄膜のモデル図（五層積層薄膜).

そこで、我々はこの積層薄膜を作成してその試料を用いて中性子反射率測定を行った。具体的には以下の実験を行った。

(1) 軽水素化ポリスチレン薄膜と重水素化ポリスチレン薄膜を積層した二層積層薄膜を作成し、特に表面層の軽水素化ポリスチレン薄膜の膜厚を系統的に変化させることで表面ガラス転移温度の評価を行った。(2) 軽水素化ポリスチレン薄膜と重水素化ポリスチレン薄膜を積層した二層積層薄膜を作成し、界面層の重水素化ポリスチレン薄膜の膜厚を系統的に変化させることで薄膜基板界面近傍のガラス転移温度の評価を行った。

(3) ポリスチレン五層積層薄膜を作成、薄膜内部におけるガラス転移温度の分布を評価した。(4) ポリメチルメタクリレート五層積層薄膜を作成、薄膜内部におけるガラス転移温度の分布を評価した。各々の実験から得られた結果は以下の研究成果に記す。

４．研究成果

(1) 表面ガラス転移温度

積層薄膜を用いることで適切にガラス転移温度の評価を行えるかを確かめるために、これまでに報告例のある表面ガラス転移温度の評価を軽水素化ポリスチレン/重水素化ポリスチレン積層薄膜を用いて行った。図 2 に表面軽水素化ポリスチレン薄膜の膜厚の温度依存性の結果を示す。図中の矢印が見積も

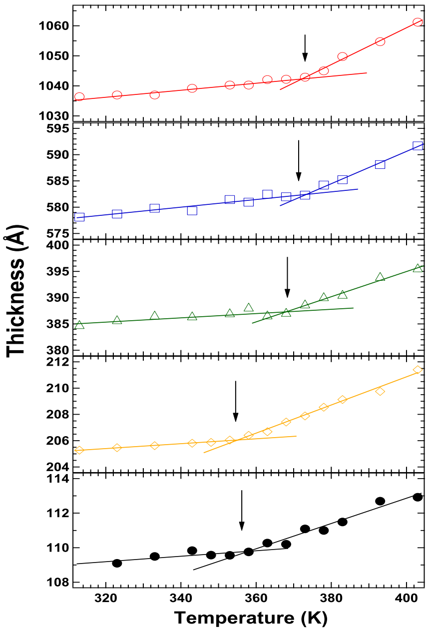

図 2 表面軽水素化化ポリスチレン薄膜の膜厚温度依存性.

られたガラス転移温度に対応するが、表面軽水素ポリスチレン薄膜の膜厚が低下するに伴い低温側にシフトした。実際に表面軽水素ポリスチレン薄膜の膜厚を関数とした表面ガラス転移温度の結果を図 3 に示すが、上述した通り膜厚が低下するに伴いガラス転移温度の低下が確認された。しかしながら、表面層の膜厚が 200Å 以下になるとほぼ一定の値となった。この結果は、200Å 以下になると完全にポリスチレン薄膜の表面層のガラス転移温度をプローブしたことを意味する。また、評価された表面ガラス転移温度の値は過去に X 線反射率測定等で過去に見積もられた値と実験誤差範囲内で一致したことから本

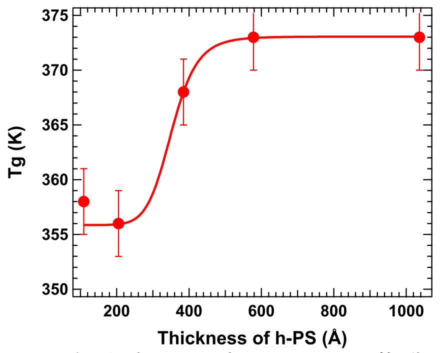

図 3 表面軽水素化化ポリスチレン薄膜の膜厚の関数とした表面ガラス転移温度.

研究で用いた積層薄膜の有用性及び妥当性を支持するものと言える。

(2)界面近傍におけるガラス転移温度

高分子薄膜の表面ガラス転移温度の評価は走査プローブ顕微鏡などでこれまで行われたが、薄膜基板界面近傍のガラス転移温度の評価は実験技術の困難さによりこれまでほとんど行われてこなかった。そこで、我々は軽水素化ポリスチレン/重水素化ポリスチレン二重積層薄膜を用いて、基盤直上に成膜さ

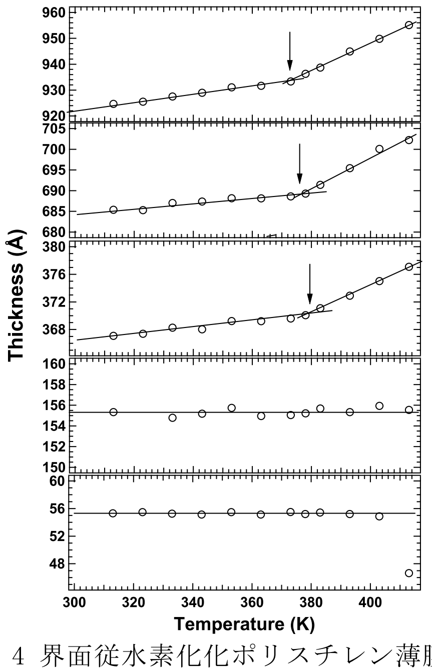

図 4 界面従水素化化ポリスチレン薄膜の膜厚の温度依存性.

れた重水素化ポリスチレン層の膜厚を系統的に変化させることで薄膜基盤界面近傍におけるガラス転移温度の評価を試みた。図４に基盤直上に成膜された重水素化ポリスチレン層の関数とした膜厚の温度依存性の結果を示す、重水素化ポリスチレン層の膜厚を変化させることは基盤に近づくことを意味するが、膜厚減少に伴いガラス転移温度が表面ガラス転移温度の挙動とは逆に高温側にシフトした。そして、非常に興味深いことに膜厚が 155Å の層に関しては測定温度範囲内では極めて小さな或いはほぼ０の熱膨張係数しか観測できなかった。この現象に関してはおそらくガラス転移温度が測定温度範囲外にまでシフトしたことを示唆する。また、55Å の膜厚を有する重水素化ポリスチレン層に関しては負の熱膨張気数が確認された、詳細に関しては現在も考察中であるが、残留応力の解消に関連していると考えている。以上の結果をまとめると 155Å 以下の膜厚に関しては界面ガラス転移温度が測定温度範囲外に観測できないほど上昇することが明らかとなった。通常、ポリスチレンは基盤との相互作用が弱い系であるがそれにも関わらずに界面近傍では極めて高いガラス転移温度を有することを初めて系統的に示すことに成功した。

(3)ポリスチレン積層薄膜におけるガラス転移温度の分布

表面、薄膜界面近傍において通常のバルクとは異なるガラス転移温度を有することが二層積層薄膜を用いた研究より明らかとなったが、実際の高分子薄膜に於いては表面・界面の寄与を受ける。そこで、実際に高分子薄膜内部においてガラス転移温度がどのように分布しているかを確かめるためポリスチレン五層積層薄膜を作成した。図５に全膜厚

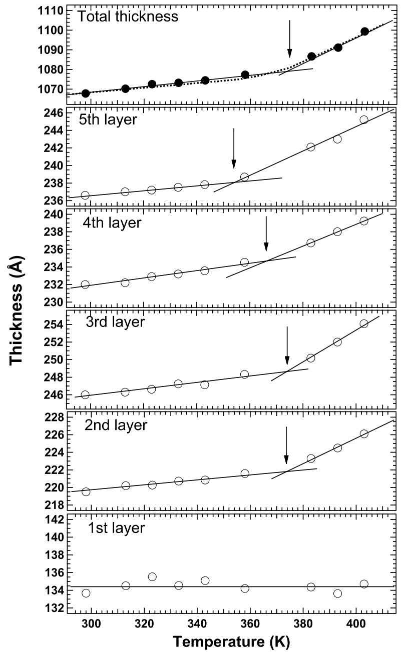

図５五層積層薄膜における全膜厚及び各層の膜厚の温度依存性.

及び表面から一層目、二層目と名付けた各々の層の膜厚の温度依存性を示す。各層の膜厚の温度依存に注目する前に最初に全膜厚の

ガラス転移温度の評価を行った。一層の膜厚が約 200Å 程度であるので五層積層薄膜の全膜厚は約 1000Å であるが、過去の報告例によると 1000Å 程度のポリスチレン薄膜は通常バルクのガラス転移温度とほぼ一致することが知られている。実際に全膜厚の温度依存性からガラス転移温度を評価すると実験誤差範囲内でバルクのガラス転移温度と一致した。つまり、ガラス転移温度と言う観点からは全膜厚においてバルク的な挙動を示すと言える。次のステップとして各層の膜厚の温度依存性に注目するが一層から四層目までは測定温度範囲内で矢印が示すように明確なガラス転移温度を評価することができ表面から薄膜内部にかけて連続的に表面の低いガラス転移温度からバルクとほぼ等しいガラス転移温度へと変化した。一方、基盤直上に成膜された五層目の層に関しては極めて小さな熱膨張係数のみしか観測されなかったことからやはり測定温度範囲外にガラス転移温度がシフトしたと考えられる。この薄膜界面近傍の非常に高いガラス転移に温度の原因としては、現在のところ薄膜界面に

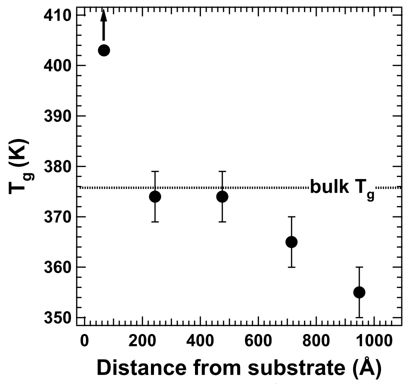

図 6 ポリスチレン五層積層薄膜におけるガラス転移温度の分布.

おける分子配向に由来すると考えている。薄膜内部の位置の関数として示したガラス転移温度の分布を図 6 に示すが、確かに五臓積層薄膜を用いることで薄膜内部におけるガラス転移温度の分布の評価に成功した。以上の結果より全膜厚がバルク的な挙動を示したとしても薄膜内部において
複雑にガラス転移温度が分布していることを示せた。

(4) ポリメチルメタクリレート積層薄膜におけるガラス転移温度の分布
我々はポリスチレン積層薄膜を用いて薄膜内部におけるガラス転移温度の分布の評価を試みたが、別の高分子であるポリメチルメタクリレートに関しても同様の研究を行いこの薄膜内部におけるガラス転移温度の分布の普遍性に関して調べた。ポリメチルメタクリレート薄膜はポリスチレン薄膜と異なり膜厚低下に伴いガラス転移温度が上昇することが知られており、その原因として薄膜と基盤との間に言わば化学的な相互作用が及んでいるためと考えられている。そのような基盤との相互作用が強い系においても同様の試みを行った。図 7 に薄膜内部の位置の関数としてプロットしたガラス転移温度の分布図を示す。ポリスチレン薄膜同様に薄膜

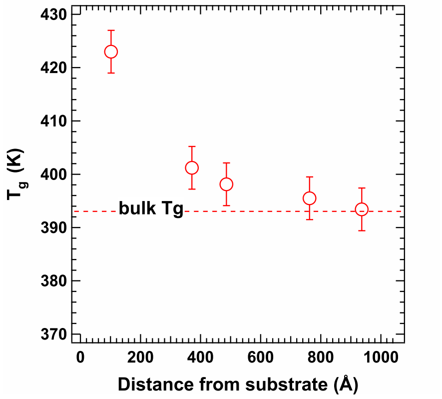

図 7 ポリメチルメタクリレート五層積層薄膜におけるガラス転移温度の分布.

内部に於いて確かにガラス転移温度の分布を見いだすことができたが、相違点としては表面近傍に於いてもポリスチレン薄膜の表面ガラス転移温度に観測されたようなガラス転移温度の低下は観測されずバルクの値とほぼ一致した。この原因としてポリメチルメタクリレート薄膜においては基盤との相互作用がより長距離にまで及ぶためと考えられる。ポリスチレン積層薄膜及びポリメチルメタクリレート積層薄膜を用いた研究より、高分子薄膜内部におけるガラス転移温度の分布の普遍性を確認出来、更に薄膜内部におけるガラス転移温度の分布は表面効果及び界面効果の競合による決定されることが分かった。

(5) 展望
中性子反射率測定により高分子薄膜の表面・界面物性を調べたが、その特異物性の起源となる薄膜における構造解析も必要不可欠である。放射光 X 線を用いた斜入射 X 線回折や分光法などを有効活用することにより本研究で確認された特異な薄膜物性を理解する上での礎になると考えられる。

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）
① R. Inoue, K. Kawashima, K. Matsui, M. Nakamura, K. Nishida, T. Kanaya and N. L. Yamada, Interfacial properties of

polystyrene thin films as revealed by neutron reflectivity, Phys. Rev. E 84, 2011, 031802-1-031802-7. 査読有り DOI: 10.1103/PhysRevE.84.031802

② R. Inoue, K. Kawashima, K. Matsui, T. Kanaya, K. Nishida, G. Matsuba and M. Hino, Distributions of glass-transition temperature and thermal expansivity in multilayered polystyrene thin film studied by neutron reflectivity, Phys. Rev. E 83, 2011, 021801-1-021801-7, 査読有り DOI: 10.1103/PhysRevE.83.021801

③ R. Inoue and T. Kanaya, Neutron scattering studies on soft materials, J. Vac. Soc. Jpn. 2010, 732-738, 査読有り https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jvsj2/53/12/_contents/-char/ja/

〔学会発表〕（計 4件）

① Rintaro Inoue, Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Norifumi L. Yamada, Masahiro Hino, Glass transition temperature of polymer thin film as studied by neutron reflectivity, 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering, Tsukuba, 2011/11/23.

② Rintaro Inoue, Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Distribution of glass transition temperature as studied by neutron reflectivity, Asian Textile Conference 11, Deagu, Korea, 2011/11/3.

③ Rintaro Inoue, Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Glass transition temperature in polymer thin film, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010 Nara, 2010/8/17.

④ Rintaro Inoue, Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Distribution of glass transition temperature in polymer thin film, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Hokkaido, 2010/8/3.

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://rdb.kuicr.kyoto-u.ac.jp/researchers/view/inoue+rintaro

６．研究組織
(1)研究代表者

井上　倫太郎(INOUE RINTARO)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：80563840