

2G03 中性子による調湿環境下での高分子/基板界面の解析と CROSS の活動

(総合科学研究機構(CROSS)) ○宮崎 司、宮田 登

高分子と固体基板間の相互作用を詳細に理解することは、学術的にも、産業応用の観点からもたいへん重要である。20 年以上前に、高分子薄膜のガラス転移挙動に異常がみられることに関して活発な議論がなされた。薄膜表面は分子の運動性が高くなっていることから、ガラス転移温度 (T_g) が下がっている一方、基板界面の分子鎖に基板による拘束効果が働く場合は、基板界面では T_g が上がっている、ということが主張された。しばらく相反する結果が報告されるなど混乱があったが、最近は高分子薄膜全体のガラス転移挙動は、それぞれの効果がより強く働く方に引きずられる、ということが定説となっている。すなわち T_g は表面効果がより強い場合は低下し、界面効果がより強い場合は増加する。

産業応用上は界面での分子鎖拘束層の存在は、ゴム/フィラー間のいわゆる”バウンドラバー”の役割が明らかになるにつれ、非常に重要視されている。いわゆる有機/無機ハイブリッド材料や有機/無機接合材料の機能を設計する上でキーになる重要な役割を果たすと考えられている。界面拘束層の働きは、高分子/基板間の相互作用の大きさによって変わる。しかし化学的な相互作用がない場合でも単純な物理吸着層が数 nm 形成され、良溶媒で何度洗っても全く溶解落ちないことがわかっている。

上述のように良溶媒で上のバルクライクな層を洗い流し界面拘束層のみを残せば、拘束層の構造やダイナミクスを詳細に調べることができるが、実際に使われている材料中の界面では、界面拘束層はバルクライクな層によって埋もれた状態であり、拘束層のみを抽出した状態と同じとは限らない。そこで埋もれた界面拘束層のみの構造やダイナミクスを評価する手法が求められる。ただし密度などが大きく変わらないため、バルクライクな層との違いを明確に示すことができる評価手法は限られていた。

我々は、良溶媒蒸気に膜を曝すことにより、拘束層と上のバルクライクな層との膨潤度の違いから拘束層の構造を明らかにする方法を検討している。本報告では Si ウエハ上のポリビニルアルコール (PVA) 薄膜を対象に、水蒸気による膜の膨潤性の違いから界面拘束層の詳細な解析をおこなった結果について報告する。このために重水 (D_2O) 蒸気下での膜の中性子反射率測定が可能な試料環境を J-PARC MLF BL17 に整備した。体のポリマー (PVA) に対して D_2O 蒸気を使うことで、中性子反射率により膜の膨潤の程度を極めて正確に評価することができる。

Si 表面は通常、1~2 nm 程度の自然酸化膜に覆われている。表面に出ているシラノール基と PVA 中のヒドロキシ基との間には水素結合的な結合ができると考えられ、物理的な相互作用しかない系よりはるかに相互作用が大きい。この相互作用の大きさは、分子鎖中のヒドロキシ基の数に依存すると考えられることから、ケン化度の違いによる界面拘束層のでき方の違いを中心に、湿度や温度による界面拘束層とその上のバルクライクな層の膨潤性の違いを調べた。

結果は講演で詳しく述べるが、明らかになったことを次に述べる。①ケン化度に関係なく Si 基板と PVA 膜の界面には 3 nm 厚程度の界面拘束層ができる。②ケン化度が 100%に近い場合、界面拘束層は 60℃、85%R の高温高湿環境下においてもまったく膨潤しない。ケン化度が低い場合は適度に膨潤するがバルクライクな層に比べると膨潤度は低い。講演では PVA 薄膜を温水で洗って界面拘束層のみを Si ウエハ上に残した試料についても、水蒸気下での膜の膨潤性を調べているので、その結果についても詳述する。

また講演では、今回開発した調湿環境設備の詳細と、その設備の施設内での展開についても報告する。中性子は材料中の水の挙動を調べることが非常に得意であることから、J-PARC MLF の各分光器に各種の調湿環境設備が導入されてきた。しかし残念ながら室温での調湿環境しか提供できない装置ばかりであった。特に産業界では材料・製品の耐久試験として高温高湿下での耐湿試験が求められることから、高温高湿下での材料評価が欠かせない。そこで 85℃、90%R までの調湿ガスを供給することができる設備を導入した。本設備のように一ユーザーで整備するには資金面、納期面で難しいが、需要が非常に高い設備について、CROSS が音頭を取って整備するような活動を最近展開している。いろいろな活動形態があるが、その一つとして立ち上げた産学施設連携コンソーシアムの現状について合わせて報告する。

Neutron Scattering Study on the Interfaces between Polymeric Materials and Solid Substrates under Humidity Conditions, and Activities of CROSS, Tsukasa MIYAZAKI, Noboru MIYATA: Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), Neutron Science and Technology Center, 162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan, Tel: 029-219-5300, Fax: 029-219-5311, E-mail: t_miyazaki@cross.or.jp