

高分子材料の機能化に対する表面解析の展開

1. ポリマーアロイ表面の解析

黒 崎 和 夫*

理学電機工業(株) ☎ 569-11 大阪府高槻市赤大路町 14-8

(1996 年 12 月 2 日受理)

Evolution of Surface Analysis for Functional Polymers

1. Surface Analysis of Polymer Alloys

Kazuo KUROSAKI

Rigaku Industrial Corporation

14-8 Akaoji, Takatsuki, Osaka 569-11

(Received December 2, 1996)

Surface segregation or the formation of high order structure in surface layer for polymer alloys was clarified by NRA, XPS or Dynamic SIMS. Several concrete examples of surface analysis for such polymer alloys were shown and discussed.

1. は じ め に

ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリエステルなど我々が日常生活の中で使用している汎用高分子に対して, 電気, 磁気, 光, 熱, 力などの外界の刺激に対して応答できる機能を持った, いわゆる機能性高分子がハイテク時代の要請に応じて開発されている。機能性高分子をつくり出す場合, 始めから分子設計を行い, 新物質を合成するか, あるいは既存の高分子に何らかの方法で手を加えることが行われる。ここでは後者の中で表面の特性が機能化を支配するポリマーアロイと表面改質の二つの問題を取り上げ, それぞれ本号と次号に分けて解説する。

2. ポリマーアロイ表面の特徴

高分子, すなわちポリマー(「ポリ」は「多」, 「マー」は「部分」を意味する)は基本となる構造単位であるモノマー(「モノ」は一つを意味する)が共有結合によって次々につながって形成される。一種類のモノマーから構成される高分子はホモポリマーといわれているが, 高

分子材料の性能や機能に対する要求が高度化および多様化するに伴い, このような要求を唯一つの高分子によって満足させることは, まず不可能といつてよいであろう。そこで一つの手段として, 異種の高分子を組み合わせさせてそれぞれの高分子のもつ特性の複合化による効果が期待されるようになった。このような多成分系高分子材料は, 金属材料の多くのものが異種の金属の組み合わせである合金(アロイ, Alloy)によって機能化されているのと同様であるという考え方から, この種の高分子に対してポリマーアロイという名称が通用するようになった。ポリマーアロイとしては, 性質の異なる2種の高分子を物理的に混合したもの(ポリマーブレンド), 化学的に末端基同士を一系列に繋ぎ合わせたもの(ブロック共重合体)または分子鎖の途中にペンダント状に他のポリマーを繋いだもの(グラフト共重合体)が実用化されているが, 何れの場合にもそれぞれの成分の高分子がお互いに溶けあって均一相を形成する場合(相溶性)と相分離して2相を形成する場合が認められている。一方, 高分子では, 分子鎖の並び方の規則性に基づく結晶領域と規則性からはずれた非晶領域が混在しているが, 全体の分子形態としては, 結晶部分の高分子鎖は平面上にジグザグ

* 現住所 ☎ 250 神奈川県小田原市板橋 870-49 (自宅)

構造をとったり、あるいはラセンを巻きながら真っ直ぐに伸びたりしたものが規則正しく並んでいる。これは高分子を特徴づける一次構造と言われるものであるが、一つの結晶は分子鎖が折り畳まれたり、あるいは何本もの分子鎖が束ねられたりして分子鎖に直角な方向に板状に広がった形の、いわゆるラメラを形成し、全体としては、このラメラが何層も重なった高次構造をとる場合がある。一つのラメラと隣りのラメラとの間を連結する分子や一つのラメラの中で分子鎖の折れ曲がった部分は乱れた構造になっており、非晶領域（アモルファス領域）を形成する。ラメラ構造を示す場合でも示さない場合でも、表面近傍には表面自由エネルギーの小さい成分または部分が集まり易い。その結果として、特定成分あるいは部分の偏析が起こったり、深さ方向の周期的構造が形成されたりする。以下にこれらの現象が実際に各種の表面分析法によってどのように解明されているかについて解説を行いたい。

3. 表面および界面偏析

含フッ素ポリマーは非含フッ素ポリマーに比べて表面自由エネルギーが著しく小さい。両者を含む溶液をガラス基板の上にキャストすることによって調製されたフィルムの表面および基板との界面についてXPS測定を行うと、表面側からはF1sの顕著なピークが見られる（表面偏析）のに対し、界面側からはFは殆ど検出されない（界面偏析）。含フッ素ポリマーの含有率が10%程度でもフィルム表面のXPSスペクトルは含フッ素ポリマー単独のそれに極めて近い¹⁾。このような場合、含フッ素ポリマーは表面から深くなるに従ってその濃度が減少するという深さ方向の分布（デプスプロファイル）を示す。デプスプロファイルを求める方法として、XPSにおける光電子の取り出し角を変化させていろいろな深さにおけるF1sの相対強度の変化を解析する方法、Dynamic SIMS (DSIMS) によるF⁺またはF⁻のデプスプロファイリング^{2, 3)}、共鳴核反応を利用する分析法（NRA）などが知られている。ここでは、NRAの応用例⁴⁾を紹介しておく。

3種の含フッ素ポリマーの共重合体 Hostafion* 3% とポリメタクリル酸メチル（PMMA）97%の共重合体のメチルエチルケトン溶液をシリコン基板上でスピンコートすることによって得られたポリマーブレンドフィルムに484 keVに加速されたプロトンを照射すると、¹⁹F(p, α)¹⁶Oの共鳴核反応が起こる。このときに放出される、6.13, 6.92 および 7.12 MeV のエネルギーの γ 線収量を

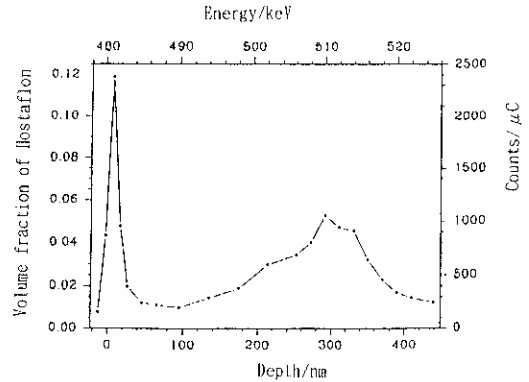


Fig. 1 Depth profile of F (Hostafion) in Hostafion/PMMA (3/97) blend film (370 nm thick) on a Si substrate, as measured by NRA.⁴⁾

計測するのである。 γ 線収量のもっと大きいプロトンの共鳴エネルギーは高エネルギー側に数多く存在するが、484 keVのプロトンは共鳴幅が0.9 keVと非常に狭く、プロトンビームを試料表面に対して30度の角度で照射することにより表面で15 nm、表面から200 nmの深さのところで50 nmの深さ分解能が得られている。また、フィルムの厚さが500 nm以下であれば近くに存在する340 および 597 keVの共鳴エネルギーの影響は受けない。Fig. 1はプロトンのエネルギーを480 keVから上昇させていったときに得られた上記試料（370 nm厚）中のHostafionのデプスプロファイルを示す。Hostafionの表面濃度は、ほぼ12%でバルク濃度の4倍に達している。一方、シリコン基板との界面付近でもHostafionの濃度はバルク濃度のほぼ2倍に達しているが、これはHostafion分子がシリコン基板上の酸化膜SiO₂によって引きつけられたことを示す。

ポリスチレン（PS）とポリエチレンオキシド（PEO）の二成分系は非相溶性のポリマーブレンドやブロック共重合体を形成するが、PSはPEOよりも小さい表面自由エネルギーをもっているため、PSの表面偏析がおこる。この場合はXPSにおけるC1sのピーク位置がPSで285.0 eV、PEOで286.5 eVに現れるので、波形分離により両者の強度比から表面組成を求めることができる。Fig. 2は、光電子の取り出し角を90度にした時、両者のポリマーブレンドおよびジブロック共重合体に対して求められたPSのバルク濃度と表面濃度との関係を示す⁵⁾。この場合のホモポリマーとしてのPSおよびPEOの重量平均分子量はそれぞれ、 $\sim 11,000$ および $25,000$ で、ブロック共重合体としてのそれぞれの部分の数平均分子量は、何れも10,000のオーダーである。Fig. 2からポリマーブレンドでもブロック共重合体でもPSのバル

* Hoechst AG の登録商標、Hostafion TFBX 7200

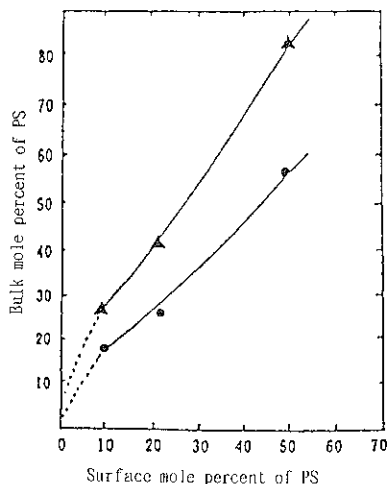


Fig. 2 Plots of the surface mole percent of PS versus the bulk mole percent of PS for PS/PEO films of diblock copolymers (▲) and of blend polymers (●).⁵⁾

ク濃度に比べて表面濃度が高く、PSの表面偏析が示されている。その程度はブロック共重合体の方が顕著であるが、これはブロック共重合体では異種ブロック同士のつながりによる拘束のため、マイクロ相分離を起こしやすいことに基づいていると考えられる。

高分子の混合系では、製膜時に使われる溶媒によって相溶性を示したり、相分離を起こしたりするものがある。また、低温では相溶性を示しても高温では相分離するLCST (lower critical solution temperature, 下限臨界共溶温度)を示す現象も知られている。PSとポリビニルメチルエーテル (PVME) のブレンドはその典型的な例といえる。この系ではPVMEがPSより表面自由エネルギーが小さいので、PVMEの表面偏析が起こる。この場合には、XPSのC1sスペクトルにおいて、PSの繰り返し構造単位に含まれる8個のC全部およびPVMEの繰り返し構造単位に含まれる3個のCのうちの1個は285.0 eVに、PVMEの繰り返し構造単位中の残りの2個のCは286.6 eVにピークが現れるので、両者の強度比の測定結果からそれぞれのポリマーの表面濃度を求めることができる。PanとPrest⁶⁾は数平均分子量がそれぞれ、119,500および103,600のPSおよびPVMEの重量分率をいろいろ変えてC1sの測定を行い、相溶および相分離状態におけるPMVEの表面偏析を定量的に示した。Fig. 3は溶液からキャストされたPS/PVME (バルク重量比: 50/50) ブレンド膜のC1sスペクトルの違いを示す。この図の中で [] 内の数字はPVMEの表面濃度を重量%で示した値である。PVMEの表面偏析の程度は、相溶状態、溶媒による相分離状態、相溶状態のも

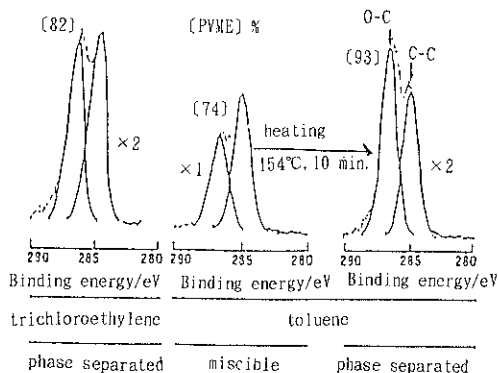


Fig. 3 Comparison of C1s core level spectra of the PS/PVME (50/50) blend films dip coated from trichloroethylene solution (left) and toluene solution (right).⁶⁾

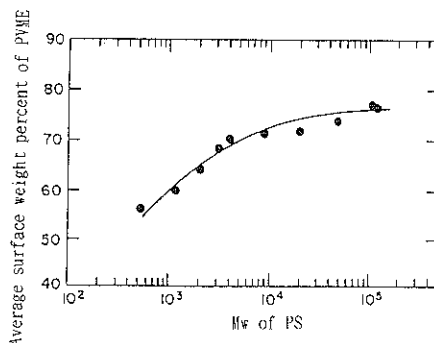


Fig. 4 Average surface weight percent of PVME (M_w : 99 k) obtained from XPS versus molecular weight of PS for PS/PVME (50/50) blend film.⁸⁾

のを154°C (LCST以上の温度)に10分間加熱して相分離状態にしたものの順に大きくなっている。

以上の表面偏析の議論には、暗黙のうちに、平均分子量があまり大きく変わらないポリマーが扱われていた。しかし、ホモポリマーの表面張力 γ は分子量の低下とともに小さくなる。その関係は、

$$\gamma = \gamma_{\infty} - Ke/M_n^{2/3}$$

で表される⁷⁾。ここに、 M_n は数平均分子量、 Ke は実験的に決められる定数、 γ_{∞} は分子量が限りなく大きくなった場合の表面張力である。したがって表面偏析の度合いにも分子量依存性が現れるはずである。PSとPVMEの場合、PVMEの重量平均分子量(M_w)を99,000に固定し、PSの分子量を500から100,000まで変化させてバルク重量比が50/50のブレンド系についてPVMEの表面濃度のPSの分子量依存性を示したのがFig. 4である⁸⁾。分子量の差がもっと大きくなると、表面偏析成分

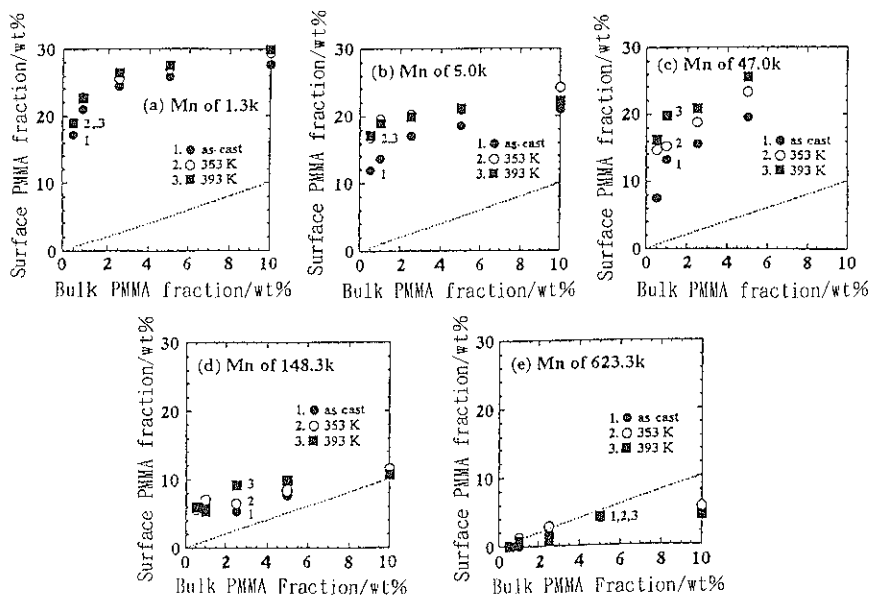


Fig. 5 Surface PMMA fraction versus bulk PMMA fraction for asymmetric blend polymer films of PS (M_n : 1450 k)/PMMA (M_n : 1.3~623.3 k).⁹⁾

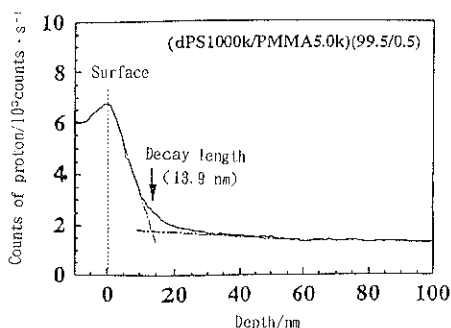


Fig. 6 DSIMS depth profile of H (PMMA) in the asymmetric blend film of PSD (M_n : 1000 k)/PMMA (M_n : 5 k) (99.5/0.5).⁹⁾

が逆転することがある。ポリメチルメタクリレート (PMMA) は PS よりも表面自由エネルギーが大きいので、両者のブレンドでは通常は PS の表面偏析が見られるはずである。田中ら⁹⁾は $M_n=1,450,000$ の PS に対して、 M_n を 1,300 から 623,300 まで変えた 5 種の PMMA をブレンドした系の XPS 測定結果から上記の逆転現象を見いだしている。Fig. 5 には、このブレンド系における、いろいろな M_n の PMMA のバルク濃度と表面濃度との関係が示されている。この場合には、PMMA のバルク濃度分率が 10% 以下では、PMMA の M_n が PS の M_n のほぼ 10 分の 1 より小さいと、PMMA の表面偏析が起こることが明らかにされている。さらに、田中ら⁹⁾は PS

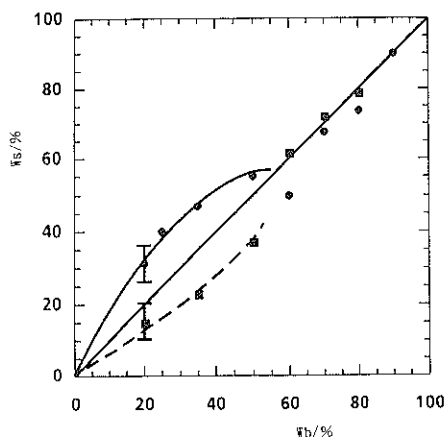


Fig. 7 Surface PVDF weight percent (W_s) versus bulk PVDF weight percent (W_b) for the as cast PVDF/PMMA blends (circle and solid line) and the blends quenched from the melts annealed at 200°C for one hour (squares and dash line).¹⁰⁾

に含まれる H をすべて D に置換したもの (PSD) ($M_n=1,000,000$) と PMMA ($M_n=5,000$) を 99.5 : 0.5 の重量比でブレンドしてできたフィルムに対して、Fig. 6 のように DSIMS によって H^+ のデプスプロファイルを測定し、H 成分つまり PMMA が表面層のほぼ 10 nm 程度の厚さに濃縮されていることを明らかにした。

表面偏析逆転の現象はポリマーブレンドの一方がバル

ク中で結晶化しやすい場合にも起こる。ポリ弗化ビニリデン (PVDF) と PMMA のブレンド系においては、溶液からキャストされたままのフィルムでは PVDF の表面偏析が起こるが、PVDF はブレンドされた状態でも加熱急冷によってバルク中で結晶化しやすいので、表面に PVDF が欠乏してくる。Fig. 7 はこのフィルム中の PVDF のバルク濃度と表面濃度との関係を示したもので、実線は通常にキャストされたフィルム、破線は 200°C に 1 時間アニールしてから液体窒素温度に急冷して得られたフィルムに対するものである¹⁰⁾。PVDF の濃度分率が 60% までは結晶化による表面偏析逆転の現象が認められる。

4. 深さ方向の周期的構造

ブロック共重合体に結晶性の部分が存在すると、フィルムの加工工程において分子軸をポリマー表面に垂直にして、分子鎖がほぼ同じ長さで何重にも折れ曲がって束ねられた、いわゆるラメラ構造が生成し、この構造がポリマー表面に平行に発達して深さ方向に規則的に配列し周期的構造を示すことがある。この場合には、Fig. 8 に模式的に示されているように、相溶状態 (a) → ミクロ相分離 → ラメラ生成 (b) → ラメラ配向 (c) のような形態的变化が行われる。(b) および (c) の黒色部は表面偏析部分、白色部は界面偏析部分を示す。このような周期的構造は、ブロックを構成するポリマーの一方に含まれる H を D に置き換えたものを合成すれば、D か H のデプスプロファイルを求めることにより証明できる。デプスプロファイルを求める方法としては、元素分析を行う DSIMS や NRA のような直接法および中性子または X 線の反射を利用する間接法があるが、ここでは直接法を用いた実例について説明する。

トルエンを溶媒として、室温でシリコン基板上にスピ

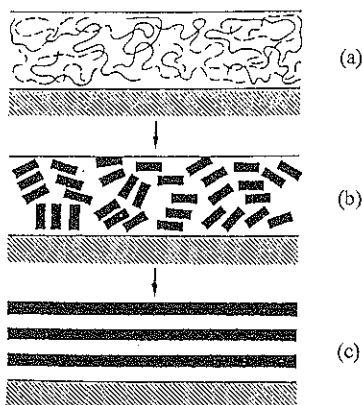


Fig. 8 Schematic diagram showing the growth of micro-phase separation in diblock copolymer.

ンコートすることによって調製された重水素化 PS (PSD) と PMMA の対称ジブロック共重合体 (PSD-b-PMMA, 両ポリマーの分子量は何れもほぼ、50,000) の 100 nm および 500 nm の厚さのフィルムを 170°C でアニールするとき、アニーリング時間をいろいろ変えて DSIMS 測定を行った結果をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示す¹¹⁾。Fig. 9 において、as cast のものでは D の濃度変化は殆ど見られないが、5 分後には PSD の基板側の濃度減少とともに、やや周期性を示すマイクロドメインの配向が見られる。さらにアニーリングを続けることに

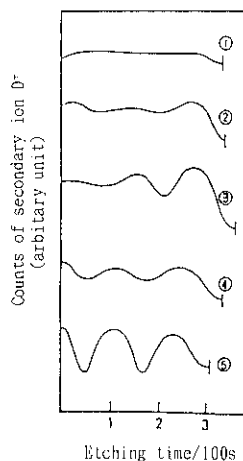


Fig. 9 DSIMS depth profile of D (PSD) in PSD-b-PMMA film (~ 100 nm thick).¹¹⁾ [as cast (①), and annealing for 5 min (②), 15 min (③), 60 min (④) and 480 min (⑤); annealing temperature: 170°C]

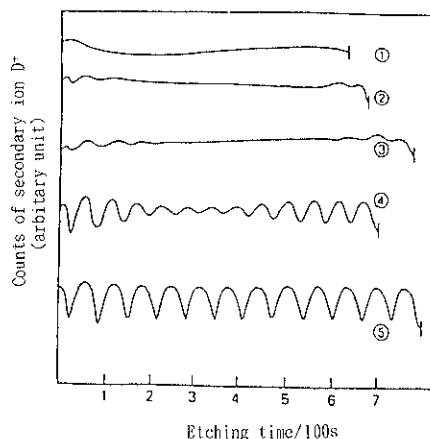


Fig. 10 DSIMS depth profile of D (PSD) in PSD-b-PMMA film (~ 500 nm thick).¹¹⁾ [as cast (①), and annealing for 5 min (②), 15 min (③), 120 min (④) and 480 min (⑤); annealing temperature: 170°C]

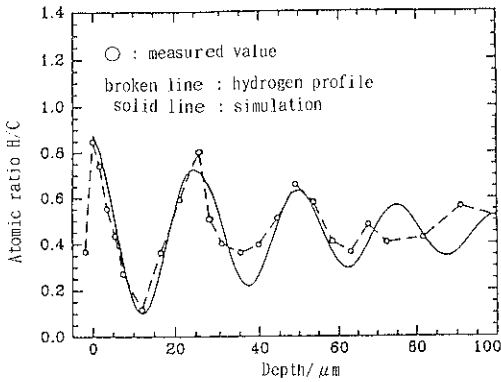


Fig. 11 NRA depth profile of H (PMS) in as cast film of symmetric PSD-b-PMS (800 nm thick).¹²⁾

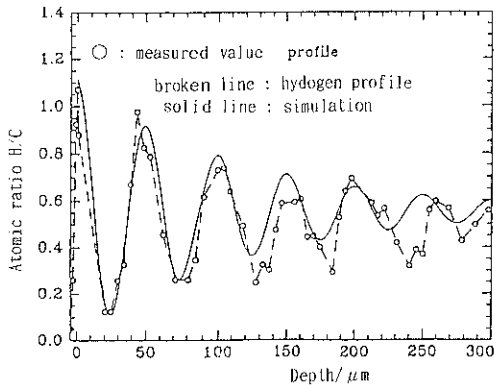


Fig. 12 NRA depth profile of H (PMS) in symmetric PSD-b-PMS film annealed at 150°C for 60 h in vacuum.¹²⁾

より、周期的構造が明瞭になるとともに、空気側の PSD の偏析も示すようになる。フィルムの厚さがもっと大きい場合には、Fig. 10 に示されるように、アニーリング時間が長くなるに従って空気側と基板側の両方から周期的構造があらわれ、480 分後には全厚みにわたってラメラの周期的構造 (1 周期長: 40 nm) が現れている。

PSD-b-PMMA と同じ方法で調製された PSD とポリパラメチルスチレン (PMS) の対称ジブロック共重合体 (PSD-b-PMS, それぞれのポリマーの繰り返し構造単位の数、ほぼ 1,000) の厚さ 800 nm のフィルムでは、as cast のものと真空中 150°C で 60 時間アニールしたものについて H の深さ方向の分布を H(¹⁵N, α) ¹²C の NRA によって求めた結果を、それぞれ、Fig. 11 および Fig. 12 に示す¹²⁾。この場合は、6.38 MeV の N⁺照射による共鳴核反応によって放出される 4.43 MeV の γ 線が検出されている。Fig. 11 から明かなように、このフィルムは常温でスピンコートされた時点ですでに 60 nm 位の深

さまでは周期的構造を有していて PMS が表面に偏析している。PMS と PSD の両部分は化学的に結ばれているので、PMS の層の次には PSD の層が来る。そこで H の濃度の減少が起こり、次に PMS の層が現れた時に再び H の濃度が増加する。このようにして H の濃度の減少と増加が繰り返されて周期的構造を示す。この測定では、イオンビームと試料面との間の角を 10 度にとってあるので、深さ分解能が良好で 10 nm 以下の値が得られている。Fig. 12 ではアニーリングによって 300 nm 位の深さまでラメラ構造が発達して構造変化の周期が as cast の場合の 25 nm から 50 nm まで増加している。なお、両図における実線は深さ分解能がイオンのエネルギーストラギングのために深さとともに悪くなることを考慮した上で、H の濃度変化を示す振動が指数関数的に減少する正弦曲線に従うと仮定した時のシミュレーション曲線¹³⁾を示す。

5. おわりに

高分子の機能化にはいろいろな方法が実用化されているが、本稿ではポリマーアロイに限定して表面分析によって明らかにされる現象を紹介した。ここでは、真空または通常の雰囲気中に高分子が接している場合の表面について述べられたが、水または高温の空気に接していたり、基板の種類を変えたりした場合には、高分子表面または界面にはそれぞれ表面または界面自由エネルギーのより大きい成分 (より極性の大きい成分) が表面または界面に偏析して安定化される。この安定化は、実際にフィルム製膜時の雰囲気または基板の種類による表面または基板との界面における偏析状況の変化として現れる。また一旦製膜されたフィルムを異なった環境に置くと (例えば、空気中から水中へ、ガラス基板上で製膜されたフィルムの基板面を空气中に曝す場合など)、偏析成分の移動が起こる。このような表面緩和の問題は、高分子表面についての一つの重要な課題になっている。このための解析法としては、動的接触角の測定^{14), 15)}や凍結乾燥試料の XPS 解析^{16), 17)}などが有効であるが、本稿のテーマの範囲外であるので記述を省略した。興味を持たれる方は上記の関連文献を参照されたい。

文 献

- 1) 三木哲郎: 化学と工業 42, 837 (1989).
- 2) 黒崎和夫: 高分子 32, 642 (1983).
- 3) R. Chujo: "Progress in Pacific Polymer Science", ed. by B.C. Anderson, Y. Imanishi (Springer-Verlag, 1991) p. 227.
- 4) J. Maldener, K.-H. Giessler, T. Becht, F. Rauch, M.

- Stamm and E. Arai: Nucl. Instrum. Methods B **99**, 444 (1995).
- 5) H.R. Thomas and J.J. O'Mally: Macromolecules **14**, 1316 (1981).
- 6) D.H. Pan and W.M. Prest, Jr.: J. Appl. Phys. **58**, 2861 (1985).
- 7) D.G. LeGrand and G.L. Gaines, Jr.: J. Colloid Interface Sci. **31**, 162 (1969).
- 8) Q.S. Bhatia, D.H. Pan and J.T. Koberstein: Macromolecules **21**, 2166 (1988).
- 9) 田中敬二, 高原 淳, 梶山千里 : Polym. Prepr. Jpn. **45**, 2894 (1996).
- 10) D.H. Pan: Effect of Temperature on Surface Segregation of Polymer Blends (presented at ANTEC, Special Symposium on the Analysis of Polymer Surfaces, May 7-11, 1990, Dallas).
- 11) T.P. Russell, G. Coulon, V.R. Deline and D.C. Miller: Macromolecules **22**, 4600 (1989).
- 12) K.-H. Giessler, D. Endisch, F. Rauch and M. Stamm: Fresenius J. Anal. Chem. **346**, 151 (1993).
- 13) G. Fredrickson: Macromolecules **20**, 2535 (1987).
- 14) 風間秀樹, 手塚育志, 今井清和 : Polym. Prepr. Jpn. **38**, 3108 (1989).
- 15) E. Occhiello, M. Morra, F. Garbassi, D. Johnson and P. Humphrey: Appl. Surf. Sci. **47**, 235 (1991).
- 16) T. Yasuda, T. Okuno, K. Yoshida and H. Yasuda: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. **26**, 1781 (1988).
- 17) T. Yasuda, K. Yoshida, T. Okuno and H. Yasuda: J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. **26**, 2061 (1988).