# 会合議事録(案)

研究会名:SPring-8 利用者懇親会 第七回高分子薄膜・界面研究会

日 時:2009年3月16日(月) 13:20-16:50

場 所: SPring-8 中央管理 1F 上坪講堂

出席者:(議事録記載者に下線)高原淳[九州大学先導物質化学研究所・教授[研究会代表]]、金谷利治[京都大学化学研究所・教授]、吉田郵司[産業技術総合研究所]、浅田匡彦[DIC 株式会社 R&D 本部色彩科学研究所]、網代広治[大阪大学臨床医工学融合研究教育センター・講師]、鎌田洋平[株式会社クラレくらしき研究所・構造解析グループ]、菊地守也[九州大学先導物質化学研究所・研究員]、小寺賢[神戸大学工学部・助教]、小林元康[九州大学先導物質化学研究所・助教]、佐藤春実[関西学院大学理工学部・研究員]、高橋功[関西学院大学理工学部・教授]、船城健一[東洋紡績株式会社]、星野大樹[京都大学理学研究科・学生]、本郷千鶴[大阪大学工学研究科・研究員]、宮崎司[日東電工株式会社基幹技術センター信頼性評価技術部]、遊佐真一[兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授]、塙坂真[豊田工業大学・研究員]、佐々木園[高輝度光科学研究センター[研究会副代表]]、増永啓康[高輝度光科学研究センター]、小川紘樹[高輝度光科学研究センター] 計 20名

### ◎概要:

本研究会は、「放射光と中性子を利用した高分子薄膜の先端基礎・応用研究」 と題して、高原淳代表の挨拶で開会した。

前半は、高原代表の司会で、金谷利治先生、吉田郵司先生に、放射光 X 線と中性子を利用した現在注目されている高分子・ソフトマター材料の最先端研究についてご講演をいただいた。ご講演後には材料開発や高度計測技術に関する質疑応答が活発に行われた。

後半は、佐々木園副代表の司会で各参加者にご研究の概要や施設に対するご要望について5分程度で自由にご発表いただいた。SPring-8で精力的に展開されている企業研究、企業で計画中の放射光利用研究、放射光利用を見据えた学術研究など様々な研究例が紹介され、活発な意見交換がなされた。

最後に、佐々木副代表の閉会の挨拶を以て、本研究会は盛会で終了した。研究会の詳細を下記に示す。

### ◎ご講演について:

## 「X線と中性子を利用した高分子薄膜の研究」

# 京都大学化学研究所 金谷利治

高分子は薄膜状態で異常物性、例えば、膜厚の低下に伴うガラス転移温度(Tg) の低下や負の膨張係数を示すことが報告されている。金谷教授らは、放射光 X線反射率測定により、ポリスチレン(PSt)薄膜を Tg 以上の温度で長時間アニールすると膜厚が増加し、さらに Tg 以下の室温に放置すると膜厚がより増加する現象を初めて観測した。これらの現象をダイナミクスの視点から議論するために、中性子非弾性散乱測定で検討したところ、基板界面にハード層が存在することが示唆された。重水素化 PSt と軽水素化 PSt の多層膜に対する中性子反射率測定では、膜厚方向の Tg 分布を明らかにしている。

PSt / ポリビニルメチルエーテルブレンド薄膜に対する構造研究では、バルクから薄膜に膜厚を低下していくと、膜厚によって 5 種類の異なる構造が存在することが明らかになった。脱濡れの特性周期のみが発現する膜厚領域では、面間方向と面内方向における薄膜の構造変化を、飛行時間型の中性子反射率測定を用いて検討した結果、界面の組成揺らぎが脱濡れを誘起すること、そして、面内構造と脱濡れ構造の相関性に関する知見が得られたことについて紹介があった。

### 「構造制御薄膜の有機 EL 研究への応用」

#### 産業技術総合研究所 吉田郵司

高分子 EL デバイス開発の流れの中で、フルオレンを高分子の主鎖骨格に持つ一連のポリフルオレン誘導体は、高い量子効率を有する中心的材料として様々なものが開発されてきた。ポリフルオレン誘導体は、低分子材料と異なり一次元分子である為に特定の方向に配向し易く、延伸処理で主鎖が一軸方向に揃う。主鎖方向に広がる $\pi$ 電子共役系に沿って遷移モーメントが有る為、発光に異方性が見られ、液晶性を有しており、加熱処理によりラビング膜上で高度に一軸配向することが知られている。吉田氏のご講演では、前述の特性に注目して行った、ポリジオクチルフルオレン(PFO)の一軸配向化とその偏光 EL への応用

研究が紹介された。薄膜発光体自らが偏光を発する偏光 EL は、そのユニークさから古くから研究されてきたが、元来アモルファス薄膜を基本とする有機 EL デバイスでは、配向化・結晶化に伴う膜の不均一性から安定かつ高性能なものを作製することは困難であった。 吉田氏らは、摩擦転写という薄膜作製プロセスを用い、徹底的に構造制御することで高性能な偏光 EL を可能にすることに成功している。 ご講演では、SPring-8 での構造評価を中心に、結晶構造の制御という観点から、PFO の  $\beta$  相を用いた偏光 EL の高効率化への取り組みについて紹介された。

### ◎参加者の研究概要発表とディスカッションについて

DIC 株式会社 R&D 本部色彩科学研究所 浅田匡彦 企業製品・活動紹介及び産学連合体のメンバー企業としての BL03XU ビーム ラインでの研究・実験の方向性について紹介があった。放射光 X 線は、構造物 性評価に有効なメソッドの一つとして考えているとのことであった。

大阪大学臨床医工学融合研究教育センター 網代広治 交互積層法により作成したステレオコンプレックスの PMMA 薄膜の結晶化挙動および多孔質 PMMA の精製方法に関する研究が紹介された。

株式会社クラレくらしき研究所・構造解析グループ 鎌田洋平 クラレでの放射光・中性子利用の紹介があった。ブロックポリマーのエラストマー材料の変形機構に関する放射光研究と中性子反射率(ガラス/中間膜界面評価)による材料評価例が紹介された。今後は、ラボ装置で評価できない成膜過程の構造変化の追跡、特に、溶媒のコントラストを変えた実験などを行いたいとのことであった。

九州大学先導物質化学研究所 菊地守也

放射光 SAXS 法による希薄溶液中の分岐高分子の形態評価に関する研究例が紹介された。分岐度の増加について慣性半径が低下することが明らかになり、SAXS プロフィルはシリンダーモデルで説明出来たことが紹介された。

神戸大学工学部 小寺賢

GIXD 法により試料の表面構造を評価する際の注意点について説明があった。 表面を出来るだけフラットにすること(表面平滑性)及びダイレクト X 線の Footprint を考慮して試料を載せる Si 基板の歪みに注意を払う必要があるとのこ とであった。

九州大学先導物質化学研究所 小林元康

ポリフルオロアルキルアクリレーのスピンキャスト薄膜に対する放射光利用研究の紹介があった。放射光 GIWAXD 測定で薄膜の結晶構造を評価した結果、フルオロアルキル側鎖のパッキング乱れは薄膜の撥水性に影響することを明らかにした。

関西学院大学理工学部 佐藤春実

生分解性ポリエステルの結晶化挙動を FT-IR 測定及び放射光 SAXS/WAXD 測定により検討を行っている。PHB 結晶で存在する弱い CH-O 水素結合が、PHBの溶融-結晶化挙動に与える影響について放射光で解明したいとのことであった。

関西学院大学理工学部 高橋功

放射光 GIWAXS 計測による結晶性 PHB/非晶性アタクチック PHB ブレンド薄膜に対する構造研究が紹介された。ブレンド薄膜の Off-specular 散漫散乱の温度 依存性を評価したところ、表面張力波の特性長が長波長側に存在することを明らかにした。

東洋紡績株式会社 船城健一

東洋紡績の企業活動と SPring8 での放射光利用研究が紹介された。GISAXS 測定法及びそのデータ解析法に対して、学術や施設の協力もしくは支援体制に関する要望があった。

京都大学理学研究科 星野大樹

イオン性液体における表面張力波の測定を行い、相関関数をFFT、パワースペクトルから表面張力波及び粘性を検討した研究が紹介された。表面張力波振動・過減衰転移点の導出が可能となり、理論値と一致することがわかった。

大阪大学工学研究科 本郷千鶴

交互積層法を用いて調製した PMMA ステレオコンプレックスに関する構造研

究が紹介された。XRD 測定結果から PMMA ステレオコンプレックスは結晶性を示すことが明らかになり、BL40B2 の GISWAXS 測定でより詳細なナノ・メソ構造を検討中とのことであった。

日東電工株式会社 宮崎司

PVDF 結晶化過程に及ぼす結晶過程では、結晶化過程における  $\gamma$  相作成には 100 時間かかるが、核剤を投入することで短時間に結晶化する。そのメカニズム を DSC 測定等から明らかにした。さらに IR 測定では 3 次元配向していること が示唆され、現在詳細な構造形成過程の解明のため GISAXS/WAXS 測定を行っている。

兵庫県立大学大学院工学研究科 遊佐 真一

水溶性架橋ポリマーソームの合成方法の概要について紹介があった。内層シェルを光架橋後、鋳型ミセルをアルカリ(高塩濃度)で取り除くことでコアーシェルーコロナ構造を有する架橋ポリマーソームを合成した。SPring8 で PH や温度 応答性ポリマーを変えた時の架橋ポリマーソームの構造を検討したい。

豊田工業大学 塙坂真

放射光と中性子を用いた高分子結晶の精密構造解析について現在行っているポリオキシメチレンの研究成果につい紹介があった。田代孝行二教授の研究グループは、放射光 X 線回折・散乱測定とラマンスペクトル測定などとの同時時間分解実験法の高度化を行っていくとのことであった。

高輝度光科学研究センター 増永啓康

BL40B2 の現状と SAXS/WAXS 同時計測システムの高度化について発表があった。透過型計測システムを応用し、高分子薄膜・表面の階層構造研究のために構築した、GISAXS/GIWAXS 同時時間分解計測システムが紹介された。

高輝度光科学研究センター 小川紘樹

BL40B2 の 薄膜ゴニオを利用した GISWAXS 測定のために新たに作成した制御・計測ソフトの紹介とその使用法に関する概要説明があった。

利用懇への要望もしくは JASRI への要望として、放射光経験が浅いユーザーに対して、実習形式の支援を行ってほしいとの声があった。また、GISAXS の日

本語名称として使われているものがいくつかあるため、施設で意見を集約して 学会などしかるべき組織に一本化してもらうように提案してほしいとの要望が 出された。



会場の様子

以上