

博士課程学位論文

両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤・乾燥過程における

秩序構造形成と構造変化

三重大学大学院工学研究科材料科学専攻

鎌田 洋平

## 目次

序論.....	1
1章 水蒸気ガス環境での PEO-PBO 薄膜の膨潤・秩序構造形成.....	3
1-1: 実験条件.....	3
1-2: 結果と解釈 (PEO <sub>115</sub> PBO <sub>103</sub> ).....	8
1-3: 秩序構造形成モデル (PEO <sub>115</sub> PBO <sub>103</sub> ).....	23
1-4: 分子量・体積分率の影響.....	24
2章 膨潤からの乾燥過程における構造変化.....	32
2-1: 実験条件.....	32
2-2: 結果と解釈.....	32
3章 水中における秩序構造の形成.....	38
3-1: 実験条件.....	38
3-2: 結果と解釈.....	39
まとめと今後の展望.....	49
Appendix 1. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時評価システム開発 .....	51
Appendix 2. SCFTシミュレーションによる相分離構造計算 .....	52
参考文献.....	54
研究業績.....	58
謝辞.....	59



## 序論

一部の両親媒性ブロック共重合体は、水中においてベシクルと呼ばれる直径数10nm~100 $\mu$ mの小胞を自発的に形成する。ベシクルは両親媒性ブロック共重合体が形成する分子二重膜やその積層体からなるシートにより形成される。リン脂質膜など生体両親媒性分子もベシクルを形成することが知られているが、特に両親媒性ブロック共重合体により形成されるベシクルを高分子ベシクルと呼ぶ<sup>[1]</sup>。

ベシクルを形成する両親媒性ブロック共重合体は、親水・疎水ドメインを持ち、水溶液中において、親水・疎水ドメインがおおよそ対称な体積分率を持ち、これによりシート状の構造を形成する。一般にジブロック共重合体は、バルクにおいては球やシリンダー、ジャイロイド等の共連続構造、ラメラ構造を形成<sup>[2, 3]</sup>する。これらの構造は含水状態でも観察されうが、希薄水溶液状態では、球状ミセル、シリンダー状ミセルやベシクルなどの個々に分散して存在する構造体などが観察される<sup>[4]</sup>。

高分子ベシクルにおいては、ベシクルを形成する両親媒性ブロック共重合体の構造を制御する事が可能であることが大きな魅力である。例えば親水ブロックや疎水ブロックの化学構造やそれらの分子量などを制御することで、ベシクルの安定性や流動性、膜厚、膜間の物質移動性などの物性を最適化することが可能となる。このような構造制御の可能性の高さから、高分子ベシクルは分子デリバリーなどの分野への応用が期待されている<sup>[1, 5]</sup>。

高分子ベシクルの代表的な作製手法の一つとして、“溶媒置換法”<sup>[6, 7]</sup>が挙げられる。この手法では、まず両親媒性ブロック共重合体をエタノールやTHFなどの水混和性の溶媒に溶解する。この時に、ベシクル内に内包させたい分子がある場合には、合せて溶解させる。この溶液を水などの選択溶媒に希釈することで、両親媒性ブロック共重合体がベシクルを形成する。その後、透析により有機溶媒を除去する。この手法では、形成されるベシクルのサイズは、両親媒性ブロック共重合体の初期濃度や選択溶媒の攪拌速度、選択溶媒へのポリマー溶液の添加速度などに応じて変化する。

他の代表的な手法の一つとして、“逆相蒸発法”<sup>[6, 8, 9]</sup>が挙げられる。この手法においても、まず両親媒性ブロック共重合体の両ブロックを溶解可能な溶媒に高分子を溶解する。ここで逆相蒸発法では、溶媒にクロロホルムなど水混和性の無い溶媒を用いる。ベシクルに内包させる分子を水溶液として準備し、これをポリマー溶液に添加し、得られる混合溶液を超音波混合しエマルジョンを得る。両親媒性ブロック共重合体が、水滴と溶媒の界面に析出した後、溶媒を蒸発除去し、分散ベシクルが得られる。

これらの高分子ベシクル作製手法は、いずれも最終的に得られるベシクルの構造制御が非常に難しいことや、一定量の有機溶媒の混入などが課題である。

本研究においては、“薄膜再水和法”<sup>[10-12]</sup>と呼ばれる高分子ベシクル作製手法に着目している。この手法では、予め両親媒性ブロック共重合体溶液を基板上に塗布、乾燥し、薄膜を形成する。その後、薄膜を水中に浸漬し、薄膜が膨潤し基板から剥離しベシクルを形成する。このような手法を用い、ベシクルの形成機構を最適化することで、高カプセル化収率を実現した報告<sup>[13]</sup>や、パターンを施した薄膜を形成することでベシクルサイズの単分散化を実現<sup>[14]</sup>した報告がなされている。

このように薄膜再水和法は、ベシクル作製手法として興味深い手法の一つとして挙げられるが、薄膜からベシクルを形成するに至る過程での構造形成機構についてはこれまで明らかにされていない。薄膜再水和法を用いたベシクル構造制御の高度化検討において、ベシクル構造形成機構を明らかにすることは重要である。そ

ここで本研究では、薄膜再水和法におけるベシクル構造形成機構を明らかにすることを目的に、形成過程の構造解析に取り組むこととした。

対象とする両親媒性ブロック共重合体として、ポリエチレンオキシド(PEO)とポリブチレンオキシド(PBO)からなるジブロック共重合体を用いた。PEO と PBO から成るブロック共重合体については、熔融状態や PEO が結晶化した状態での構造<sup>[15,16]</sup>や、異なる吸水量における平衡状態での構造<sup>[17,18]</sup>などが既に調べられている。さらに薄膜再水和法による、ベシクルサイズ制御<sup>[13]</sup>やカプセル化収率評価<sup>[13]</sup>などの検討もなされている。薄膜からの構造形成過程の評価を進める上で、これらの情報は非常に有用であるため、本研究の対象試料として PEO-PBO ジブロック共重合体を選んだ。

高分子薄膜は、水溶液中に浸漬させると短時間でベシクルを形成する。このような水中での早い構造変化を時分割で評価することは非常に難しく手法も限られる。そこで本研究では、モデル系として、安定的に水蒸気ガスを薄膜試料に供給し、水蒸気ガスから薄膜試料が吸水し構造形成する過程を評価することとした。

本論文において、水蒸気ガス環境でのその場解析についての研究内容を第 1 章に報告する。また、一旦膨潤した後に再乾燥した場合の構造変化について第 2 章に報告する。さらに試験的な取り組み内容となるが、水接触系での膨潤について評価検討した結果を第 3 章に報告する。

## 1章 水蒸気ガス環境での PEO-PBO 薄膜の膨潤・秩序構造形成過程

本研究では、薄膜の構造形成過程を評価する為の手法として、分光エリプソメトリー(Ellipsometry)、斜入射の小角 X 線散乱(GI-SAXS)、中性子反射率(NR)測定に着目し評価を行った。Ellipsometry では吸水過程の薄膜の膜厚変化を、GI-SAXS では薄膜内部の相分離構造変化の概要を、NR では特に薄膜内部の垂直方向の相分離構造変化の詳細を評価した。またあわせて表面形状の変化として、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた表面形状変化を評価した。さらに PEO 相の結晶性に着目し、Ellipsometry と GI-SAXS、斜入射の広角 X 線散乱(GI-WAXS)を同時に測定可能な分析システムを開発し構造変化過程における結晶状態の変化を評価した。

### 1-1: 実験条件

#### - 試料 -

両親媒性ブロック共重合体として、分子量および体積分率の異なる 3 種の PEO-PBO ジブロックコポリマーを用いた(表 1)本試料は、英国 Sheffield 大学の Professor Anthony J. Ryan のグループより提供頂いた<sup>[19-21]</sup>。PEO はポリエチレンオキサイドユニット(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-ユニット)を PBO はポリブチレンオキサイドユニット(-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-ユニット)を示している。

薄膜作製に用いる基板として、酸素プラズマ洗浄を施したシリコン基板を用いた。表面の濡れ性を改善する為にポリスチレン(PS)層を修飾した。それぞれの測定に用いたシリコン基板を表 2 に示す。PS 層は、モノカルボキシ末端ポリスチレン( $M_w=13,000$ )トルエン溶液(5 [wt%])をシリコン基板上にスピコートし、真空 150°C で 4 日間熱処理後、トルエン洗浄することで修飾した。シリコン基板の表面酸化シリコン層、表面修飾 PS 層はともに 2 [nm]程度の層厚であり、分光エリプソメトリーや中性子反射率測定により試料コート前に各層の層厚を導出した。

薄膜試料として、PEO-PBO ジブロックコポリマーのクロロホルム溶液を PS 修飾シリコン基板上にスピコートし、100 [nm]程度の厚みの試料を得た。各ポリマーのスピコート条件を表 3 にまとめる。なお、試料作製は、異なる実験設備を用いているため、実験室温度・湿度やスピコーター内の容積や気密性の差により試料膜厚は変化している。本研究においては、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> の試料を中心的に評価した。

ここに挙げた試料とは別に、室温で液体の PEO<sub>16</sub>PBO<sub>22</sub> のジブロックポリマーに関しても予備検討を行った。液体試料は単体で無秩序な相分離構造を持ち、さらに PEO ブロックの結晶性を考慮する必要が無いために、系がより単純化でき本研究目的には理想的な試料である。しかし様々な基板表面処理を試みたものの脱濡れがおこり安定薄膜が得られなかったために検討を断念した。

表 1. PEO-PBO ジブロックポリマー構造

試料名	分子量 [ $M_w$ ]	PEO 体積分率
PEO <sub>115</sub> PBO <sub>103</sub>	12,500	0.37
PEO <sub>61</sub> PBO <sub>58</sub>	6,900	0.36
PEO <sub>48</sub> PBO <sub>65</sub>	6,800	0.28

表 2. 各測定におけるシリコン基板サイズ

測定手法	シリコン基板サイズ
AFM, Ellipsometry, GI-SAXS	20×20 [mm <sup>2</sup> ] × t 1 [mm]
Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS	φ 25.4 [mm] × t 0.5 [mm]
NR	φ 100 [mm] × t 10[mm]

表 3. スピンコート条件

試料名	クロロホルム溶液濃度 [%]	スピンコート回転数 [rpm]	時間 [sec]
PEO <sub>115</sub> PBO <sub>103</sub>	0.75	3,000	30
PEO <sub>61</sub> PBO <sub>58</sub>	1.2	3,000	30
PEO <sub>48</sub> PBO <sub>65</sub>	1.2	3,000	30

- 水蒸気ガスフローチャンバー -

試料に安定的に水蒸気を供給するために、図 1 に示す機構からなる水蒸気ガスフロー環境制御チャンバーを測定に用いた。本実験系では、ガスの流量と水蒸気温度を、ほぼ飽和な水蒸気ガスとドライガスとの混合比を調整することで制御し、試料に温度、湿度を調整した水蒸気ガスを安定的に供給するものである。実験では、サンプルの熱膨張による膜厚の変化を抑制する為に、サンプル基板の温度は一定としている。Ellipsometry 測定においては、光源より僅かに大きい直径 5 [mm]の穴を測定窓とし、NR 測定では厚み 0.5 [mm]の両面研磨シリコンウエハを窓材として用いた。GI-SAXS 測定では、厚み 7.5 [μm]のカプトンを窓材として用いた。Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定では、Ellipsometry の窓を直径 5 [mm]の穴を用い、GI-WAXS/SAXS の窓材には厚み 7.5 [μm]のカプトンを用いた。Ellipsometry と GI-WAXS/SAXS の入射光が互いに直交する配置で窓を設置した。AFM 測定では、市販されている同様の機構からなる水蒸気ガス環境制御チャンバーを用い、測定を実施した。なお本測定において、それぞれの測定において異なるチャンバーを用いており、蒸気供給口と試料の位置関係、内容積、材質、気密性が異なることから、異なる測定手法間で膨潤過程の時間変化を直接的には比較できない。

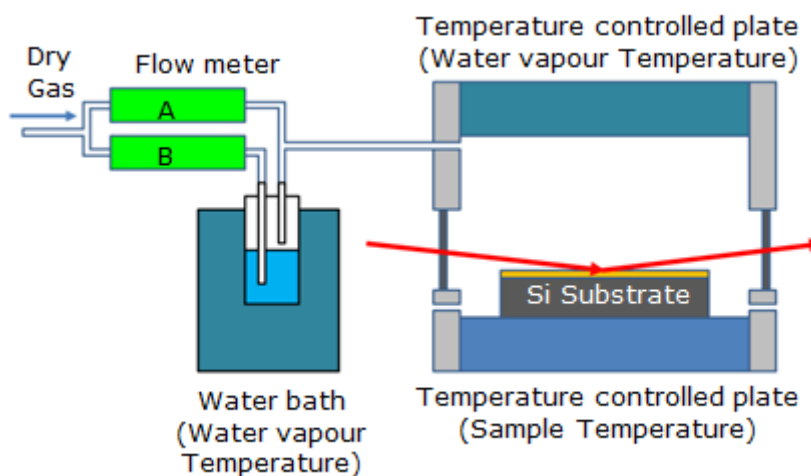


図 1. 水蒸気ガスフローチャンバー概念図

### - 原子間力顕微鏡 (AFM) -

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製環境制御型走査プローブ顕微鏡 (E-sweep) を用い AFM 測定を行った。カンチレバーにはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 SI-DF3 (ばね定数 1.5 [N/m]) を用い、タッピングモードにより測定を行い、表面形状像を得た。測定前に、試料を乾燥空気 (1.0 [l/m]) で 2 [hour] 以上乾燥した後、測定を開始した。測定条件として、試料温度: 22 [°C]、水蒸気温度: 22 [°C]、ガス流量 A: 0.15 [l/m]、ガス流量 B: 1.85 [l/m] を用いた。水蒸気源に H<sub>2</sub>O を用い、乾燥ガスに乾燥空気を用いた。試料に安定的に水蒸気を供給するために、図 1 に示す機構からなる水蒸気ガスフロー環境制御チャンバーを測定に用いた。試料へのダメージの影響を低減するために、異なる場所での測定を実施した。

### - 分光エリプソメトリー (Ellipsometry) -

米国 J. A. Woollam 社製 M2000V 分光エリプソメーターに水蒸気ガスフローチャンバーを組み込み、水蒸気ガス環境下での Ellipsometry 測定を実施した。入射角 70 [度] で波長範囲 375 [nm] から 1000 [nm] の光を入射し、1 [sec] 毎の時分割測定を実施した。解析には試料層として均一膜を仮定し、Cauchy モデルを用いて、膜厚変化を導出した<sup>[22]</sup>。測定前に、試料を乾燥窒素 (1.0 [l/m]) で 2 [hour] 以上乾燥した後、測定を開始した。測定条件として、試料温度: 20 [°C]、水蒸気温度: 16 [°C]、17 [°C]、18 [°C]、20 [°C]、22 [°C]、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] を用いた。水蒸気源に H<sub>2</sub>O を用い、乾燥ガスに窒素を用いた。

### - 斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS)<sup>[23]</sup> -

GI-SAXS では、X 線を試料表面に対し、すれすれの角度で入射した際に生じる試料からの小角散乱を測定する手法であり、薄膜試料内部のナノスケールでの構造解析が可能である。本研究で用いているような 100[nm] 程度の極めて薄い薄膜試料からの小角散乱情報も取得することが可能である。入射角により X 線の潜り込み深さを制御<sup>[24]</sup>することで、測定深さ領域をある程度制御して測定を行うこともできる。なお本測定では、全ての GI-SAXS 測定において、基板上の薄膜全体を評価可能な条件を採用している。

本研究では、SPring-8 の BL03XU<sup>[25, 26]</sup> 第 1 ハッチにおいて、水蒸気ガスフローチャンバーを用い、水蒸気ガス環境下での膨潤過程の GI-SAXS 測定<sup>[27]</sup> を実施した。測定には波長 0.1 [nm] の X 線を用い、入射角度として、試料膜厚方向の全体を評価することが可能な 1.2 [度] を選択した。検出器にイメージングプレートを用いた。チャンバー内のガスからの散乱によるバックグラウンドを低減するために、供給ガスにはヘリウムを用いた。測定前に、試料を乾燥ヘリウム (1.0 [l/m]) で 1 [hour] 以上乾燥した後、測定を開始した。測定条件として、試料温度: 20 [°C]、水蒸気温度: 20 [°C]、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] を用いた。水蒸気源に H<sub>2</sub>O を用い、乾燥ガスにヘリウムを用いた。

### - Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定 -

Ellipsometry 測定と GI-SAXS/WAXS 測定を同時に実施する<sup>[28]</sup> ためには、GI-WAXS/SAXS 測定を行うための入射 X 線と試料表面のアライメントを行う機構、および X 線の入射経路および散乱経路の妨げにならない方向からの Ellipsometry 測定設備の配置が必要となる。本研究では、SPring-8 の BL03XU 第 2 ハッチに設置可能な Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS を開発<sup>[Appendix 1]</sup> し、SPring-8 の BL03XU 第 2 ハッチ



において水蒸気ガスフローチャンバーを組み込み、水蒸気ガス環境での Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定を実施した。GI-WAXS/SAXS 測定には波長 0.1 [nm] の X 線を用い、入射角度として、試料膜厚方向の全体を評価することが可能な 1.0 [度] を選択した。WAXS 検出器にフラットパネルを、SAXS 検出器に CCD を用いた。チャンバー内のガスからの散乱によるバックグラウンドを低減するために、供給ガスにはヘリウムを用いた。Ellipsometry 測定には米国 J. A. Woollam 社製 M2000V 分光エリプソメーターの光源部と検出器を同時評価システムに組み込み用いた。入射角 70 [度] で波長範囲 375 [nm] から 1000 [nm] の光を入射し、1 [sec] 毎の時分割測定を実施した。解析には試料層として均一膜を仮定し、Cauchy モデルを用いて、膜厚変化を導出した。測定前に、試料を乾燥ヘリウム (1.0 [l/m]) で 30 [min] 以上乾燥した後、測定を開始した。測定条件として、試料温度: 20 [°C]、水蒸気温度: 20 [°C]、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] を用いた。水蒸気源に H<sub>2</sub>O を用い、乾燥ガスにヘリウムを用いた。

### - 中性子反射率(NR)<sup>[23]</sup> -

中性子反射率測定では、中性子線を試料表面に照射し、照射と同じ角度で反射する反射中性子線の強度を評価し、反射率を得る。試料表面からの反射と、試料内部からの反射が干渉することにより、反射率スペクトルには、薄膜試料の膜厚や内部構造を反映した振動構造などの形状が生じる。この反射率スペクトルを解析することにより、試料の膜厚や積層膜の構造、またそれらの密度や表面・界面粗さなどの、試料の深さ方向の構造情報を得ることができる。なお、このように入射角と反射角が同じ条件での反射を鏡面 (specular) 反射と呼ぶ。一方、反射率測定において、入射角と反射角が異なる条件での反射を非鏡面 (off-specular) 反射と呼ぶ。非鏡面反射から、試料の水平方向のマイクロメートルオーダーの構造 (面内構造) を評価することが可能である。

### PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>

フランスの原子炉中性子源 ILL (Institut Laue-Langevin) の D17 反射率計<sup>[29]</sup>、イギリスの Rutherford Appleton Laboratory の核破砕中性子源 ISIS の INTER 反射率計<sup>[30]</sup>において、水蒸気ガスフローチャンバーを用いて、NR 測定を実施した。ILL では入射角 0.6 [度] 及び 2.8 [度] において、2~25 [Å] の波長範囲を用いタイムオブフライト (TOF) 検出モードで測定した。測定にはライン検出器を用い、オフスペキュラー (off-specular) を含む二次元データを取得した。ISIS では入射角 0.5 [度] (及び 2.3 [度] (乾燥状態と長時間経過後の測定のみ)) において、1.5~14 [Å] の波長範囲を用い TOF 検出モードで測定した。スペキュラー (specular) データの取得にはポイント検出器を用いた。また別途、同一条件でライン検出器を用いた測定を行い、off-specular を含む二次元像も取得した。それぞれの測定において試料温度は 20 [°C] とし、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] の測定条件を用いた。水蒸気源には、非弾性散乱によるバックグラウンドの低減のために D<sub>2</sub>O を用い、乾燥ガスに窒素を用いた。測定時間及び、水蒸気温度は図 2 に示す。横軸に時間、縦軸に水蒸気温度を示しており、また各測定は図中の実線間で積算している。ILL の測定では幅広い吸水範囲を測定する為に、水蒸気温度を徐々に高め供給ガス中の水分量を増やす条件を用いた。ISIS の測定では、早い変化を捉えるために、測定時間の短い 5 [min] 毎の時間変化測定を実施している。

得られた NR スペクトルの解析には反射率解析パッケージ Motofit<sup>[31]</sup>を用いた。

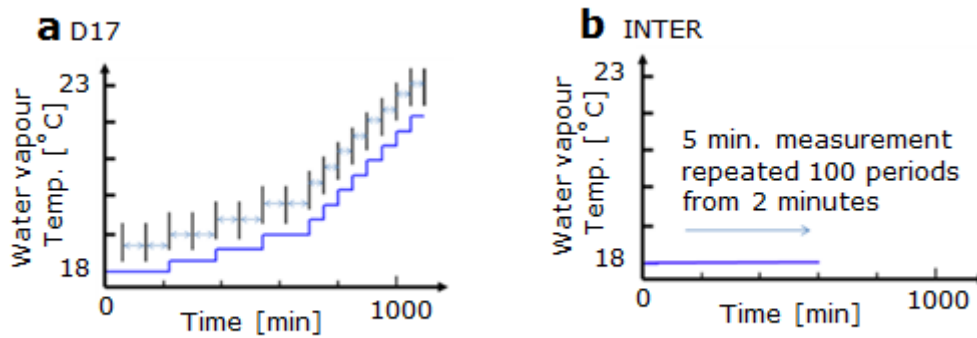


図 2. NR 実験条件 a) D17, b) INTER

### PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub>

ILL の D17 反射率計において、水蒸気ガスフローチャンバーを用いて、NR 測定を実施した。

(測定条件 1) 広い範囲の  $q$  領域を測定するために、入射角 0.6 [度] 及び 2.8 [度] において、2~25 [ $\text{\AA}$ ] の波長範囲を用いタイムオブフライト (TOF) 検出モードで測定した。測定にはライン検出器を用い、off-specular を含む二次元データを取得した。測定において試料温度は 20 [ $^{\circ}\text{C}$ ] とし、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] の測定条件を用いた。水蒸気源には  $\text{D}_2\text{O}$  を用い、乾燥ガスに窒素を用いた。水蒸気フロー開始から徐々に水蒸気温度を上昇させた。フロー開始の時間を 0 [min] とし、水蒸気温度 16 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で、0-50、50-100、100-150 [min] 測定し、16.3 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 150-200 [min]、16.6 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 200-250 [min]、16.9 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 250-300 [min]、17.2 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 300-350 [min]、17.5 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 350-400 [min]、17.8 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 400-450 [min]、18.1 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 450-500 [min]、18.4 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 500-550 [min] の時間間隔の積算で測定を実施した。

(測定条件 2) 短い時間変化過程を追跡するために、入射角 0.6 [度] (及び 2.8 [度] (乾燥状態と、長時間経過後の測定み)) において、2~25 [ $\text{\AA}$ ] の波長範囲を用いタイムオブフライト (TOF) 検出モードで測定した。測定にはライン検出器を用い、off-specular を含む二次元データを取得した。測定において試料温度は 20 [ $^{\circ}\text{C}$ ] とし、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] の測定条件を用いた。水蒸気源には、 $\text{D}_2\text{O}$  を用い、乾燥ガスに窒素を用いた。水蒸気温度は 17.5 [ $^{\circ}\text{C}$ ] に固定し、1 [min] の積算時間の繰り返しを水蒸気フロー開始から 120 回行った。また水蒸気フロー開始から、144-190 [min] において、2.8 [度] を含む広い  $q$  範囲の測定を実施した。

### PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub>

ISIS の INTER 反射率計において、水蒸気ガスフローチャンバーを用いて、NR 測定を実施した。入射角 0.5 [度] (及び 2.3 [度] (乾燥状態の測定のみ)) において、1.5~14 [ $\text{\AA}$ ] の波長範囲を用い TOF 検出モードでポイント検出器を用いて測定した。試料温度は 15 [ $^{\circ}\text{C}$ ] とし、ガス流量 A: 0.0 [l/m]、ガス流量 B: 1.0 [l/m] の測定条件を用いた。水蒸気源には  $\text{D}_2\text{O}$  を用い、乾燥ガスに窒素を用いた。水蒸気フロー開始から徐々に水蒸気温度を上昇させた。フロー開始の時間を 0 [min] とし、水蒸気温度 15.0 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 5 [min] の測定を 150 回、16.0 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 5 [min] の測定を 50 回、16.5 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 5 [min] 測定を 50 回、17.0 [ $^{\circ}\text{C}$ ] で 5 [min] の測定 20 回実施した。

## - 平均場理論シミュレーション(SCFT) -

高分子シミュレーションソフトOCTA<sup>[32]</sup>の相分離シミュレータSUSHIを用いて、平均場理論(SCFT)による相分離シミュレーションを実施した。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>のジブロックコポリマーをPEO(N=37)-PBO(N=63)とモデル化し、水をWater(N=3)とモデル化している。水は実際に比べて非常に大きなセグメントサイズを設定(高分子様溶媒として設定)しているが、これは計算上あまり大きくない $\chi_{\text{PBO-Water}}$ の値で、PBOと水を強く相分離させるためである。なお溶媒を高分子様溶媒でモデル化する手法は報告例<sup>[33,34]</sup>がある。 $\chi$ パラメータは $\chi_{\text{PEO-PBO}}$ を0.4、 $\chi_{\text{PEO-Water}}$ を0.0、 $\chi_{\text{PBO-Water}}$ を1.0とした。計算は1次元の周期境界条件を用い、水分量を変えた際の安定バルクラメラ構造の周期サイズを導出した。計算方法詳細についてはAppendix 2にて説明する。

### 1-2: 結果と解釈 (PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>)

本1-2節において、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>試料の評価結果およびその解釈をまとめる。

図3にAFM測定により得られた薄膜表面の形状像を示す。スピコート後の初期乾燥薄膜については、表面は平滑( $R_{\text{RMS}}=4.0$  [nm])で特徴的な構造は形成されていない。一方、150[min]間水蒸気下に置かれた薄膜については、表面にテラス状の凹凸構造が形成されている。観察されている像中には異なる4層の表面が現れており、最表層が黄色、第二層が橙色、第三層が茶色、第4層が濃茶色で示されている。最上層のテラスの厚みは27.8 [nm]( $\pm 3.3$  [nm])、第二層の厚みは24.8 [nm]( $\pm 4.1$  [nm])と見積もられた。これらのテラスの厚みは、吸水時のラメラシートの厚みに相当するものと想定している。試料は十分な吸水後に表面が平滑なラメラ積層構造を形成するのではなく、場所によって積層数の異なるラメラ積層構造を形成しているものと考えられる。

AFMの形状観察からPEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>ジブロックコポリマー薄膜は、長時間の水蒸気雰囲気下における吸水により表面にテラス状の構造を形成することが確認された。

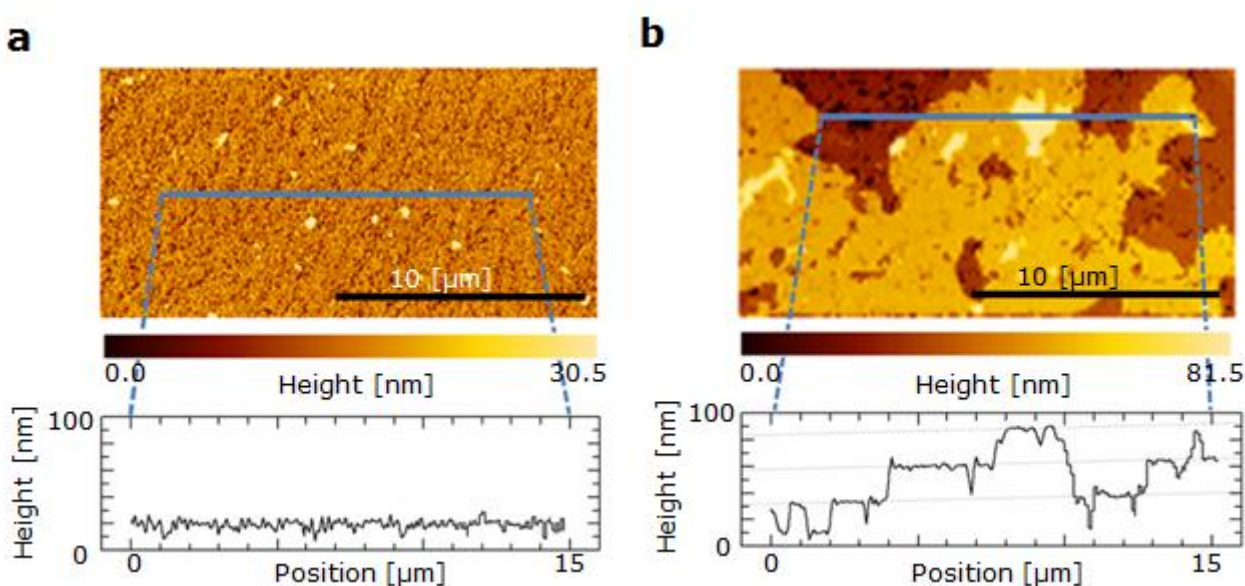


図3. AFM 高低像および断面プロファイル a) 初期乾燥薄膜, b) 水蒸気フロー150 [min]後

図4に Ellipsometry により得られた、水蒸気雰囲気下での膜厚変化を測定した結果を示す。ここで横軸は水蒸気ガスを流入開始してからの時間を示している。縦軸は膜厚の変化率を示している。膜厚の変化率は、スピコート後の乾燥雰囲気下での膜厚を初期膜厚とし、初期膜厚からの膜厚変化量が膜厚に対して占める割合から導出している。試料温度は一定で熱膨張による膜厚変化は無いものと考え、縦軸は吸水過程での薄膜中に含まれる水分量 [vol%] に相当するものである。図に示す線はそれぞれ異なる水蒸気温度条件での結果を示しており、高い温度ほど、体積あたりの水分量の多いガスを流入していることになる。いずれの温度条件においても、水蒸気導入直後では、試料はゆるやかに吸水し、さらに 18[°C] 以上の水蒸気温度では、ある時点で急激に膨潤し、その後再びゆるやかに吸水するという挙動を示している。また吸水量が 2.5[vol%] 未満では、このような急激に膨潤する変化は観察されていない。

この結果から、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜は、水蒸気雰囲気下において、単調に膨潤するのではなく、吸水量が 2.5 [vol%] を超えたあたりにおいて、短時間で急激に膨潤する領域があることが明らかとなった。

なお図4の結果では、特に膜厚の変化量が大きい領域(吸水量が大きい領域)において、周期的な揺らぎが現れているが、これは実験室温度の変動が水蒸気温度を僅かに変動させてしまっていることに由来し本質的なものではないものと考えている。

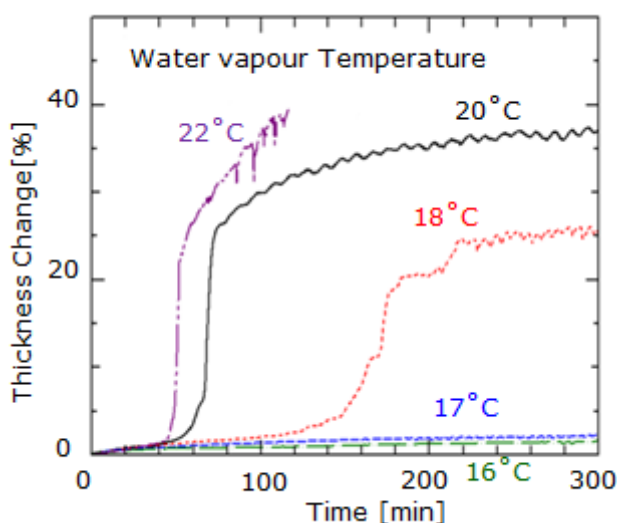


図 4. Ellipsometry 測定結果

図5に GI-SAXS の結果を示す。初期乾燥薄膜では、in-plane 方向および out of plane 方向に回折スポットが現れており、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜は初期構造として、垂直および水平方向に配向した秩序性の低い相分離構造を形成しているものと考えられる。回折スポットのピーク位置  $q^*$  は、in-plane 方向では、0.281 [nm<sup>-1</sup>] であり、その周期長  $d(d=2\pi/q^*)$  は 22.4 [nm] であった。

GI-SAXS の二次元パターンは、初期の吸水においては初期構造から大きく変化していない。しかし、34 [min] 後では、in-plane 方向に観測されていた回折スポットが消失し、新たに out of plane 方向に高次の回折ピークを含む、回折スポットが現れている。この時点で、ラメラグレインが急激に成長し、さらに基板と平行な水平方向に配向しているものと考えている。この大きな構造変化の後には、二次元パターンにおい

て、out of plane 方向の回折スポットは低  $q$  側へシフトし、回折スポットの幅が狭くなる(図 6)。これらは、ラメラが更に吸水し水平方向への配向が進んでいるものと想定される。

回折スポット以外の変化に着目すると、大きな構造変化直後の図 5-c においては、 $q_z$  方向への反射に加えて、傾いた方向にストリーク様の散乱が左右対称に現れている。このストリーク様の散乱は更なる吸水で消失している。このストリーク様の散乱は、ラメラグレインの急激な成長時に、表面の平滑性が一次的に低下し、その表面粗さにより生じた反射と推測している。

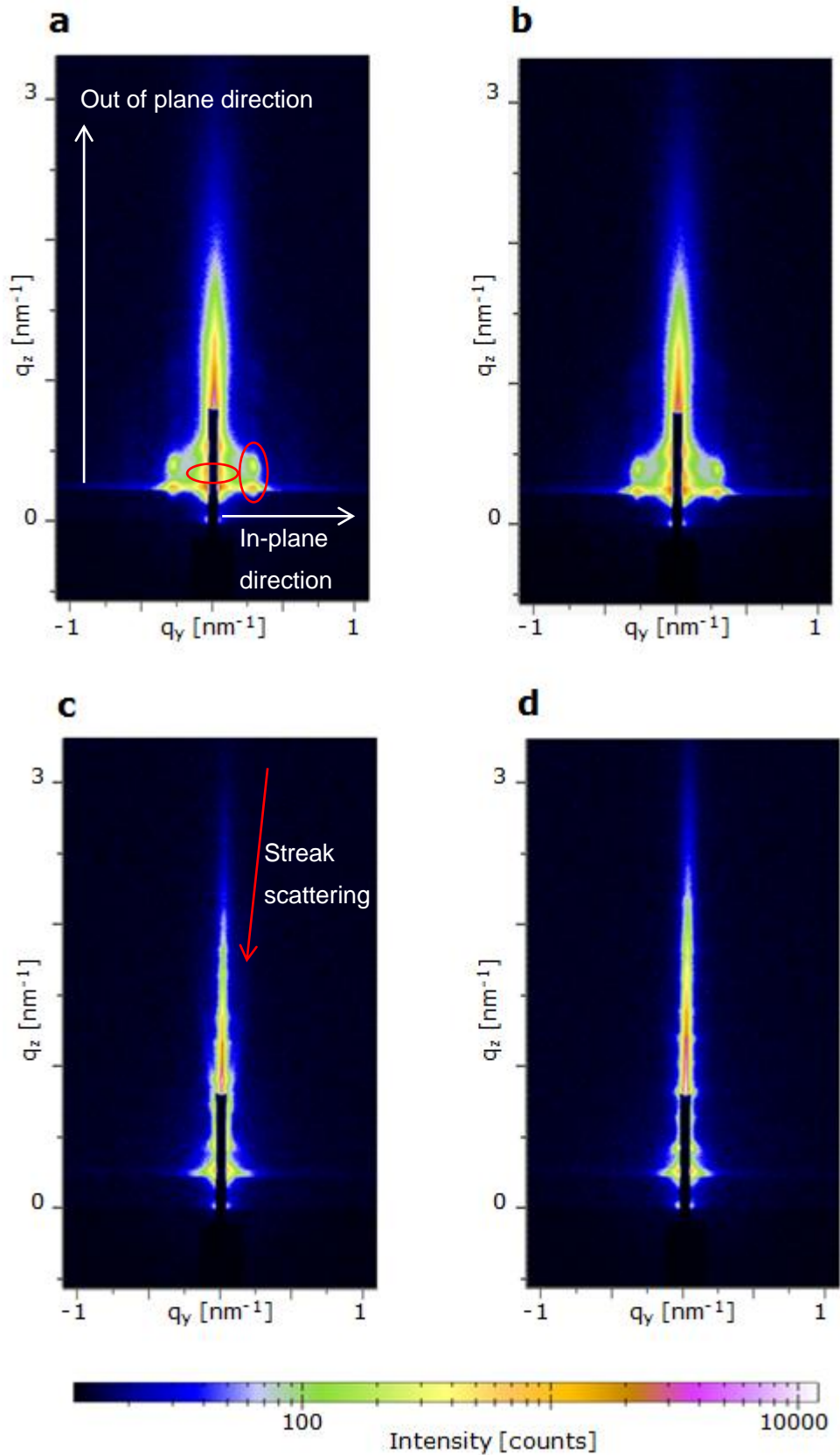


図 5. GI-SAXS 測定結果

a) 初期乾燥薄膜, b) 水蒸気フロー 30 [min]後, c) 34 [min]後, d) 66 [min]後



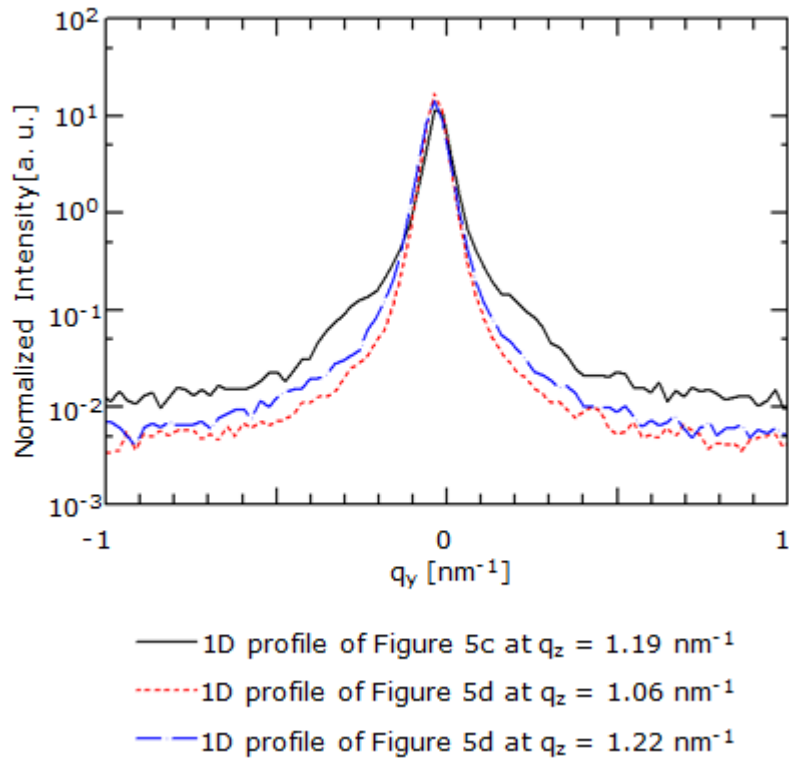


図 6. GI-SAXS 回折スポットの  $q_y$  断面プロファイル

図 7 に Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定の結果を示す。図 7-a は、Ellipsometry により得られた、水蒸気フロー環境での薄膜の膜厚変化、膜厚変化率、および膜厚の不均一性を示している。ここでは、吸水薄膜中の屈折率は均一で膜厚には不均一性があるという仮定を置き、一層の Cauchy モデルに膜厚の不均一性パラメータを加え解析した。<sup>[35]</sup>

本測定においても、試料は急激に膨潤する過程を経た後、ゆるやかに吸水が進む挙動を示している。ここでは膜厚変化に加えて、膜厚の不均一性も評価しているが、膜厚の不均一性は、急激な膨潤時に大きく増大し、その後ゆるやかに減少する結果が得られた。

図 7-b, c, d では吸水過程の GI-SAXS、GI-WAXS パターンを、図 7-e, f では吸水過程の GI-SAXS パターンを示している。ダイレクトビームストッパーの  $q_y$  方向の幅が広いために、out of plane 方向の散乱は確認することができないため、ここでは議論しない。図 7-b の膜厚変化 0 [%]においては、GI-SAXS パターンにおいて in-plane 方向に回折スポットが現れており、垂直方向に配向した弱い相分離構造の存在が示唆されている。一方、GI-WAXS では、in-plane 方向に PEO 結晶の(120)回折ピークが現れており、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜は初期構造として、PEO 相の一部は結晶化しており、その結晶は flat on で存在<sup>[36]</sup>していると考えられる。

吸水過程での変化を見ると、膜厚変化が 2.9% (図 7-c) までは、GI-SAXS、GI-WAXS パターンともに初期構造の結果と大きく変化していない。急激な膜厚変化後である図 7-d では、GI-SAXS パターンに現れていた in-plane 方向の回折スポットが消失し、GI-WAXS に現れていた、PEO 結晶由来の回折ピークが完全に消失している。このことから、急激な膜厚変化前までは PEO の結晶は保持されており、膜厚変化後に PEO の結晶が消失していることが明らかになった。吸水の過程で、ある吸水量を超えると膜中の

PEO 結晶が溶解しているものと推測される。図 7-d の GI-SAXS パターンにおいて in-plane 方向の回折スポットが消失した後は、図 7-e, f においてビームストップ外で散乱パターンは大きく変化していない。

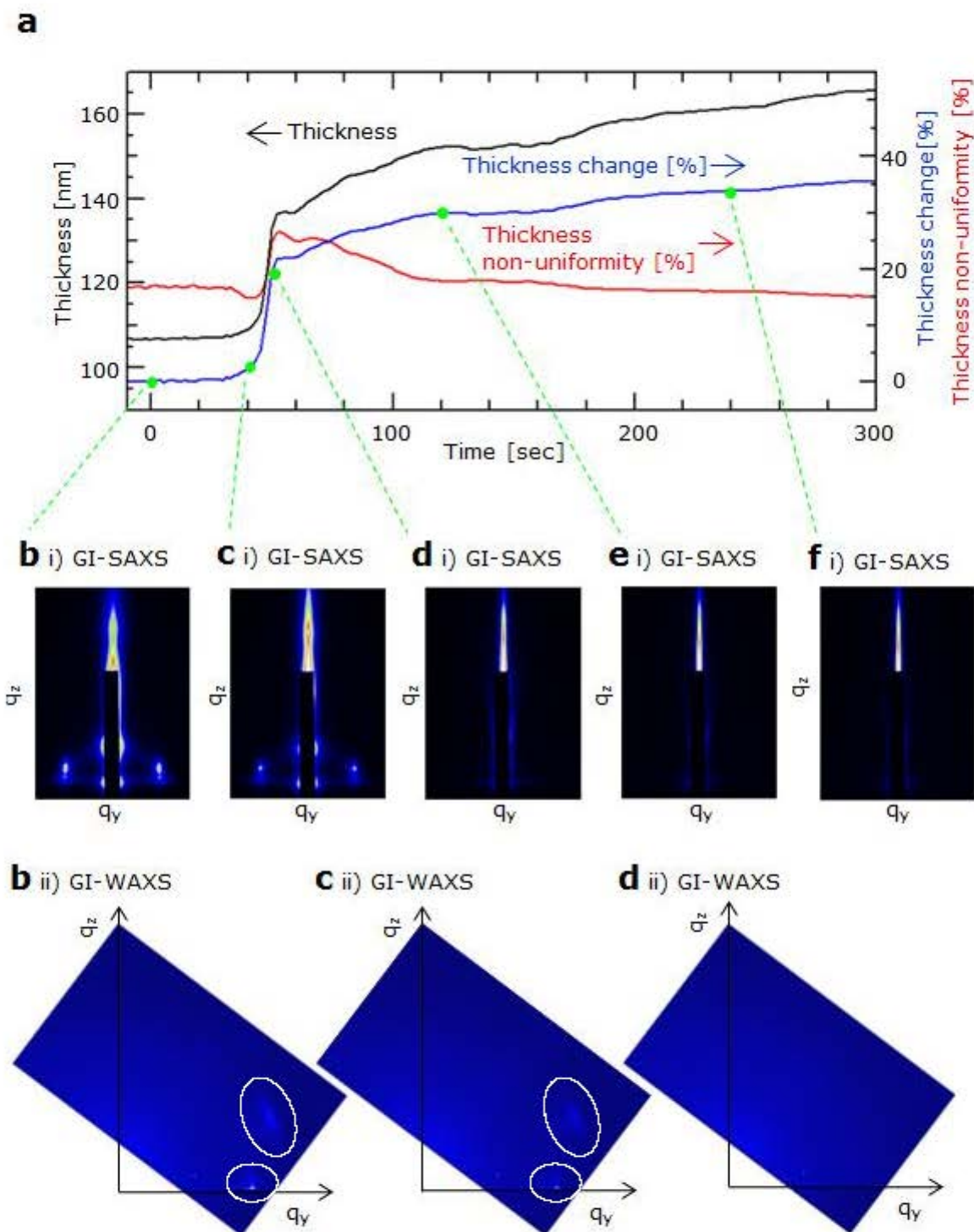


図 7. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定

a) Ellipsometry 測定結果 膜厚・膜厚変化・膜厚府均一性-時間依存性, b) 膜厚変化 0[%]  
 c) 膜厚変化 2.9 [%], d) 膜厚変化 19.6[%], e) 膜厚変化 30.0 [%], f)膜厚変化 33.9[%]



図 8 に D17、INTER にて測定した specular の反射率スペクトルを示す。それぞれ横軸に移行運動量  $q$ 、縦軸に反射率を示している。ここで  $q$  分解能 ( $\Delta q/q$ ) は、D17 の実験データ<sup>[37]</sup>で約 5%、INTER の実験データで約 3%である。

反射率  $10^0$  に初期乾燥薄膜の反射率を示す。初期構造の反射率スペクトルにおいて、D17、INTER の測定結果共に、 $q$  が  $0.34 \text{ [nm}^{-1}]$  ( $d=18.5 \text{ [nm]}$ ) 近傍に弱い回折由来のピークが現れている。このことから、試料はスピコート薄膜形成直後においても、内部に部分的に周期的な相分離構造を持っているものと考えられる。GI-SAXSにおいて out of plane 方向に観測された回折スポットと対応しているものと想定される。

図には、それぞれ水蒸気フローにおける変化過程の測定結果を、反射率  $10^2$  から示している。図 8-a の結果では、反射率  $10^2$  の水蒸気フロー開始直後ではスペクトルは初期構造から殆ど変化していない。一方、次の反射率  $10^3$  では低  $q$  側は殆ど変化していないが、高  $q$  側で回折ピークが現れている。測定上、低  $q$  を与える入射角度で測定した後、高  $q$  を与える入射角度で測定し、反射率スペクトルをつなぎ合わせるという方法を採用している為、低  $q$  側を測定中には大きな構造変化はなく、高  $q$  側を測定中に大きな構造変化が起こったものと解釈している。以降、反射率  $10^4$  からは、 $q$  が  $0.25 \text{ [nm}^{-1}]$  ( $d=25.1 \text{ [nm]}$ ) 近傍に強い 1 次の回折ピークが現れ、さらに高次の回折ピークも多数出現している。このことから、この大きな構造変化において基板に平行に積層したラメラ構造が形成していると考えられる。その後、さらに薄膜が膨潤することで、ラメラの周期長さが広がり、回折ピークは低  $q$  側に徐々にシフトしている。 $10^{14}$  からは全反射臨界  $q$  近傍の領域の散乱が増加し、加えて回折ピークが不明瞭になっている。これは、試料表面に水蒸気が結露をはじめ、表面の水滴による散漫散乱が増加しているものと考えている。ILL の測定条件においては、吸水量として約 40 [vol%]までの薄膜の膨潤過程の評価を行うことができた。

D17 の測定データは薄膜の膨潤過程において大きな構造変化過程が存在することが示唆されているが、残念ながらその大きな構造変化の過程は十分に追跡出来ていない。一方、INTER では測定時間 5[min]での短時間での繰り返し測定を実施している。図 8-b の結果を見ると、水蒸気フロー開始直後のスペクトルは乾燥初期構造から殆ど変化していないことが同様に確認できる。水蒸気フロー開始後、127-142 [min]で得られた 3 つのスペクトルを図 8-b において破線で示している。水蒸気フロー開始後、スペクトル形状は 132[min]まで殆ど変化しないが、132-137 [min]において、 $q$  が約  $0.34 \text{ [nm}^{-1}]$  の領域に存在した初期構造由来の回折ピーク強度が低下し、 $q$  が約  $0.26 \text{ [nm}^{-1}]$  の領域に新たに回折ピークが現れている。以後、新たな回折ピークの強度が増加し、低  $q$  側へのシフトがゆるやかに進む。本結果から、薄膜膨潤過程での大きな構造変化は膨潤過程の他の吸水変化と比較して短い時間内に起こり、この間に初期の弱い周期構造から規則的なラメラ構造へと構造変化をすることが示唆される。

図 9 に D17 で得られた 2 次元データ例(図 8-a の反射率  $10^6$  に対応)を示す。縦軸に  $q_z=p_i+p_r$  を、横軸に  $p_i-p_r$  をとり、強度分布を表している ( $p_i=2\pi/\lambda \cdot \sin \theta_i$ ,  $p_r=2\pi/\lambda \cdot \sin \theta_r$ ,  $\theta_i$  は入射角、 $\theta_r$  は反射角)。ここで 2 次元データの上下は、二つの異なる入射角 (0.6[度]、2.8[度]) で測定した 2 次元データを重ね合わせて表示している。横軸原点における  $q_z$  のプロファイルが specular のデータとなり、こちらが通常の反射率曲線となる。Off-specular のデータは薄膜の水平方向の構造情報を反映しており、表面・界面の粗さや揺らぎ、水平方向の密度コントラストなどの情報を得ることができる。図 10 に INTER で得られた 2 次元データの一部を示す。ここでは横軸に波長  $\lambda$  を、縦軸に反射角  $\theta_r$  を用い示している。入射角は 0.5 [度]を

用いていることから、縦軸が 0.5 [度]の位置における波長  $\lambda$  依存のプロファイルが Specular の反射率情報を与える。水蒸気フロー開始直後は off-specular の散乱が殆どないが、142-147[min]で周期構造由来の回折ピークと共に強い off-specular 散乱が検出されている。なお、図-8b の測定と、図 10 の測定は別実験であるため、大きな構造変化の開始時間は完全に一致していない。

Off-specularを含む2次元データの詳細な解析については、現在継続中であり、本報告では、specularデータの解析結果を中心に考察する。

Specular の反射率データの解析に用いた、解析モデルを図 11 に示す。解析において、シリコン基板、シリコン基板表面の酸化シリコン層、修飾 PSt 層、PEO、PBO、D<sub>2</sub>O の散乱長密度はそれぞれ、 $2.07 \times 10^{-6}$ 、 $3.47 \times 10^{-6}$ 、 $1.41 \times 10^{-6}$ 、 $6.45 \times 10^{-7}$ 、 $2.09 \times 10^{-7}$ 、 $6.33 \times 10^{-6}$  [ $\text{\AA}^{-2}$ ]を用いた。PSt、PEO、PBO の算出において、試料密度はそれぞれ 1.04、1.14、1.01 [ $\text{g/cm}^3$ ]を用いた<sup>[38]</sup>。散乱長密度はそれぞれの層の構成組成、密度を基に NIST オンラインデータベースを用いた。

初期乾燥薄膜から膨潤過程において大きな構造変化が起こる前までの解析には、単層モデルを用いた。大きな構造変化前までは、薄膜内部には、秩序構造領域と無秩序領域が混在しているものと想定される。このため弱い回折ピークを再現するような妥当な積層モデルを構築することは困難である。単層モデルでは PEO、PBO、D<sub>2</sub>O が系中に均一に存在するモデルを仮定し、その膜厚および散乱長密度を可変パラメータとしてフィッティングを行った。図 11-a に D17 の水蒸気フロー開始直後の反射率(図 8-a の反射率  $10^2$  のスペクトル)のフィッティング結果を示す。フィッティングは、弱い回折ピークの影響を受けない  $0.22 \text{ [nm}^{-1}\text{]}$ 以下の低  $q$  領域で行った。なお初期乾燥薄膜の吸水量は 0 [vol%]と仮定した。解析において、初期構造からの膜厚変化量から導出される吸水量と、散乱長密度の値から導出される吸水量が一致するという制限のもと、単層モデルの膜厚、散乱長密度を導出した。

大きな構造変化後(強い回折ピークが現れた後)の解析には、多層モデルを用いた。強い回折ピークが現れた時点で、膜内部には基板に平行に並ぶラメラ構造が存在するものと考えられる。そこで PBO からなる疎水層と PEO を D<sub>2</sub>O の混合状態からなる親水層の繰り返し構造からなる多層モデルを仮定した。ここで、膜中には、基板に平行に並ぶラメラ構造とは異なる状態にある構造も存在し、それらの反射も足しあわされているものと考えられるが、ここではその影響は無視している。本効果により、実際の平均的な散乱長密度プロファイルと比較して、本多層モデルの PBO 相の散乱長密度は低く見積られる。一方で、積層構造の厚みについては、主に強い回折ピークから決定されるため、異なる状態にある構造からの散乱の影響は小さいものと考えられる。また、多層モデルにおいても、膜厚変化の吸水量と散乱長密度から導出される吸水量を一致するという制限のもとに解析を実施した。ここで、一種のみからなる多層モデルを用いた場合、前述の吸水量の一致が困難であった。これは、AFM で確認されているように、試料は吸水秩序構造形成後、テラス様の構造をとり、異なる積層数のラメラから構成されることにより、一種のみでは再現することが困難であるためと考えられる。そこで、本多層モデル解析では、散乱プロファイルを最も良く再現する積層数の構造に加え、膜厚変化と散乱長密度変化から導出される吸水量を一致することが可能な積層数(最も良く再現する積層数よりも一層多いあるいは少ない積層数)の二つの積層数からなる多層モデルの足し合わせとして散乱長密度を導出した。多層モデルを用いたフィッティング結果を図 11-b に、その散乱長密度プロファイルを図 11-c に示す。

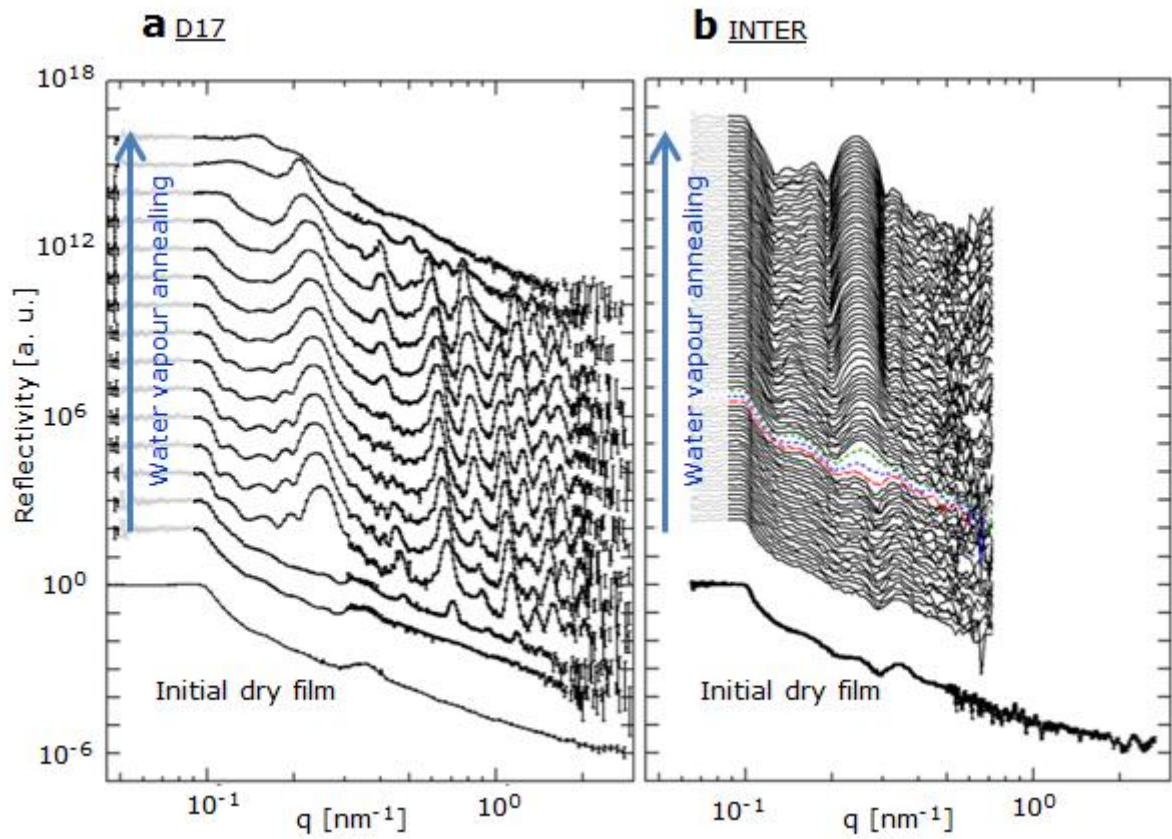


図 8. 水蒸気フロー過程の NR 測定 a) D17 測定結果<sup>[37]</sup>, b) INTER 測定結果

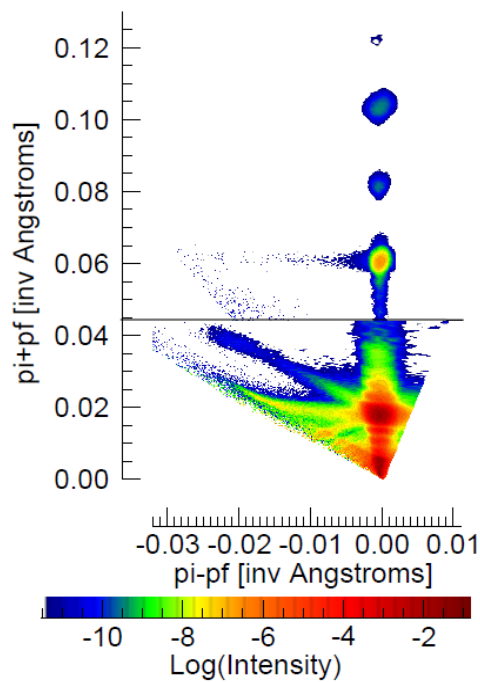


図 9. ILL の Off-specular 測定例(図 8-a の反射率  $10^6$  に対応)

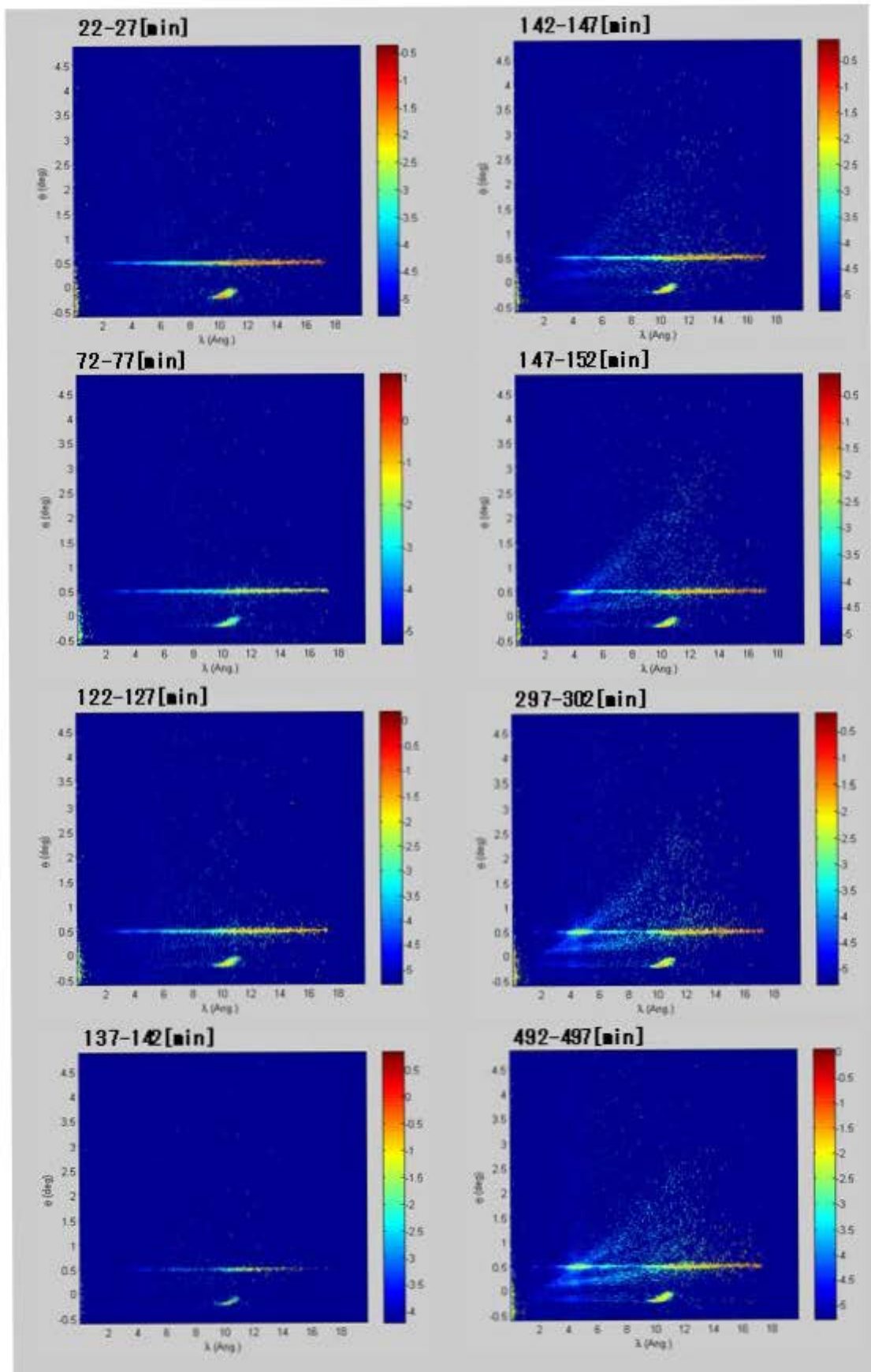


図 10. ISIS の Off-specular 変化過程

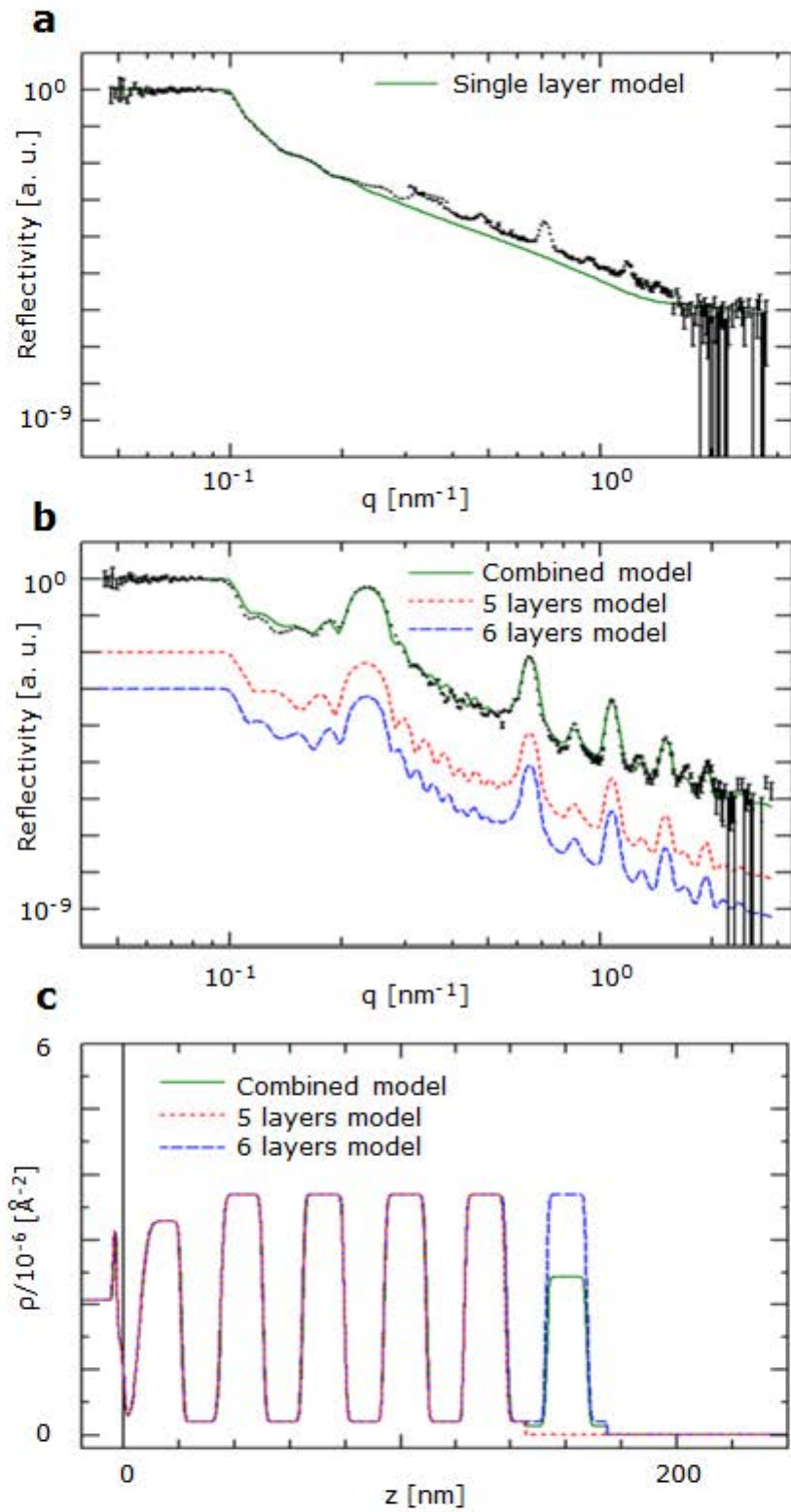


図 11. 反射率解析モデル

a) 単層モデル, b) 多層モデル, c) 多層モデルの散乱長密度プロファイル



図 12 に NR スペクトルの解析により得られた、散乱長密度プロファイルの水蒸気フロー過程での変化を示す。縦軸に散乱長密度を、横軸に薄膜の深さ方向の位置を示している。横軸原点が薄膜試料と修飾 PSt の界面位置を表している。D17 と INTER の初期構造薄膜の膜厚は 119.2 [nm]、77.8 [nm] という結果が得られた。この膜厚差は、スピンコーターの違いなど薄膜作成条件差に由来するものである。

大きな構造変化前の領域では、解析に単層モデルを用いており、膜厚の変化と吸水による散乱長密度の増加が確認できる。大きな構造変化後の領域では、解析に多層モデルを用いており、薄膜中で散乱長密度の低い領域が PBO 層、高い領域が水に膨潤した PEO 層を表している。PSt 界面から、極性の低い PBO 層、吸水 PEO 層の繰り返し構造を形成している。多層モデル最表層には、表面張力の低い PBO 層を仮定している。最表面の PEO 層の散乱長密度が低いように示されているが、これは表面の吸水量が低いことを示しているわけではなく、異なる積層数からなるモデルの足し合わせによるものである。多層モデルでは、吸水による膜厚の増加と、PEO 層の膜厚の増大、散乱長密度の増加が確認できる。

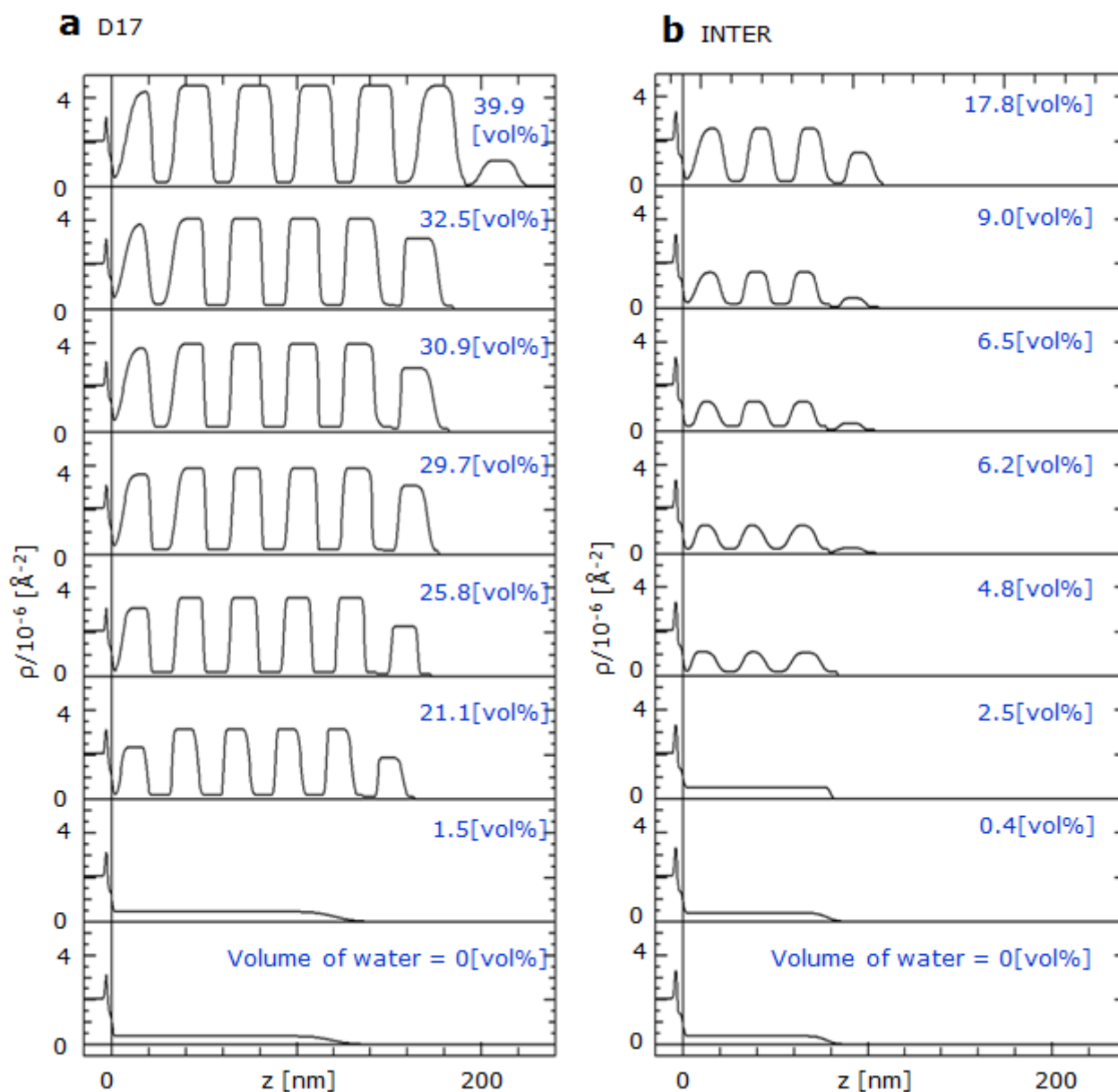


図 12. 散乱長密度プロファイルの水蒸気フロー過程での変化

図 13にINTERのNRスペクトルの解析結果より導出した、吸水量、PEO-PBO層(Bilayer層)の膜厚、PBO層の膜厚、規格化した回折ピーク強度の時間変化を示す。膜は吸水量が2.5 [vol%]に到達すると急激に膨潤し、同時にPEO-PBO層厚、PBO層厚も急激に増大する。PBO層厚は急激な増大後、吸水に伴ないゆるやかに減少している。回折強度も、急激な膨潤と同時に急激に増大しており、急激な膨潤時に、薄膜内部に秩序構造が急激に形成されると考えられる。

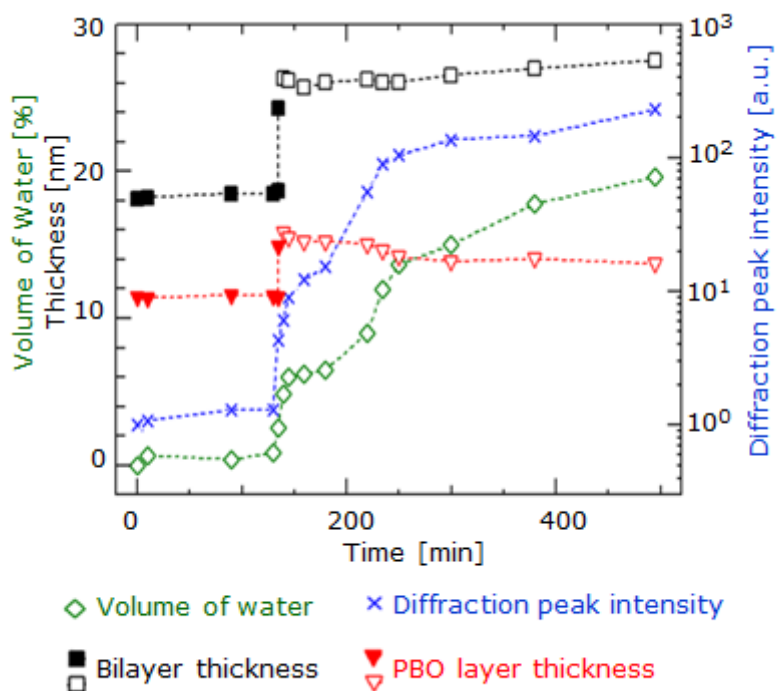


図 13. 薄膜の吸水過程と構造変化(INTER の NR 結果より)

NR 結果から、構造形成過程を詳細に理解するために、図 14に PEO-PBO 層および PBO 層の膜厚を吸水量に対して示す。大きな構造変化前の PEO-PBO 層の膜厚は回折ピークより導出し、PBO 層は体積分率を用いて PEO-PBO 層膜厚から算出している。大きな構造変化後は、多層モデルにより導出された PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚を用いている。それぞれ回折ピークより導出したものを塗りつぶしの点で、多層モデルにより導出したものを白抜きの点で示している。また図には、D17 および INTER の結果をあわせて表示している。

D17 と INTER では、初期の薄膜試料の膜厚が異なり、さらに水蒸気フロー導入条件も異なるにもかかわらず、結果は良く一致し連続的につながっていることが確認できる。

初期の PEO-PBO 層膜厚は 18.2 [nm]であり、GI-SAXS の in-plane 方向で見積もられた 22.4 [nm]と比較してかなり小さい値を示している。これは、スピコート過程において、薄膜は水平方向に引き伸ばされて形成されたことに由来しているものと推測している。大きな構造変化前では、吸水に対して、PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚共に大きな変化はない。吸水量が 2.5 [vol%]に到達すると、PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚共に急激に増大する。その後、PEO-PBO 層膜厚は吸水に伴ないゆるやかに増大するのに対し、PBO 層膜厚は緩やかに減少する。

PBO 層の膜厚減少は、PEO 層の吸水による水平方向の膨張に由来するものと考えている。PEO 層が吸水膨潤することで PEO 層の厚みが増加し、PEO-PBO 層全体の膜厚が増加する。この際、PEO 層は垂直方向だけでなく、水平方向(基板に平行な方向)にも体積を増大させる。吸水により PEO 層が垂直方向だけでなく、水平方向にも膨張した場合、共有結合で結ばれている PBO 層も PEO 層と同様に水平方向に膨張する必要がある。一方、PBO 層は吸水しないため体積は一定である必要があり、PBO 層が水平方向に膨張すると、PBO の垂直方向の厚みは収縮しなければならない。

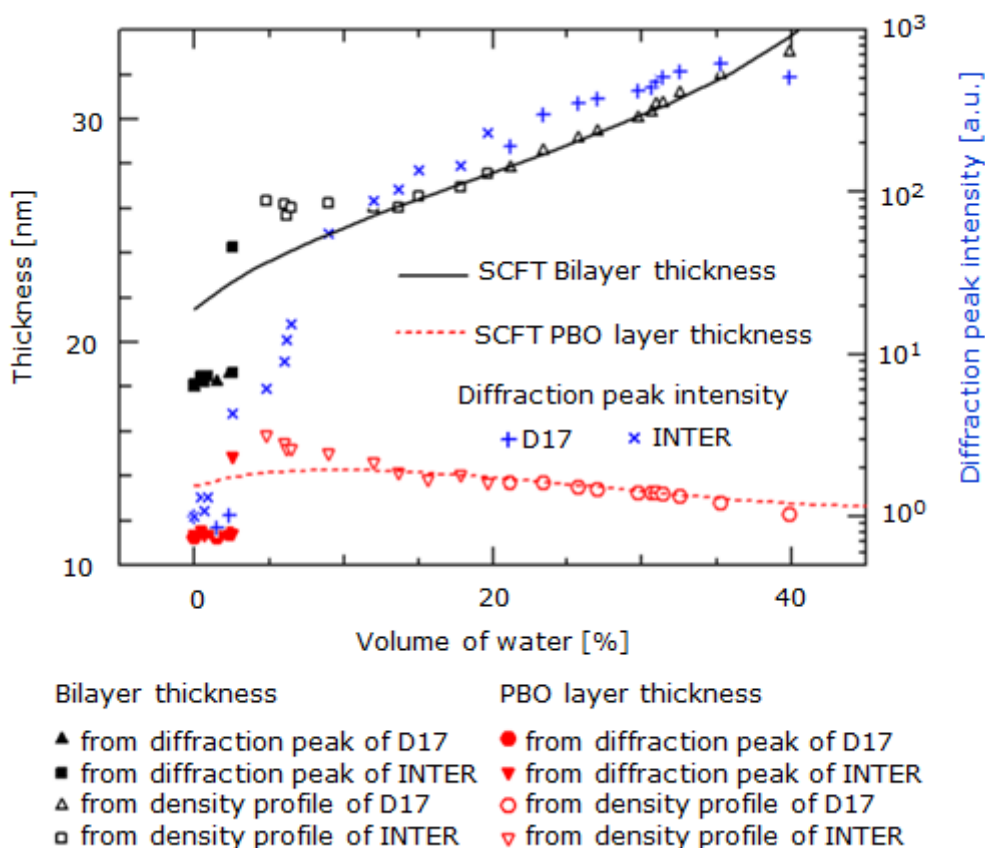


図 14. 吸水過程での構造変化(D17 および INTER の NR 結果より)

PEO 層の水平方向の膨潤による PBO 相膜厚減少の考えのもと、PEO 層の膨潤率を導出した結果を図 15 に示す。PEO の垂直方向の膨潤率は、PEO 層の膜厚の変化で導出した。ここで膜厚の基準値として吸水量 15 [vol%]の膜厚を用いている。

$$PEO \text{ swelling ratio}_{vertical \text{ direction}} = PEO \text{ thickness} / PEO \text{ thickness}@15 \text{ [vol\%]}$$

PBO 層の膜厚変化は、前述の通り、PEO 層の横方向の体積変化に影響を受ける。その他に影響を受けるものとして、PEO 層と PBO 層の実質的な相互作用の変化が挙げられる。PEO 層が吸水すると、疎水性の PBO 層との化学的な反発は大きくなる。一般に、ブロックコポリマーにおいて化学的反発が大きくなると、共有結合点以外の両ポリマーの接触を少なくするために、ポリマー鎖がランダムコイルから伸びきり鎖に近くなり、層厚は大きくなる傾向にある。今回、得られている吸水に伴ない PBO 層膜厚の減少とは、



逆の挙動であることから、ここで吸水による PEO 層と PBO 層の相互作用の変化による、PBO 層の膜厚変化は無視することとした。また PBO 層は吸水しないこと、PBO 層の密度は変化しないことを仮定すると、PBO 相の膜厚変化から、PEO 層の水平方向の膨潤率を次のように導出できる。

$$PEO \text{ swelling ratio}_{parallel \text{ direction}} = 1/\sqrt{PBO \text{ thickness}/PBO \text{ thickness}@15 [vol\%]}$$

PBO 薄膜が本実験の水蒸気フロー環境で吸水しないことは Ellipsometry を用いた膜厚測定により確認している。

図 15 から、吸水量が 15 [vol%]以上の領域では、PEO 層の垂直および水平方向の膨潤率は線形に変化していることが確認できる。膨潤の傾きは、水平で 0.0024、垂直で 0.026 と見積もられ、PEO 層は吸水過程において、おおまかに水平方向に比べて垂直方向に約 10 倍膨潤するものと解釈できる。

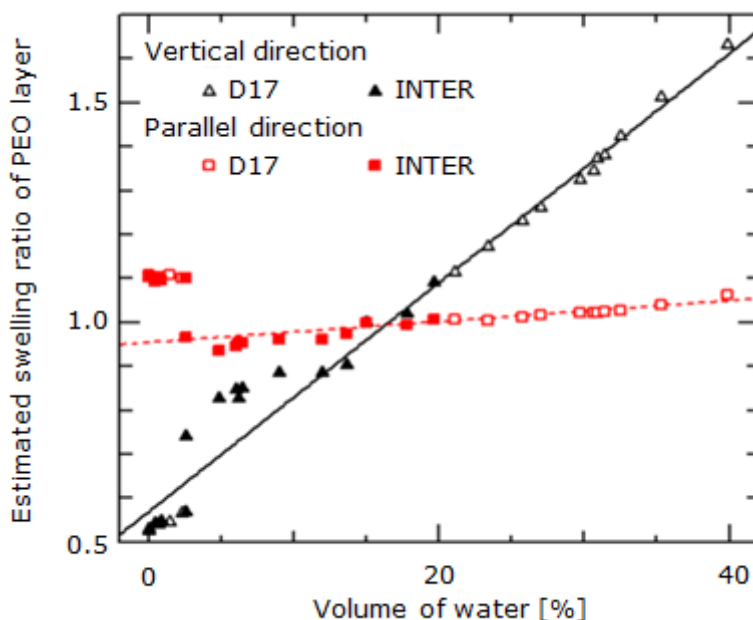


図 15. 吸水過程での PEO 層の膨潤率

図 14 には、吸水量に対する回折強度の変化もあわせて示している。回折強度は、2.5~5 [vol%]の吸水量において急激に増大し、10 [vol%]まで増大が継続する。これは、この吸水量の領域で、薄膜内部に急激にラメラ秩序構造が形成し、さらに基板に水平な方向に配向することを示唆しているものと解釈している。10 [vol%]以上の吸水領域では、吸水に伴ないゆるやかに回折強度が増大しているが、これは吸水により PEO 層の散乱長密度が増大し、散乱コントラストが増加することに由来するものと考えられる。

図 14 では、実験結果とあわせて、OCTA の SUSHI を用いた平均場理論によるシミュレーション結果も示している。黒線が PEO-PBO 層の膜厚を、赤色の破線が PBO 層の膜厚のシミュレーション結果を示している。ここでは、薄膜ではなく、各吸水量におけるバルクラメラ構造の計算結果より算出している。

吸水量が大きな領域では、実験結果とシミュレーション結果は、PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚ともに

良い一致を示している。これは、今回の実験条件の時間スケールにおいて、吸水過程の水の拡散に対して相分離構造の平衡状態への到達が十分早いこと、試料膜厚において基板界面および表面の影響が大きく無いことを示唆している。

一方、吸水量が 2.5 [vol%] の領域では、PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚ともに、実験値はシミュレーションよりもかなり低い値を示している。前述のスピコートによる水平方向の構造の引き伸ばされの影響に加え、GI-WAXS で確認されている PEO 相の微結晶による構造のピン止めが起り、吸水量に対して、バルク平衡状態よりも膜厚が小さい値を維持しているものと推測している。

急激な膨潤過程直後では、PEO-PBO 層膜厚、PBO 層膜厚ともに、実験値はシミュレーションよりも僅かに高い値を示している。急激な膨潤過程においては、試料内部で急激に秩序構造が形成し膨張しているものと推測される。このような急激な膨張過程において、薄膜中には各秩序構造グレイン同士の押し合いによる内部応力が生じると考えられる。この内部応力により、水平方向のラメラが押しつぶされた結果として、PEO-PBO 層の膜厚および PBO 層の膜厚が増大しているものと解釈している。この応力は更なる吸水の過程でゆるやかに緩和していく。

以上、1-2 節において PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の吸水過程での構造変化のその場観察 (AFM, Ellipsometry, GI-SAXS, Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS, NR) の結果および解釈を報告した。次節 (1-3) において、得られた結果から想定される、吸水過程における秩序構造形成モデルを説明する。

### 1-3: 秩序構造形成モデル (PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>)

全ての結果から、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の吸水過程での構造形成モデルを図 16 にまとめる。

図 16-a に薄膜の初期構造モデルを示している。初期構造として、薄膜は垂直方向および水平方向に配向した弱い相分離構造を形成している。また PEO 相の一部は、結晶を形成している。

図 16-b に吸水量 2.5 [vol%] までの構造モデルを示している。この領域では、薄膜の相分離構造は初期構造と殆ど変化しない。また PEO 相の結晶も溶解せずに維持している。

図 16-c に急激な膨潤変化後の構造モデルを示している。吸水量が 2.5 [vol%] に到達すると膜は急激に膨潤する。急激な膨潤で初期構造として存在していた垂直方向および水平方向の弱い相分離構造は消滅し、新たに周期構造の大きなラメラグレインが形成される。この間に PEO 相の結晶も溶解する。形成されたラメラは、吸水量 10 [vol%] まで水平な方向に配向が進む。

図 16-d に吸水量 10 [vol%] 以上の構造モデルを示している。10 [vol%] 以上の吸水量の領域では吸水により PEO-PBO 層の膜厚が増大するとともに、PBO 層の膜厚が減少する。

吸水過程において、急激な膨潤・構造変化が何故起こるかについては、まだ解明できていない。これらを明らかにするには、同一条件で異なる温度条件などの時間変化を評価などが必要なものと考えている。現時点では、現在得られている結果から、初期構造として存在する PEO の結晶が、一定の吸水量まで構造をピン止めし、ある吸水量で溶解することが引き金となり、急激な膨潤が起こるものと推測している。

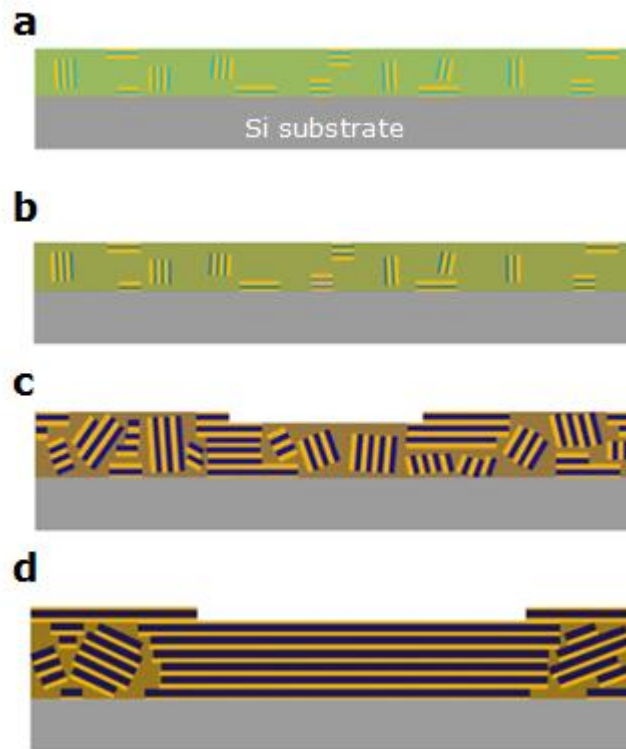


図 16. PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の吸水過程での構造形成モデル  
 a) 初期乾燥薄膜構造, b) 吸水量 2.5[vol%]までの構造  
 c) 急激な膨潤過程直後の構造, d) 吸水量 10[vol%]以上の構造

#### 1-4: 分子量・体積分率の影響

1-2 節および 1-3 節において、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の吸水過程での構造形成について述べた。本節では、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜(低分子量)および PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜(低 PEO 体積分率)の Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS および NR 測定結果を報告する。

図 17 に PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜の NR 測定結果を示す。図 17-a に広い  $q$  領域を測定した結果を、図 17-b に早い時間変化に着目して測定した結果を示す。ともに反射率  $10^0$  に初期の乾燥薄膜の結果を、反射率  $10^1$  から水蒸気フロー過程での反射率スペクトルの変化を示している。

初期の乾燥薄膜の結果において、弱い回折ピークが現れており、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜においても、初期構造として、水平方向の弱い相分離構造が存在することが分かる。

水蒸気フロー過程においては、吸水直後より、初期の弱い回折ピークのピーク強度が増大し、低  $q$  方向へシフトする。回折ピーク強度が増加していきながら、高次のピークも出現し成長していく。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜では、初期の相分離構造とは別途、新たな回折ピークが出現したのに対し、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜では、初期の弱い相分離構造が徐々に変化しながらラメラ積層構造へと成長するものと考えられる。

回折ピークの幅については、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜は PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜と比較して、低分子量であることから、積層する PEO-PBO 層の膜厚が小さく、結果としてより多くのラメラシートが積層することで、回折ピークがよりシャープに現れているものと解釈できる。

図 18 に Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定の結果を示す。図 18-a は、Ellipsometry により得られた、水蒸気フロー環境での薄膜の膜厚変化、膜厚変化率、および膜厚の不均一性を示している。PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜においても、試料は短い時間で膨潤する過程を経た後、ゆるやかに吸水が進む挙動を示している。ここでは膜厚変化に加えて、膜厚の不均一性も評価しているが、膜厚の不均一性は、吸水に伴ない大きな変化は無く緩やかに減少する傾向を示した。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜では急激な膨潤時に膜厚の不均一性が上昇する結果となっていたが、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜では、短時間での膨潤においても膜面を大きく粗すことなく構造変化している可能性を示唆している。

図 18-b-i)は吸水過程の GI-SAXS パターンを、図 18-b, d および e-ii)は吸水過程の GI-WAXS パターンを示している。ダイレクトビームストッパーの  $q_y$  方向の幅が広いために、out of plane 方向の散乱は確認することができないため、ここでは議論しない。図 18-b の膜厚変化 0 [%]においては、GI-SAXS パターンにおいて in-plane 方向に非常に弱い回折スポットが現れており、垂直方向に配向した弱い相分離構造がわずかながら存在するものと考えられる。一方、GI-WAXS では、in-plane 方向に PEO 結晶の(120)回折ピークが現れており、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜は初期構造として、PEO 相の一部は結晶化しており、その結晶は flat on で存在していると考えられる。

吸水過程での変化を見ると、吸水開始直後、膜厚変化が 0.02%(図 18-c)において、GI-SAXS パターンにおける in-plane 方向の回折スポットは消失している。一方、GI-WAXS パターンでは PEO の結晶性は溶解せずに存在していることが確認できる。このことから、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜は PEO 結晶相が存在しているも、吸水直後より相分離構造が変化しているものと解釈できる。分子量が小さく PEO の分子量が低いことから、PEO 結晶のサイズが小さく、薄膜相分離構造をピン止めできていないのではないかと推測している。

吸水が短時間で進む領域である、膜厚変化が 7.7%(図 18-e)において、GI-SAXS パターンはダイレクトビームストッパー外では変化していないように見える。GI-WAXS では PEO の結晶由来の回折ピークが完全に消滅している。吸水の過程で、ある吸水量を超えると膜中の PEO 結晶が溶解しているものと推測される。さらにゆるやかな吸水が進む過程においても、GI-WAXS に回折ピークは現れていない。

膜厚変化が約 20[%]に到達した図 18-g の GI-SAXS パターンには、in-plane 方向の新たな回折ピークの出現が確認できる。直前の図 18-f ではこの回折ピークは現れていない。この回折ピークは、更に吸水が進み、膜厚変化が 24.4[%]の時点(図 18-i)においても存在している。

NR 結果からは、吸水過程の構造変化において、基板に平行な積層ラメラ構造の形成が示唆されるが、GI-SAXS の結果からは、ある吸水量を超えると、基板に垂直な規則構造の形成を示唆される結果が得られた。NR のそれぞれのスペクトルの膜厚変化状態(吸水量)を見積もれていないため、現時点ではこれ以上の議論は難しい。可能性として、GI-SAXS において、ある吸水量状態で膜全体が別の安定状態へ構造変化した可能性や、積層表面において、大きな層を形成できなかった表面のラメラシートが、表面にお

いてより安定な秩序構造を形成した可能性などが考えられる。

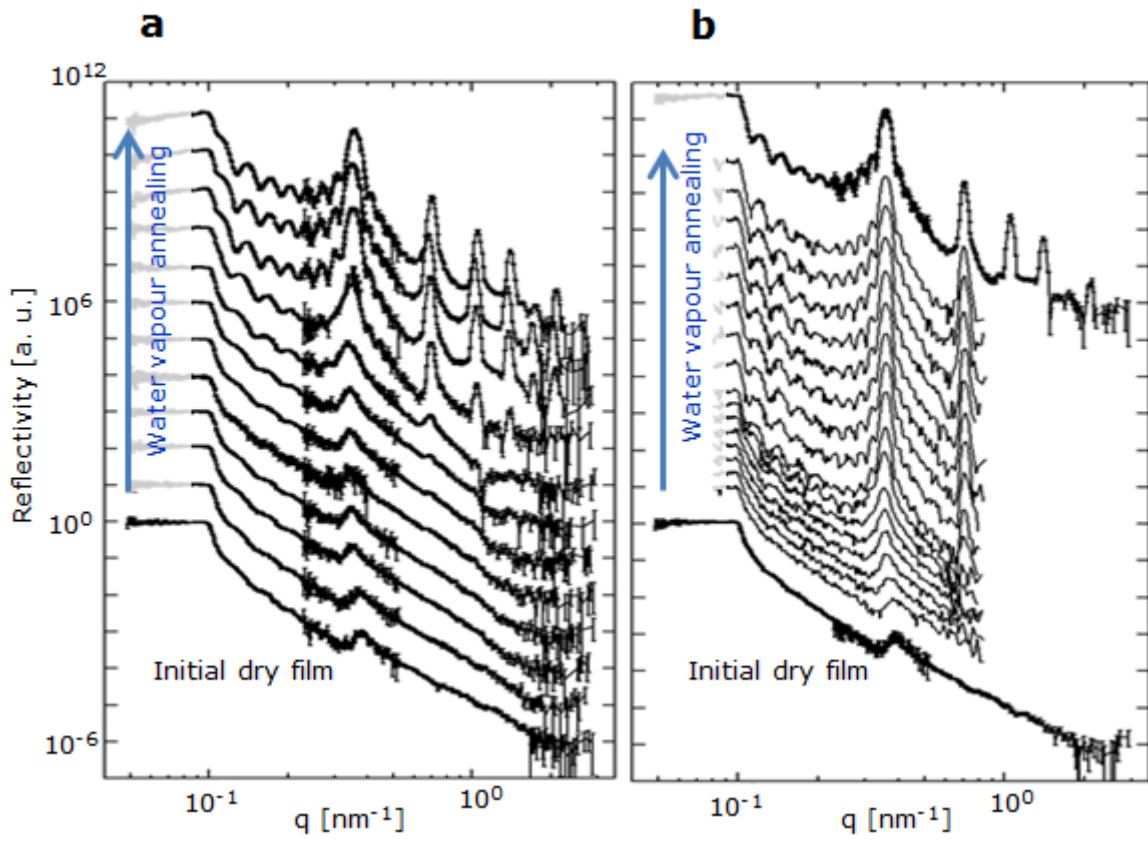


図 17. NR 測定結果 a) 測定条件 1, b) 測定条件 2

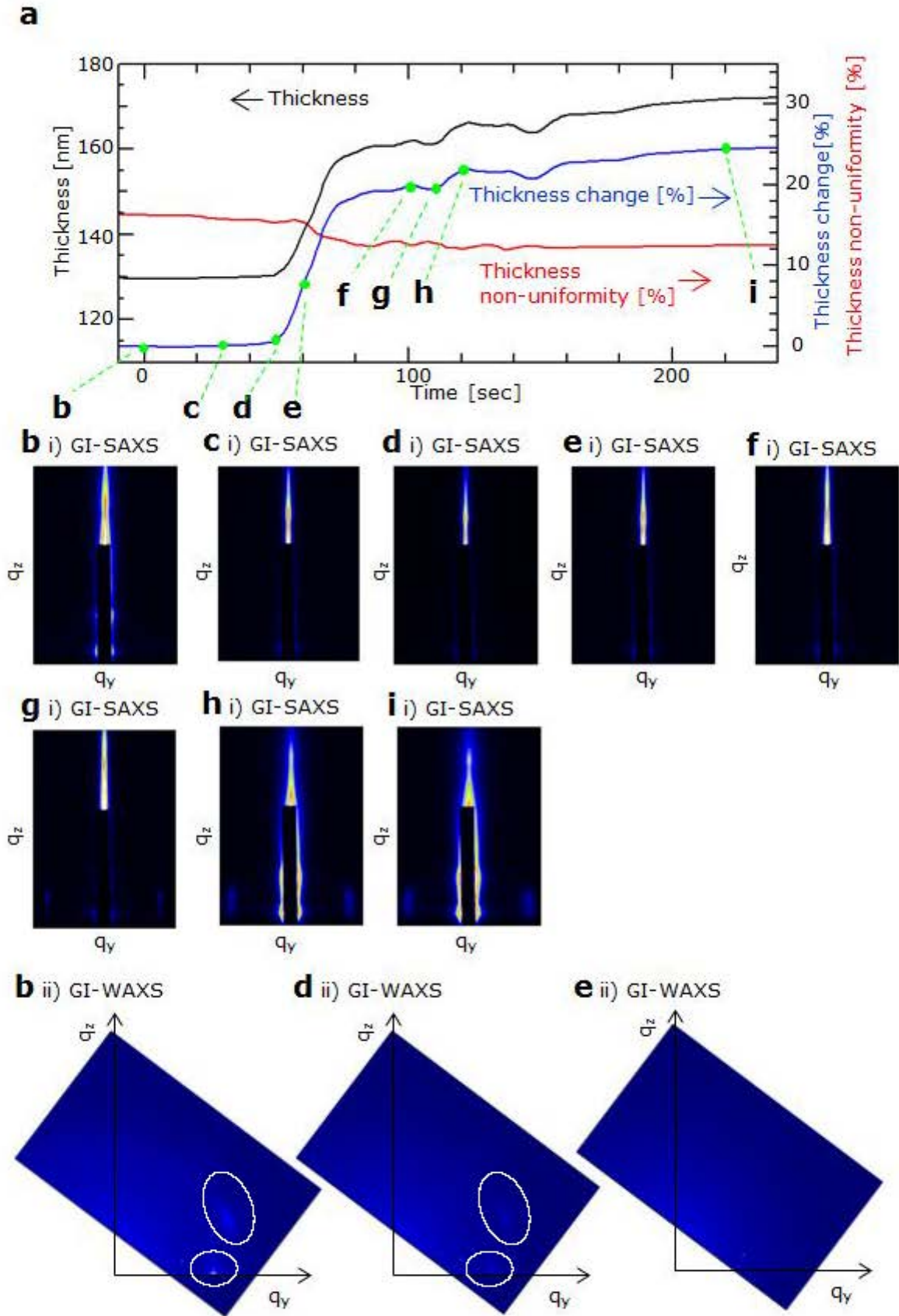


图 18. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定 a) Ellipsometry 測定結果, 膜厚変化: b) 0 [%]  
 c) 0.02 [%], d) 0.9 [%], e) 7.7 [%], f) 19.9 [%], g) 19.7[%], h) 21.7%, i) 24.4 [%]



図 19 に PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜の NR 測定結果を示す。反射率 10<sup>0</sup> に初期の乾燥薄膜の結果を、反射率 10<sup>1</sup> 近傍から水蒸気フロー過程での反射率スペクトルの変化を示している。ここでは吸水開始直後から、測定最後までの間から、スペクトルを抽出して図示している。

初期の乾燥薄膜の結果において、特徴的な回折ピークは現れていない。このことから、PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜は、初期構造として、少なくとも水平方向には相分離構造を含んでいないものと解釈できる。

水蒸気フロー過程においては、反射率プロファイルにおいて、 $q$  が 0.2 [nm<sup>-1</sup>] 近傍に非常にブロードな散乱ピークが増大していく様子が見て取れる。また膜厚に由来するフリンジピークも増大していくが、これは D<sub>2</sub>O を吸水することによる、水蒸気相に対する薄膜の散乱密度コントラストの増大によるものと考えられる。

図 20 に Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定の結果を示す。図 20-a は、Ellipsometry により得られた、水蒸気フロー環境での薄膜の膜厚変化、膜厚変化率、および膜厚の不均一性を示している。

PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜においても、試料は短い時間で膨潤する過程を経た後、ゆるやかに吸水が進む挙動を示している。ここでは膜厚変化に加えて、膜厚の不均一性も評価しているが、膜厚の不均一性は、吸水に伴ない大きな変化は無く緩やかに減少する傾向を示した PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜では、短時間での膨潤においても膜面を大きく粗すことなく構造変化している可能性を示唆している。

図 20-b~h-i) は吸水過程の GI-SAXS パターンを、図 20-b~d-ii) は吸水過程の GI-WAXS パターンを示している。ダイレクトビームストップの  $q_y$  方向の幅が広いために、out of plane 方向の散乱は確認することができないため、ここでは議論しない。図 18-b の膜厚変化 0 [%] においては、GI-SAXS パターンにおいて in-plane 方向に特徴的な散乱は現れていない。このことから初期構造には、垂直方向に配向した相分離構造は存在していないものと考えられる。一方、GI-WAXS では、in-plane 方向に PEO 結晶の (120) 回折ピークが現れており、PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜は初期構造として、PEO 相の一部は結晶化しており、その結晶は flat on で存在していると考えられる。

吸水過程での変化を見ると、吸水開始直後、膜厚変化が 1.6% (図 20-c) において、GI-SAXS パターンにおける in-plane 方向に弱い回折スポットが現れ始める。一方、GI-WAXS パターンでは PEO の結晶性は溶解せずに存在していることが確認できる。このことから、PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜は PEO 結晶相が存在しているにもかかわらず、吸水直後より相分離構造が変化しているものと解釈できる。分子量が小さく PEO の分子量が低いことから、PEO 結晶のサイズが小さく、薄膜相分離構造をピン止めできていないのではないかと推測している。

吸水が短時間で進む領域である、膜厚変化が 5.9% (図 20-d) において、GI-SAXS パターンにおける in-plane 方向の回折スポットが強くなり、かつリング状の散乱形状に近づいている。GI-WAXS では PEO の結晶由来の回折ピークが完全に消滅している。吸水の過程で、ある吸水量を超えると膜中の PEO 結晶が溶解しているものと推測される。さらにゆるやかな吸水が進む過程においても、GI-WAXS に回折ピークは現れていない。

膜厚変化が約 17% に到達した図 20-g の GI-SAXS パターンには、out of plane 方向のビームストップからの染み出しが、二つに分かれ変化していることが確認できる。

薄膜の構造形成過程を議論するためには、より詳細な構造解析が必要となるが、NR および GI-SAXS の結果から、吸水過程において、垂直配向したシリンダー様の相分離構造が成長しているのではないかと推測している。PEO 相の体積分率が低いことから、水蒸気フロー条件においては、積層ラメラ構造の形成に至らなかったものと考えている。

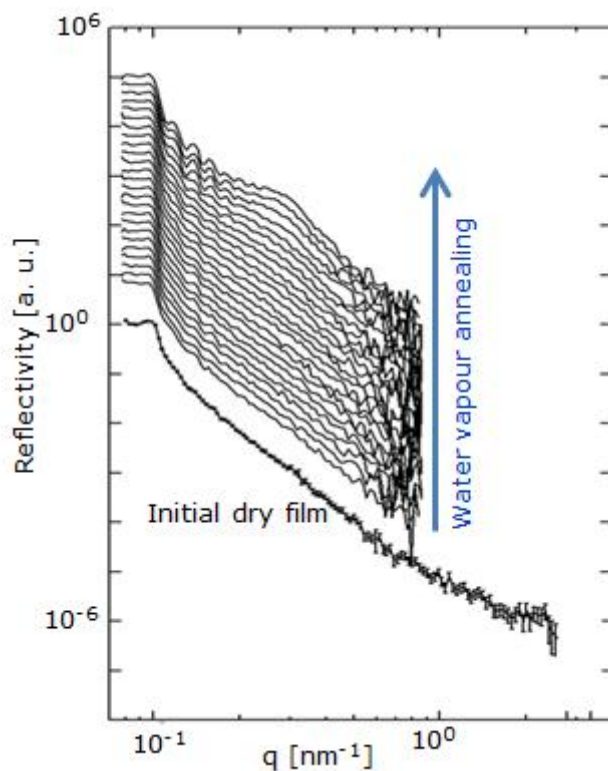


図 19. NR 測定結果



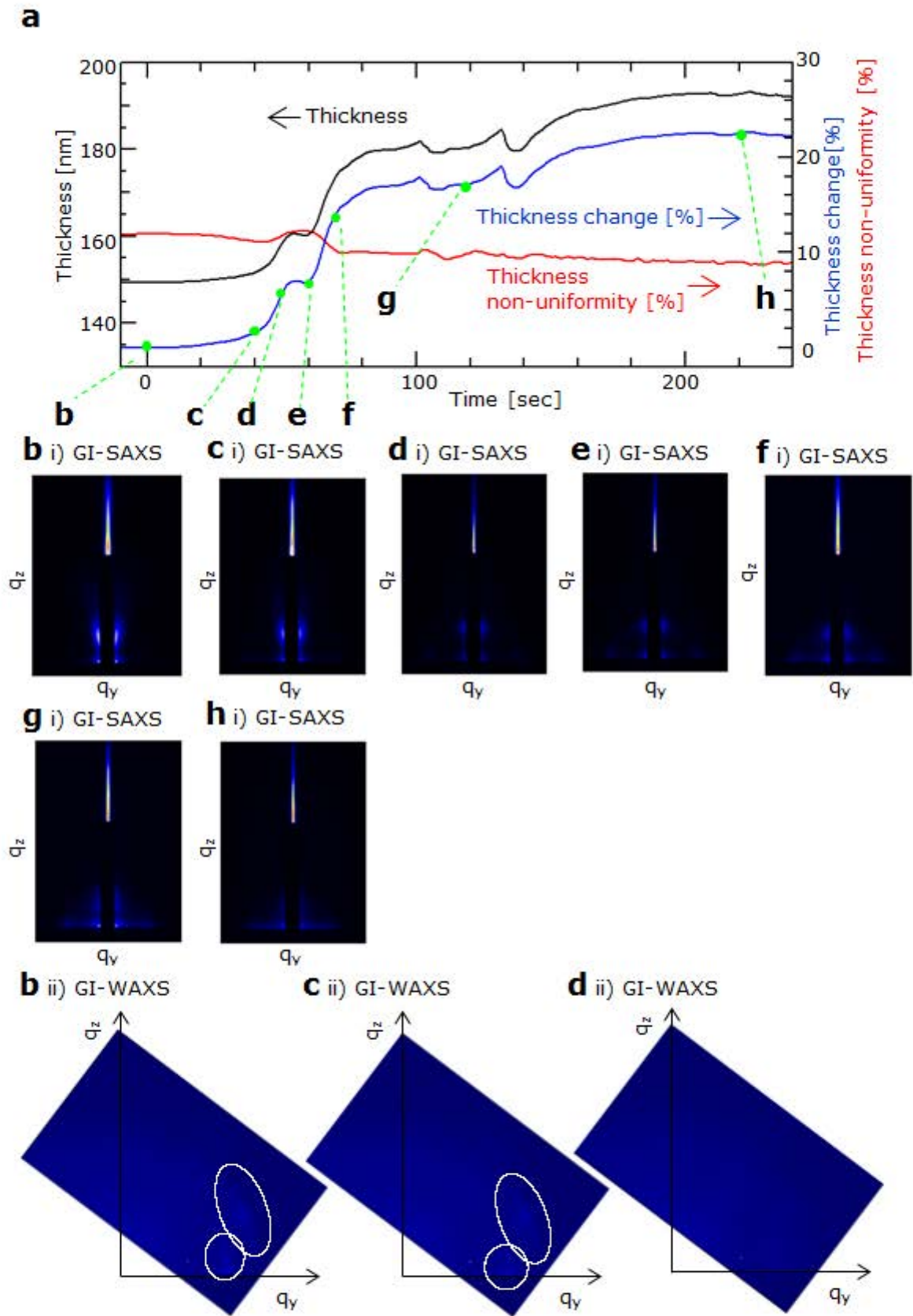


图 20. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定 a) Ellipsometry 測定結果  
 膜厚変化: b) 0 [%], c) 1.6 [%], d) 5.9 [%], e) 7.4 [%], f) 14.2 [%], g) 17.2[%], h) 22.5%

以上、分子量および体積分率の影響をまとめる。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜と PEO 成分の体積分率は同等で、分子量の低い PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜は、初期構造として水平方向に配向した弱い相分離構造を形成する。吸水直後より、相分離構造は成長し PEO-PBO 相膜厚は増大する。PEO 相は初期構造として一部結晶化しているが、PEO 結晶が存在していても相分離構造は進む。吸水量 20[%]程度の領域で、垂直方向に規則性を持つ相分離構造を形成している可能性がある。

PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜と比較して、PEO ブロック長が短いために、PEO 結晶による相分離構造のピン止めが起こらないものと推測している。

PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜と比較して、分子量が低く、PEO 成分の体積分率が低い PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> ジブロックコポリマー薄膜は、初期構造として、相分離構造を持たないことが明らかとなった。分子量が低いために PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> と比較して相分離しにくいものと考えられる。初期構造として、PEO 結晶が存在しているものの、吸水直後より垂直方向に規則性を持つ相分離構造の形成が進む。

PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> ジブロックコポリマー薄膜と同様に、PEO ブロック長が短いために、PEO 結晶による相分離構造のピン止めが起こらないものと推測している。また、垂直方向に規則性を持つ相分離構造としては、その PEO の体積分率から、垂直配向したシリンダー相に由来するものと推測している。

## 2章 膨潤からの乾燥過程における構造変化

第1章において、各種手法を用いて PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の吸水過程の秩序構造形成詳細を明らかにした。ベシクル形成過程のモデルとして吸水過程の秩序構造形成を評価したが、本系のように一旦基板に水平に積層に形成されたラメラ構造が、その乾燥過程でどのように構造を変化するかということは興味を持たれる。ブロックコポリマー薄膜の相分離構造制御として溶媒アニールなど様々な系が検討されている中<sup>[39,40]</sup>で、選択溶媒に膨潤し秩序構造を形成した状態からの乾燥における相分離構造変化を追跡することは、ブロックコポリマー薄膜の秩序構造制御という観点においても有用な知見となると考えられる。そこで本研究では、水蒸気フローにより膨潤させた後の乾燥過程についても評価を実施した。

### 2-1: 実験条件

(測定条件 1) 第1章の PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の評価における、NR 評価(D17)において、水蒸気フロー開始から 1400 [min]後に、乾燥ガスフローを開始し、乾燥過程の NR 評価を実施した。入射角 0.6 [度](及び 2.8 [度](最終的な乾燥状態の測定のみ))において、2~25 [Å]の波長範囲を用いタイムオブフライト(TOF)検出モードで測定した。測定において試料温度は 20 [°C]に固定し、ガス流量 A: 1.0 [l/m]、ガス流量 B: 0.0 [l/m]の測定条件を用いた。乾燥ガスに窒素を用いており、本条件では、乾燥ガスを 1.0 [l/m]でフローしていることになる。乾燥ガス温度は 25 [°C]とした。乾燥開始から、190 [min]まで 1 [min]積算の測定を繰り返し行い、10 [min]毎にデータを足し合わせ反射率スペクトルを得た。190 [min]後に入射角 2.8 [度]を 40 [min]積算し、190 [min]のデータにつなぎ合せた。

別途準備した、膨潤乾燥後の薄膜試料の GI-SAXS 測定を SPring-8 の BL03XU 第一ハッチにて実施した。波長 0.1 [nm]の X 線を用い、入射角を 1.2 [度]とし、真空環境で測定を行った。

(測定条件 2) 第1章の PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の評価における、Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定において、水蒸気フロー開始から 300 [sec]後に、乾燥ガスフローを開始し、乾燥過程の Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定を実施した。Ellipsometry および GI-WAXS/SAXS の測定条件は膨潤過程と同一である。乾燥過程の測定において、試料温度: 20 [°C]、乾燥ヘリウムガス温度: 20 [°C]とした。乾燥開始 0 [sec]~200 [sec]までは、ガス流量 A: 1.0 [l/m]、ガス流量 B: 0.0 [l/m]を用い、200 [sec]~300 [sec]の間は、ガス流量 A: 2.0 [l/m]、ガス流量 B: 0.0 [l/m]を用いた。

### 2-2: 結果と解釈

図 21 に、乾燥過程における NR スペクトルの変化を示す。乾燥ガスフロー開始直後から 10 [min]までに得られたスペクトルを一番上に示しており、190 [min]までの 10 [min]毎の積算プロファイルを示している。

乾燥直後には、強い散漫散乱に加え、回折ピークが現れている。回折ピークの  $q$  位置は  $0.163 \text{ [nm}^{-1}]$  であり、 $d$  は  $38.5 \text{ [nm]}$  に相当する。この回折ピークは乾燥の過程において、ある一定の吸水量まで、吸水量の変化に対してピーク位置を変化させていない。ピークを与える構造について明らかにできていないが、可能性として、積層した PEO-PBO-PEO シートにおいて、PEO 間が離れた状態において、PEO 間に均一

に水を取り込むのではなく、一定の長さで多く存在し、ある PEO 間で選択的に水の厚い層が存在している可能性が考えられる。

乾燥過程において、この低  $q$  領域の回折ピークの強度は徐々に減少し、ピークが消えかかるタイミングで、積層ラメラ構造由来の強い回折ピークが現れる。吸水過程と同様に高次のピークも現れてくる。さらに乾燥が進むと、回折ピークは高  $q$  側にシフトしながらピーク強度が減少する。乾燥により、最終的には、非常に弱い回折ピークが残る。

図 22 に乾燥後の GI-SAXS 結果を示す。図 22-a では in plane 方向に高次ピークを伴う強い回折スポットが現れている。この回折のピーク位置は  $0.292 \text{ [nm}^{-1}]$  ( $d$  は  $21.5 \text{ [nm]}$ ) であり、高次のピーク位置は  $0.593 \text{ [nm}^{-1}]$  である。

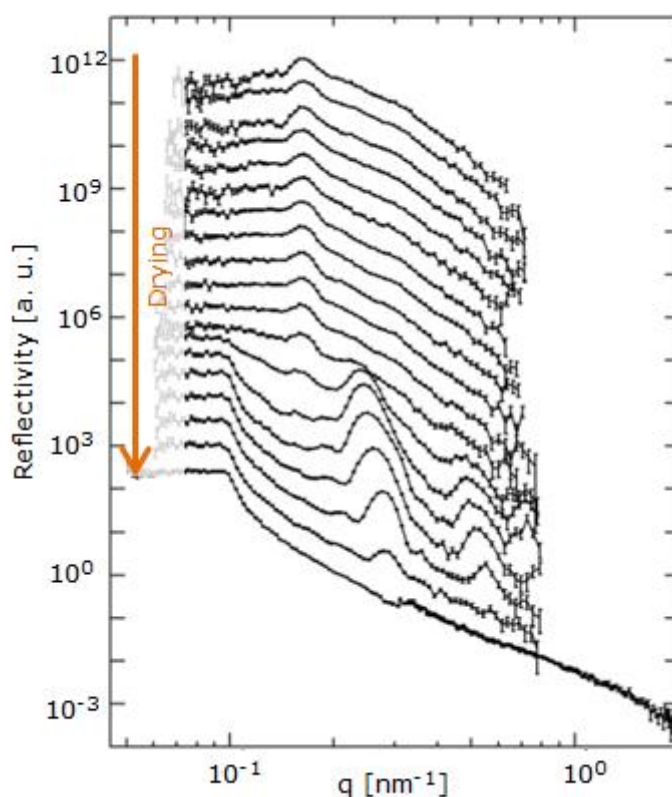


図 21. 乾燥過程での NR 測定結果<sup>[37]</sup>

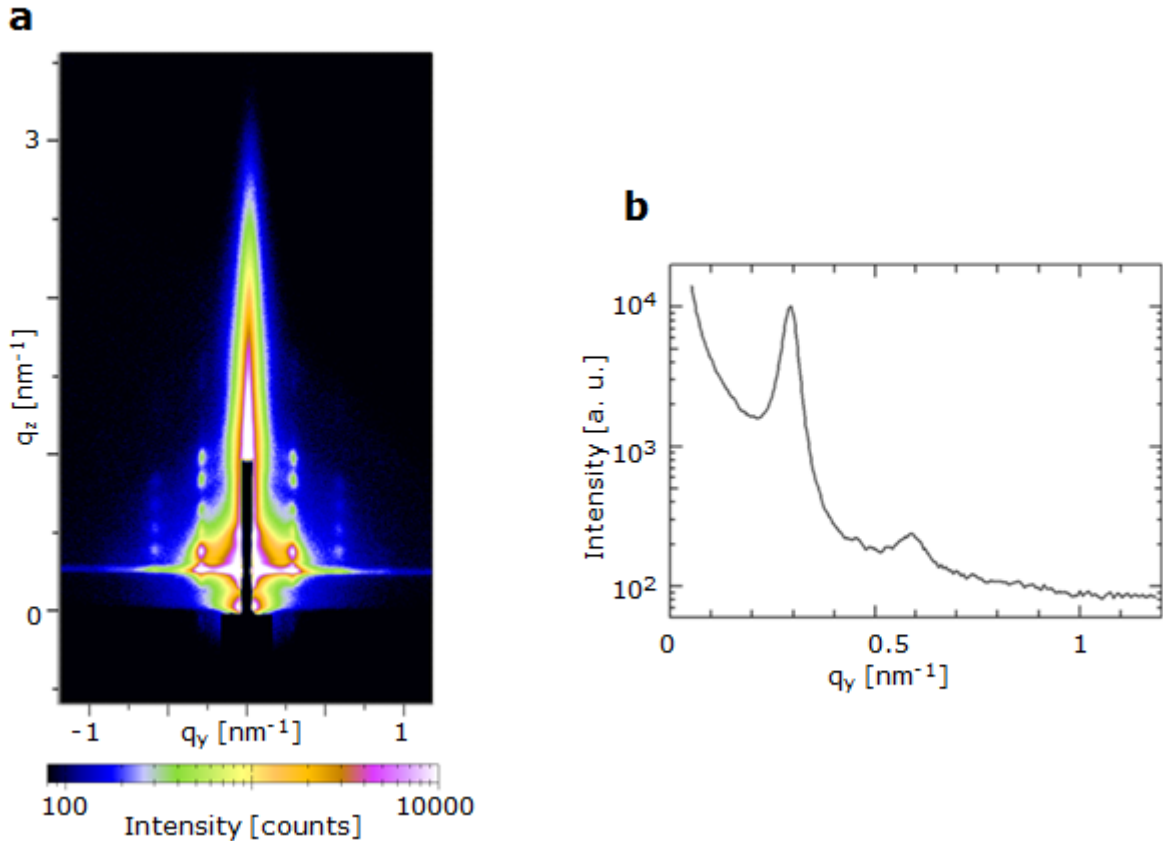


図 22. 膨潤からの乾燥後の GI-SAXS 結果  
 a) GI-SAXS パターン b) 一次元散乱プロファイル( $q_z=0.4 \text{ [nm}^{-1}]$ )

図 23 に乾燥過程の Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定の結果を示す。図 23-a は、Ellipsometry により得られた、乾燥過程での薄膜の膜厚変化、膜厚変化率、および膜厚の不均一性を示している。薄膜の膜厚変化率、すなわち吸水量の指標が 5 [%]程度に到達するまでの乾燥過程において、膜厚の不均一性が增大していることが確認できる。このことは、乾燥が均一ではなく斑を持って進み、膜厚の不均一性が一時的に低くなったことを示唆しているものと考えている。

図 23-b, c では乾燥過程の GI-SAXS パターンを、図 23-d, e, f, g では乾燥過程の GI-SAXS、GI-WAXS パターンを示している。ダイレクトビームストップの  $q_y$  方向の幅が広いために、out of plane 方向の散乱は確認することができないため、ここでは議論しない。

図 23-b では、in-plane 方向に特徴的な散乱は現れていない。第 1 章で議論したように、膨潤状態において、水平に配向した積層ラメラ構造を形成しているものと想定している。図 23-c では、膜厚変化率が 20 [%]より低くなったところで、in-plane 方向に僅かな散乱強度の増大が現れる。図 23-d では、in-plane 方向に明確な回折ピークが生じていることが確認できる。その後、図 23-e, f, g と乾燥が進む過程において、回折ピーク強度が増加している。

GI-WAXS に着目すると、GI-SAXS において、in-plane 方向の回折ピークが生じている図 23-d において PEO 結晶由来の回折ピークは現れていない。図 23-e において GI-WAXS に回折ピークが現れはじめており、本薄膜試料は乾燥過程において、in-plane 方向の小角領域の回折ピークが現れた後、すなわち薄膜水平方向に配列するなんらかの規則構造が形成され始めた後に、PEO の結晶化が始まるものと考え

られる。なお、図 23-f, g と乾燥が進むにつれて結晶由来の回折強度が増大し、高次の回折スポットも確認することができる。これらの特徴的なパターンから、in-plane 方向の回折ピークは(120)であり、乾燥過程において形成される結晶も、flat on で存在していると考えられる。

ここまで乾燥過程における NR 評価結果、乾燥後の GI-SAXS 結果、および、Ellipsometry/GI-SAXS/WAXS 同時測定結果を示した。これらの結果から解釈可能な乾燥過程の構造変化について次のように考えている。

一つ目の可能性として、乾燥過程において、膨潤時に水平に並んだ積層ラメラ構造が乾燥の過程において垂直な向きに配向構造を変化させたことが考えられる。垂直方向に配向することにより、NR における回折ピークの減少および GI-SAXS で新たに生じる in-plane 方向の回折ピークを与えているものと解釈できる。このような大きな相分離構造を与える要因としては、PEO 相が乾燥により収縮する際に、垂直方向だけでなく、水平方向にも収縮し、ラメラ構造が不安定化することなどが考えられる。本解釈においては、ラメラは乾燥過程において、水平および垂直方向だけでなく、水平から垂直へ向きを変化させる途中の構造が存在するものと想定される。一方 GI-SAXS のパターンを見ると水平および垂直以外の構造由来のリング状の回折ピークは現れていない。なんらかの理由により、水平から垂直への不連続な構造変化が起こる可能性は完全には否定できないが、その可能性は低いものと推測している。

二つ目の可能性として、乾燥過程において、膨潤時に水平に並んだ積層ラメラ構造は乾燥の過程においても、その水平構造を維持し乾燥されていることが考えられる。NR における回折ピークの減少は、密度コントラスト差が減ること由来し、GI-SAXS で新たに生じる in-plane 方向の回折ピークは、PEO 相の結晶生成前の密度の疎密の周期構造(図 24-b)および PEO 相の結晶生成後の結晶・非晶の繰り返し周期構造(図 24-c)に由来するものと解釈できる。高度に配向したラメラ構造において、結晶が形成された際に、ラメラの積層方向と垂直方向に結晶・非晶の繰り返し周期構造による回折が現れる現象については報告例<sup>[aaa]</sup>がある。本解釈においては、乾燥過程において、水平および垂直方向の秩序構造しかない点や、PEO の結晶が強配向している点については実験結果と矛盾が無い。

現時点では、二つ目の可能性が高いものと想定しているが、今後、TOF-SIMS によるスパッタを用いた深さ方向の分析や、TEM による断面からの相分離構造観察など、別途検証が必要である。



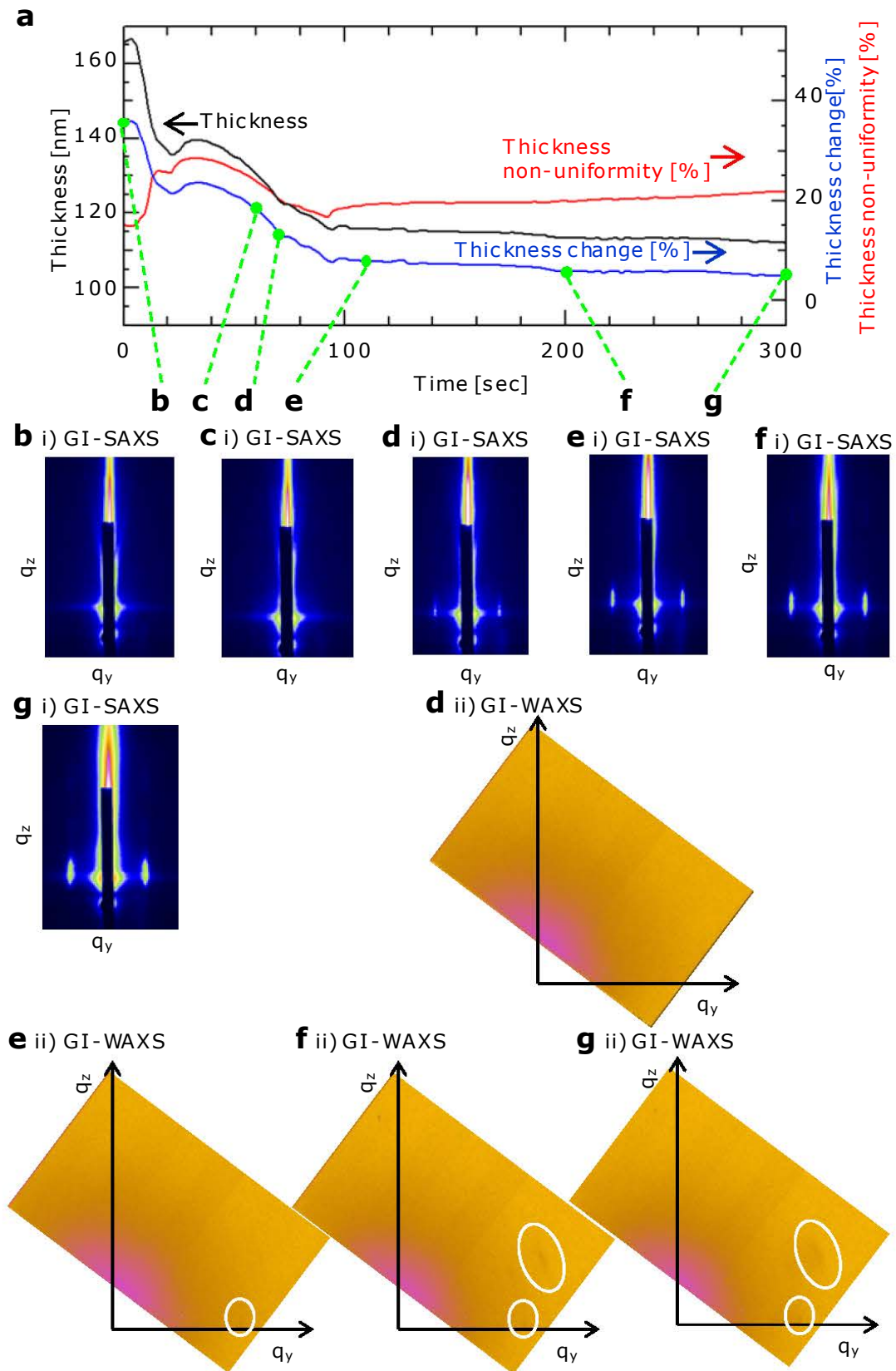


図 23. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定 a) Ellipsometry 測定結果  
膜厚変化: b) 35.7 [%], c) 18.3 [%], d) 13.8 [%], e) 7.8 [%], f) 5.8 [%], g) 4.7 [%]

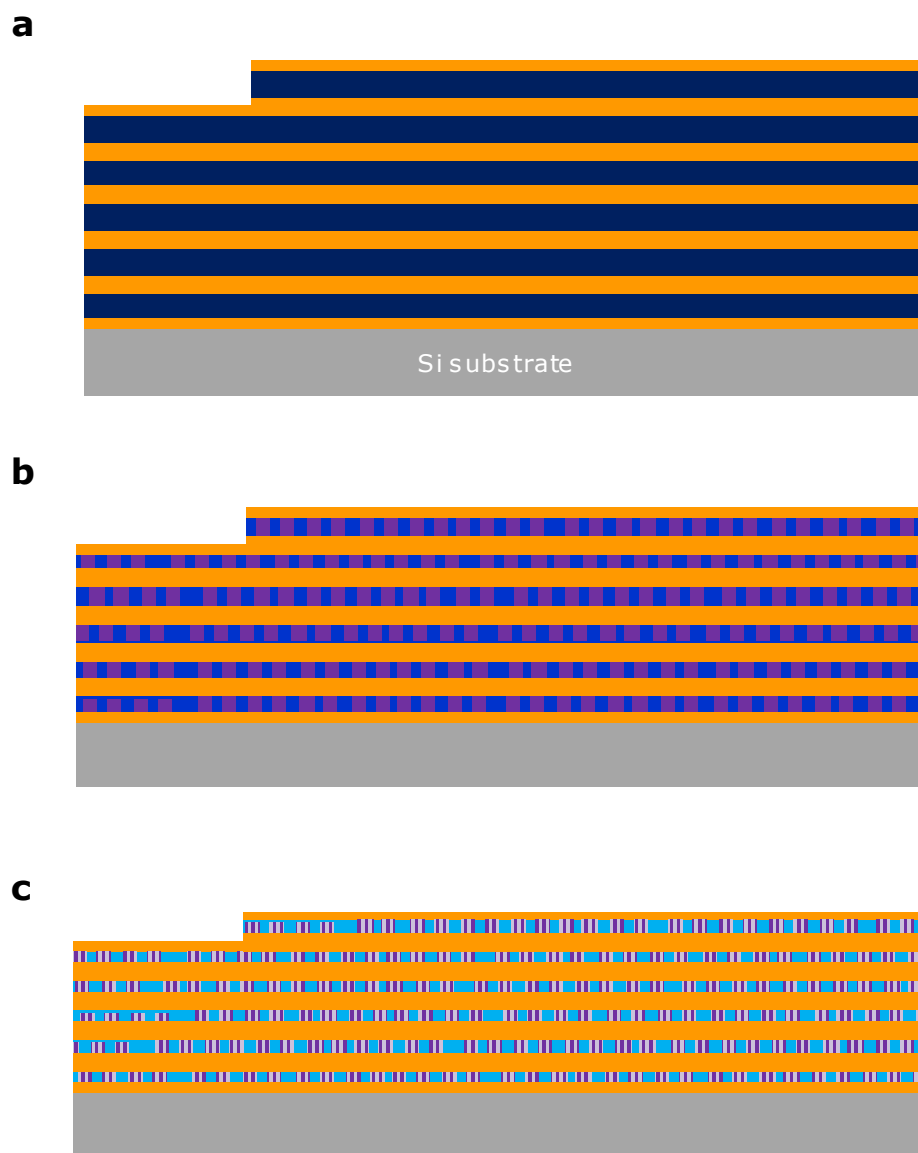


図 24. PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜の膨潤状態からの乾燥過程での構造形成モデル  
a) 高含水状態, b) 吸水量 15 [%]~8[%]程度の領域, c) 吸水量が 8[%]未満の領域



### 3章 水中における秩序構造の形成

第1章において、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>ジブロックコポリマー薄膜の水蒸気フロー環境におけるモデル的な吸水過程での秩序構造形成詳細を明らかにした。一方、実際のベシクル形成過程においては、薄膜は水と接触し、ベシクルを形成する。

水中での薄膜の構造変化過程を評価する手法としては、水中セルを用いた Ellipsometry 測定や、水の吸収の少ない高いエネルギーの X 線を用いた水中 GI-SAXS 測定なども候補として挙げられる。また NR 測定においては、中性子の高い透過能を用いて、シリコン基板側面から中性子を入射する反射率測定が考えられる。

本章では、試験的に NR を用いた水中における秩序構造形成過程の評価結果について報告する。

#### 3-1: 実験条件

##### - 試料 -

第1章と同様の方法で、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub>、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> および PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub>ジブロックコポリマー薄膜を作製した。なお、ここでは、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> のクロロホルム溶液の濃度を 0.8 [wt%]を用いた。シリコン基板については、φ76.2 [mm]厚み 8 [mm]で表面を PSt修飾したものをを用いた。表面 PSt 層は、モノカルボキシ末端ポリスチレン ( $M_w=13,000$ )トルエン溶液 (5 [wt%]) をシリコン基板上にスピコートし、真空 150°Cで 4 日間熱処理後、トルエン洗浄することで修飾した。

試料に接触させる膨潤液として、D<sub>2</sub>O および 2 [wt%]の PEO ( $M_w=20,000$ ) 重水溶液、5 [wt%]の PEO ( $M_w=20,000$ ) 重水溶液を用いた。

##### - NR 測定 -

NR 測定は J-PARC の BL16 (SOFIA) 反射率計<sup>[42]</sup>を用いた。薄膜試料をコート・乾燥後、初期構造として大気環境にて反射率測定を行った。初期構造については、0.3 [度]、0.7 [度]、1.8 [度]の三つの異なる入射角を用いて測定を行い、それらをつなげ合わせることで、約 0.08~1.6 [ $\text{nm}^{-1}$ ]の  $q$  領域での反射率を得た。

初期構造の評価の後、固液界面測定用セル (図 25) に試料をセットし、光軸調整を行った後、シリンジポンプを用いて、膨潤液を固液界面測定用セル内に注入した。中性子はシリコン基板側面より入射し、固液界面からの反射を測定した。シリンジポンプの注入速度は約 8ml/min で、試料表面に膨潤液が滴下された直後からの中性子反射率スペクトルその場測定を行った。用いた固液測定用セルの内容積は約 9 [ml]であり、およそ 1 [min]以内にはセル全域が膨潤液に満たされることになる。中性子反射率測定には 0.4 [度]の入射角を用い、約 0.12~0.38 [ $\text{nm}^{-1}$ ]の  $q$  領域での反射率の時間変化プロファイルを得た。

膨潤試験後に、固液界面測定用セルよりシリコン基板を取り出し、垂直に立てた状態で、膨潤液を自然乾燥し、膨潤試験乾燥後試料を得た。乾燥後試料については、膨潤液と接触していた領域について、初期構造測定と同じ条件で反射率を評価した。

実験により得られた反射率スペクトルは、Motofit を用いたモデル構造計算の結果との比較を行った。

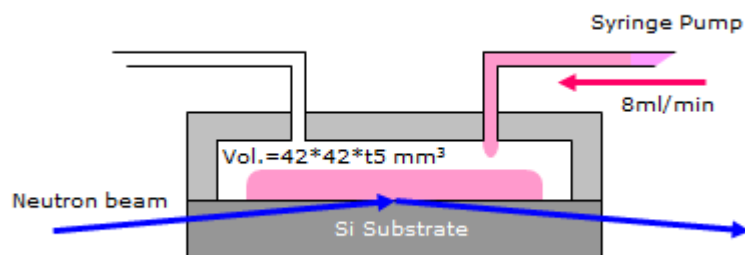


図 25. 固液界面測定用セル模式図

### 3-2: 結果と解釈

図 26 に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  ジブロックコポリブロックコポリマー薄膜の重水浸漬前後および重水浸漬変化過程の NR 測定結果を示す。薄膜の初期膜厚は 77.1nm と見積もられた(図 26-a)。また膜は、第一章の水蒸気フロー環境での評価と同様に、初期構造として相分離構造由来の弱い回折ピーク( $q=0.37 [\text{nm}^{-1}]$ ,  $d=17.2 [\text{nm}]$ )を持つことが確認された。

重水膨潤過程の反射率スペクトル変化を図 26- b に示す。重水接触直後を 0 [sec]とし、0-15 [sec]、15-30 [sec]、30-60 [sec]、60-90 [sec]、90-180 [sec]、810-900 [sec]での積算により得られたスペクトルを示している。また図にはあわせて、初期構造のまま空気を重水と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

重水接触直後の 0-15 [sec]の積算で得られたスペクトルにおいて、初期構造で観察された相分離構造由来の回折ピークは消失している。一方で、 $q=0.21 [\text{nm}^{-1}]$ 近傍にブロードなピーク状の形状を有しており、膨潤により形成されたラメラ間の干渉由来のピークを示している可能性が考えられる。湿度環境下での膨潤試験においては吸水量 40 [vol%]において、 $q=0.21 [\text{nm}^{-1}]$ 近傍に鋭い回折ピークが現れている。今回得られたブロードなピークがラメラ間の干渉由来であるとすると、湿度環境と比べて不均一に構造形成が進む可能性や、構造変化過程が早すぎて変化過程の平均的な構造として情報が得られている可能性が考えられる。重水接触後、更に時間が進むと、 $q=0.19 [\text{nm}^{-1}]$ 近傍にピーク様の形状を持つ反射率スペクトルに変化し、その後、スペクトルは変化していない。今回の実験では、瞬間的に試料全面を重水で覆うことはできていないが、最長でも 60 [sec]以内では、重水接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。

全反射の領域に着目すると、0-15 [sec]から 15-30 [sec]へと大きく強度が増大している。これは重水接触面積がこの間に広がり、重水による反射領域が全面に広がるまでの変化と考えている。一方、15-30 [sec]から 30 [sec]以降では、強度が僅かに低下している。これは膨潤直後は重水界面が水平に近く、その後、膨潤による膜の形成・揺らぎにより水平でない界面が増えたことによるものではないかと想定している。

乾燥後試料を見ると、厚みは 66.2 [nm]と僅かに初期構造よりも低い値として導出された(図 26-c)。水中でラメラシートを形成し、剥離することを想定していたが、実際には膜の多くは基板に残存していることが確認された。今回の試料は大面積に均一にコートしているために、非常に広い面積のラメラシートが形成され、膨潤中もシート全体が剥離せず、広いラメラシート間で部分的に相互作用し、基板から完全に剥

離しなかったのではないかと考えている。厚みが僅かに減少している点については、ラメラシート形成時に表面で余剰分としてテラス様に形成された面積の小さいラメラシートが剥離したのではないかと推測している。なお乾燥後の試料には、初期構造と同様に相分離構造由来と考えられる回折ピークが存在しており、そのピーク位置は  $q=0.32$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] ( $d=19.6$  [ $\text{nm}$ ])とやや周期長が大きい方向に変化している。周期長の変化については、スピコートにより初期構造の水平方向の構造は引き伸ばされた状態で存在していることによるものと推測している。

図 27 に、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$  ジブロックコポリブロックコポリマー薄膜の NR 測定結果を示す。初期構造の膜厚は、 $109.8$  [ $\text{nm}$ ]に対して、乾燥後の NR スペクトルにおけるフリンジ形状が不明瞭であるため解析の一義性は低いものの、約  $102$  [ $\text{nm}$ ]と見積もられた。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  薄膜と同様に、重水浸漬過程においても本実験条件においてはラメラシートは完全に剥離せずに存在していたものと考えられる。

重水接触変化過程を見ると、重水接触直後の  $0\text{--}15$  [ $\text{sec}$ ]の積算で得られたスペクトルにおいて、初期構造で観察された  $q=0.35$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] ( $d=17.9$  [ $\text{nm}$ ])の相分離構造由来の回折ピークが  $q=0.32$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] ( $d=19.9$  [ $\text{nm}$ ])にシフトしている様子が確認できる。重水接触直後に、基板に水平な PEO 膨潤ラメラ構造由来の回折ピークが見えているものと考えている。 $15\text{--}30$  [ $\text{sec}$ ]では、回折ピークの強度が減少している。更に膨潤が進んだ  $30$  [ $\text{sec}$ ]以降のデータでは、 $q=0.22$  [ $\text{nm}^{-1}$ ]近傍にブロードなピーク状の形状に変化し、その後、スペクトルは変化していない。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  薄膜と同様に、最長でも  $60$  [ $\text{sec}$ ]以内では、重水接触による膜の構造変化は安定状態に達しているものと考えられる。全反射の領域についての変化は前述の  $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  薄膜と同様の傾向である。

図 28 に、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  ジブロックコポリブロックコポリマー薄膜の NR 測定結果を示す。初期構造及び、乾燥後の NR スペクトルのフリンジ形状が不明瞭であるため膜厚の導出は困難であった。別途、Ellipsometry により膜厚を測定した結果、初期構造の膜厚は、 $104.9$  [ $\text{nm}$ ]、乾燥後の膜厚は  $45.5$  [ $\text{nm}$ ]であった。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  薄膜や  $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$  薄膜が重水接触においても膜厚が殆ど変化しなかったのに対し、PEO ブロックの短い  $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  薄膜では残存量が少ないという結果となった。この結果は、重水中でラメラシートを形成した際に、PEO ブロックの短い  $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  では、ラメラシート間の相互作用が弱いことを示唆しているものと考えている。

重水接触変化過程を見ると、重水接触直後より反射率形状は大きく変化しておらず、 $q=0.21$  [ $\text{nm}^{-1}$ ]近傍にブロードなピーク状の形状を持つプロファイルとなっている。 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  薄膜や  $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$  薄膜が重水接触直後に NR スペクトルの変化が確認できていることと比較して、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  薄膜は構造変化が早く進んでいるものと推測している。

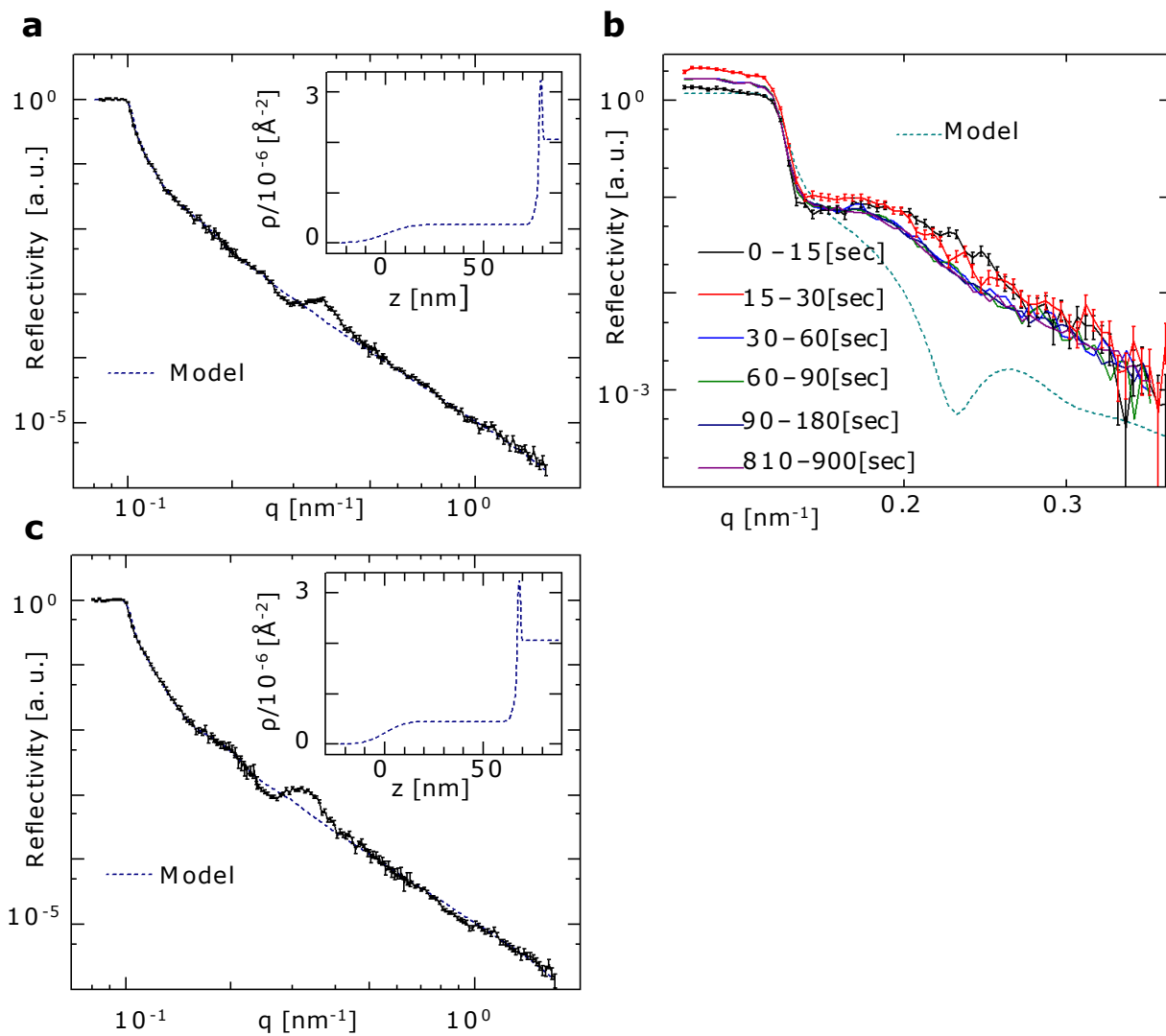


图 26. PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> 薄膜 D<sub>2</sub>O 固液 NR 实验结果  
 a) 初期干燥薄膜, b) D<sub>2</sub>O 接触时间变化, c) D<sub>2</sub>O 接触后干燥薄膜

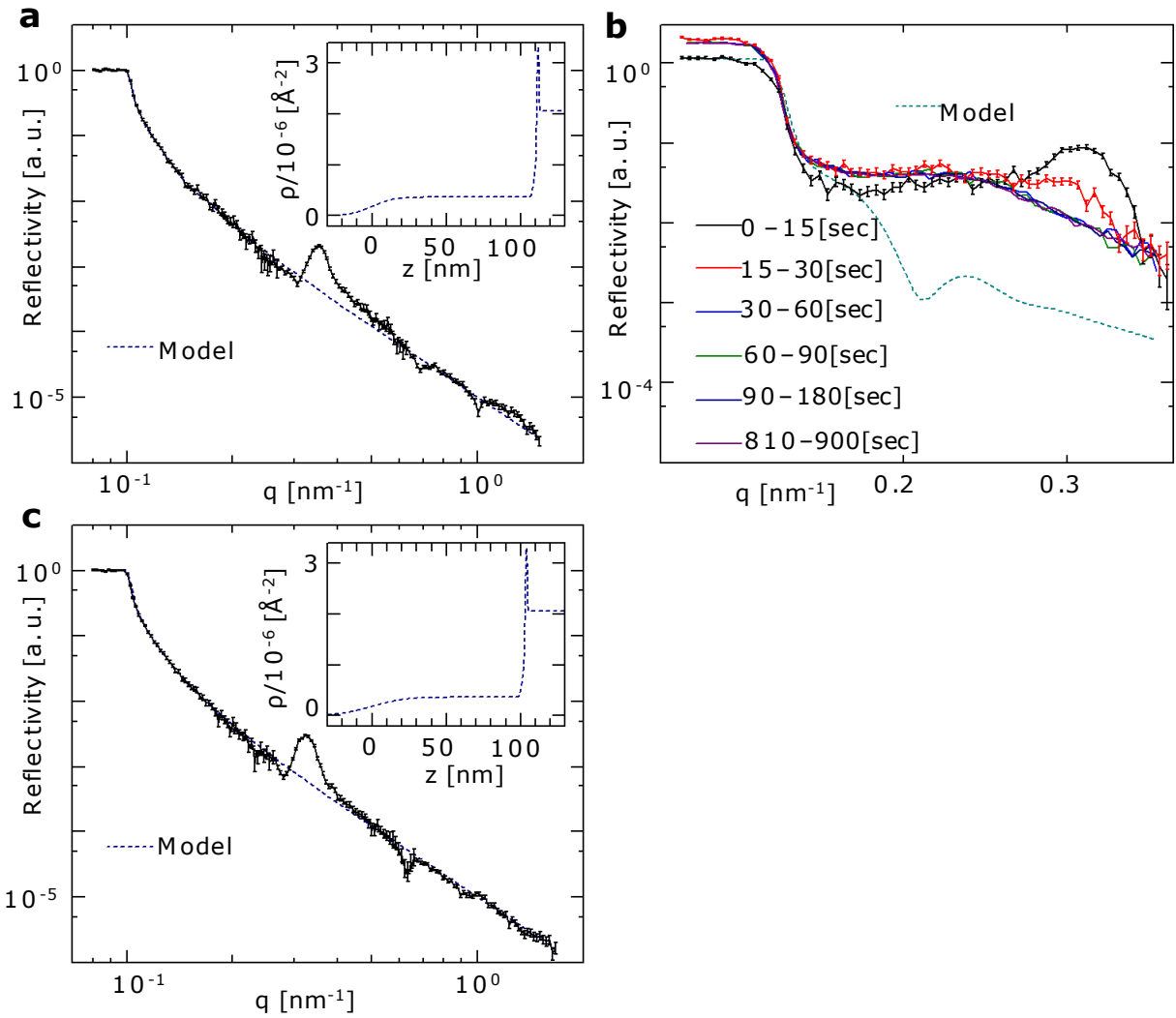


図 27. PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> 薄膜 D<sub>2</sub>O 固液 NR 実験結果  
 a) 初期乾燥薄膜, b) D<sub>2</sub>O 接触時間変化, c) D<sub>2</sub>O 接触後乾燥薄膜

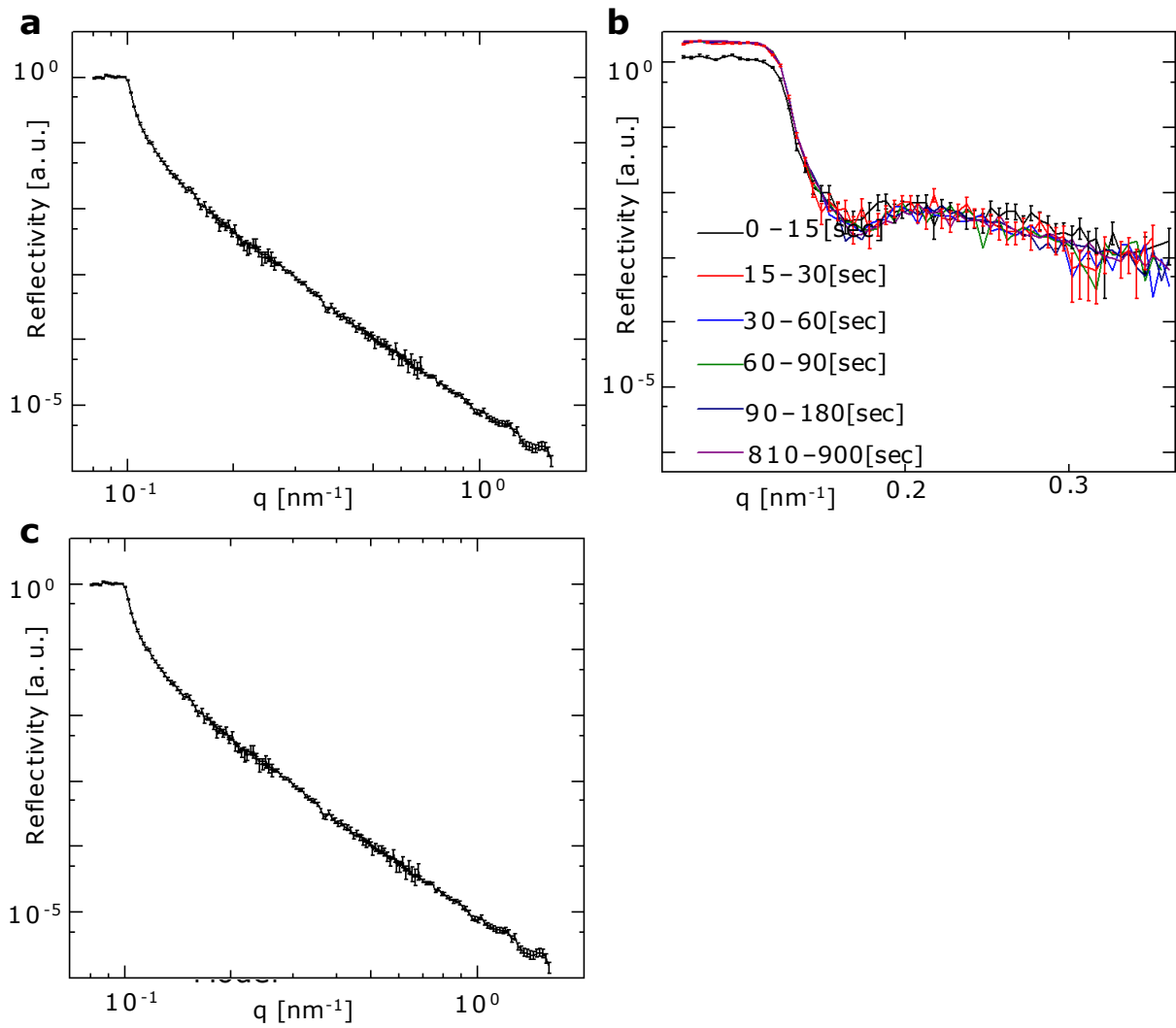


図 28. PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> 薄膜 D<sub>2</sub>O 固液 NR 実験結果  
 a) 初期乾燥薄膜, b) D<sub>2</sub>O 接触時間変化, c) D<sub>2</sub>O 接触後乾燥薄膜

重水浸漬変化過程において得られた NR スペクトルのモデル解析を試みた。基板と重水の間に散乱長密度および厚みが可変な二層を設置し、フィッティングを行った。

図 29-a に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  の重水浸漬変化過程における 810-900 [sec] の NR スペクトルをモデルフィッティングした結果を示す。散乱長密度プロファイルにおいて、横軸 0 [nm] が基板修飾 PSt 層表面となり 0 [nm] 以上の領域が、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  と重水が存在する領域となる。基板側から、PSt 修飾基板上に散乱長密度の低い層が存在し、散乱長密度が増加し、 $5.9\text{E}-6 [\text{\AA}^{-2}]$  程度の重水に近い散乱長密度を示す層の後、重水となる。散乱長密度の低い層は、低極性の PBO 層が形成し、その後の散乱長密度が増加する領域は PBO 層と結合している PEO ブロックと重水からなる層と考えている。基板表面に存在する一層のラメラシート層を反映しているものと捉えている。一方、重水に近い散乱長密度を示す層については、そのような散乱長密度の層が均一に形成されているわけではなく、実際の系においては、第二層および更に積層した層のシート (PEO-PBO-PEO) が不均一に分布しているような構造からの反射が得られているのではないかと推測している。

図 29-b に、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$  の結果を示す。モデルは実験の反射率スペクトルを完全には再現できていないが、比較的近い形状を有している。散乱長密度プロファイルは  $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  と良く似た形状を示しているが、PSt 基板の散乱長密度の低い層および、重水に近い散乱長密度が近い層ともに  $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  よりも低い散乱長密度として得られている。

図 29-c に、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  の結果を示す。散乱長密度プロファイルは、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  や  $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$  とは形状が異なり、PSt 基板の散乱長密度の低い領域が連続的に重水の散乱長密度まで変化する形状を有している。

今回得られている中性子反射率スペクトルの情報のみで、反射率スペクトルが反映している構造を議論することは難しいが、得られた結果から次のような構造モデルを推測している。重水浸漬状態において、それぞれの試料は基板上にラメラシートを形成している。さらに積層状態で複数のラメラシートが形成されているが、ラメラシート間には水層が存在している。ラメラシート間には多くの部分で剥離しているが、完全に剥離せずに部分的に相互作用している (図 30)。このような構造モデルの考えからすると、得られている散乱長密度プロファイルモデルから、基板近傍のラメラシート密度は、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  が最も低く、 $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ 、 $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$  の順に高くなるものと想定される。ラメラシートが基板近傍に多く存在する理由については、ラメラシート積層数や膜の硬さに由来する揺らぎの大きさなどが影響するものと想定される。図 30 において基板から破線で示している領域あたりまでが、散乱長密度プロファイルの基板-重水間の二層モデルに対応するものではないかと推測している。



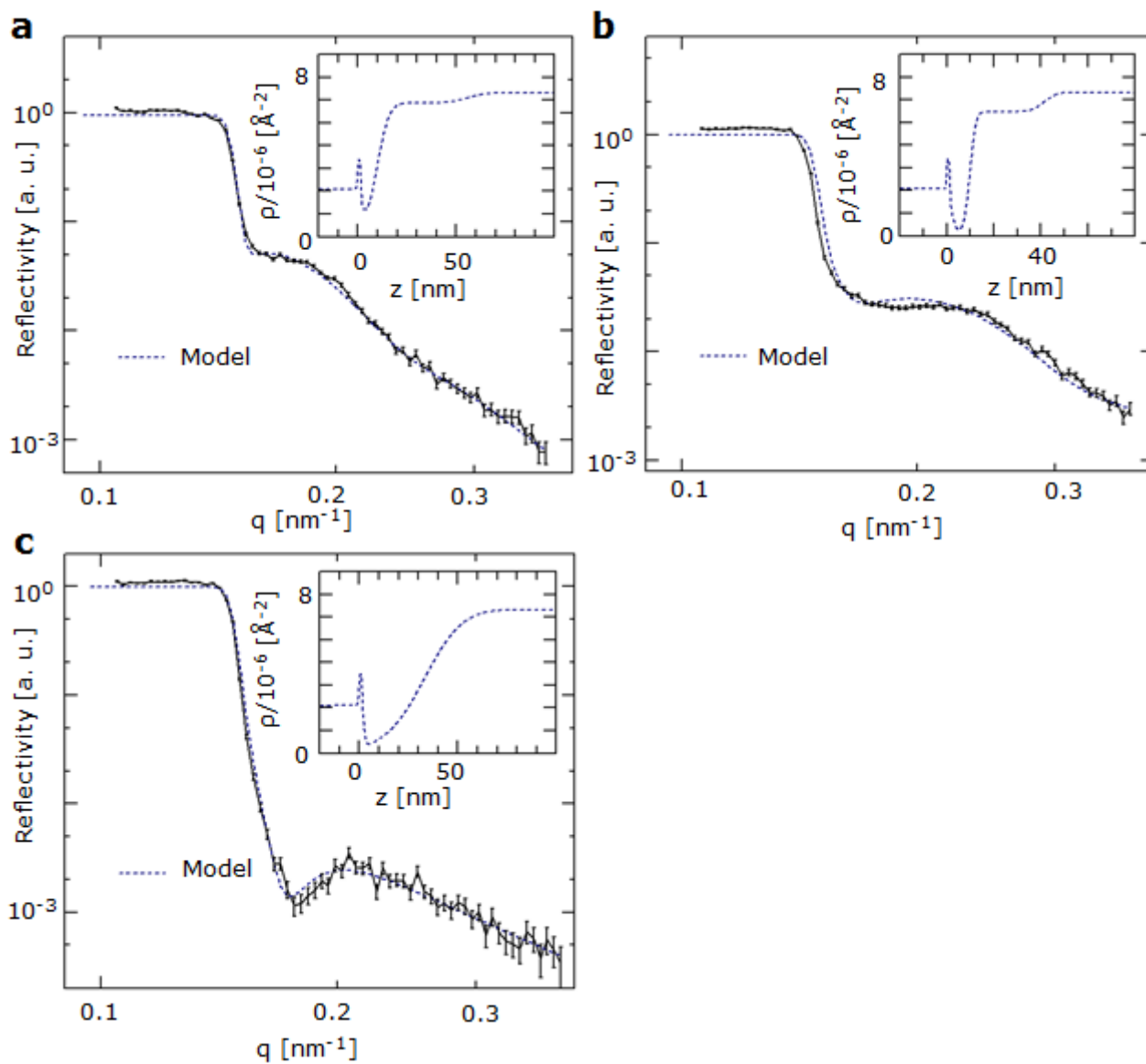


図 29. NR フィッティング結果 重水浸漬変化過程 810-900 [sec]

a)  $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{65}$ , b)  $\text{PEO}_{61}\text{PBO}_{58}$ , c)  $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$

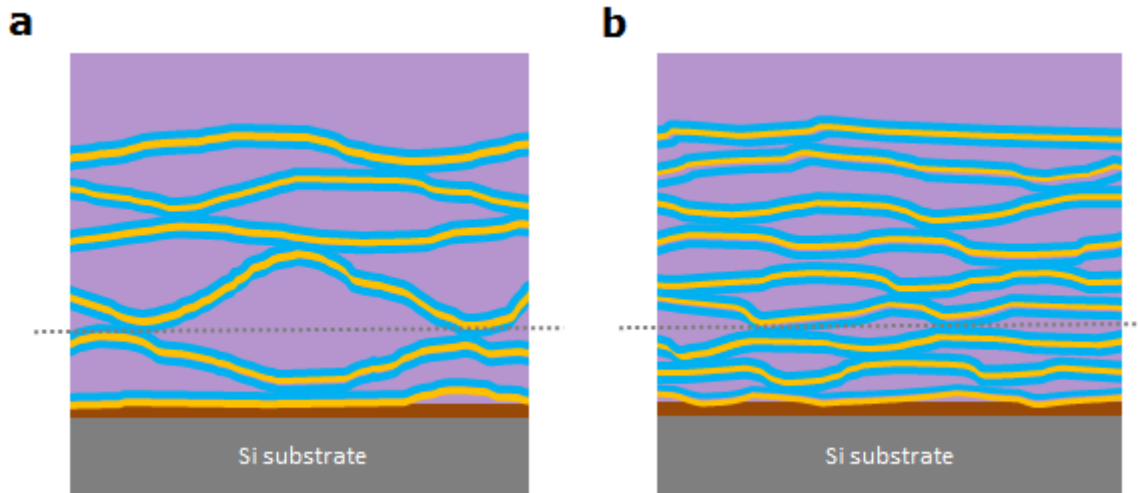


図 30. 重水浸漬変化後の推測構造モデル

a)  $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{65}$ , b)  $\text{PEO}_{48}\text{PBO}_{65}$

図 31-a, b に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  ジブロックコポリブロックコポリマー薄膜の 2 [wt%], 5 [wt%] の PEO 重水溶液浸漬変化過程の NR 測定結果を示す。初期膜厚は NR から導出し、それぞれ 79.0 [nm], 106.7 [nm] であった。図にはあわせて、初期構造のまま空気を PEO 重水溶液と置き換えた場合のモデル反射率スペクトルを示している。

図 31-a, b において、30 [sec]以降の積算スペクトルは共に変化がなく一定の安定構造に到達しているものと考えられる。30 [sec]以降の積算スペクトルと 0-15 [sec]での積算スペクトルを比較すると、0.23 [ $\text{nm}^{-1}$ ]近傍に肩のような構造が存在しており、これは PEO 重水溶液と接触直後に形成された水平なラメラ構造由来の回折ピークではないかと考えている。

全反射の領域については PEO 重水溶液の注入に伴ない、初期に相対強度が増加している。

図 31-c に、 $\text{PEO}_{115}\text{PBO}_{103}$  ジブロックコポリブロックコポリマー薄膜の 0 [wt%], 2 [wt%], 5 [wt%] の PEO 重水溶液浸漬変化過程の 810-900 [sec]の積算における NR スペクトルを示す。PEO 濃度が高くなると、反射率にピーク様の形状が成長している様子が確認できる。また全反射からの反射率の低下が大きくなる傾向から、PEO 濃度が高くなると、基板近傍の散乱長密度が低くなる傾向にあるものと定性的に解釈できる。これらのことより、重水溶液中で積層のラメラシートが形成されている構造を仮定すると、PEO 濃度が高いほど、ラメラシートは基板に近い距離に存在し、ラメラ間の干渉由来のピークが反射率に現れているものと考えている。このような傾向を発現する要因として、バルク重水中への PEO 添加による浸透圧の変化を想定している(図 32)。

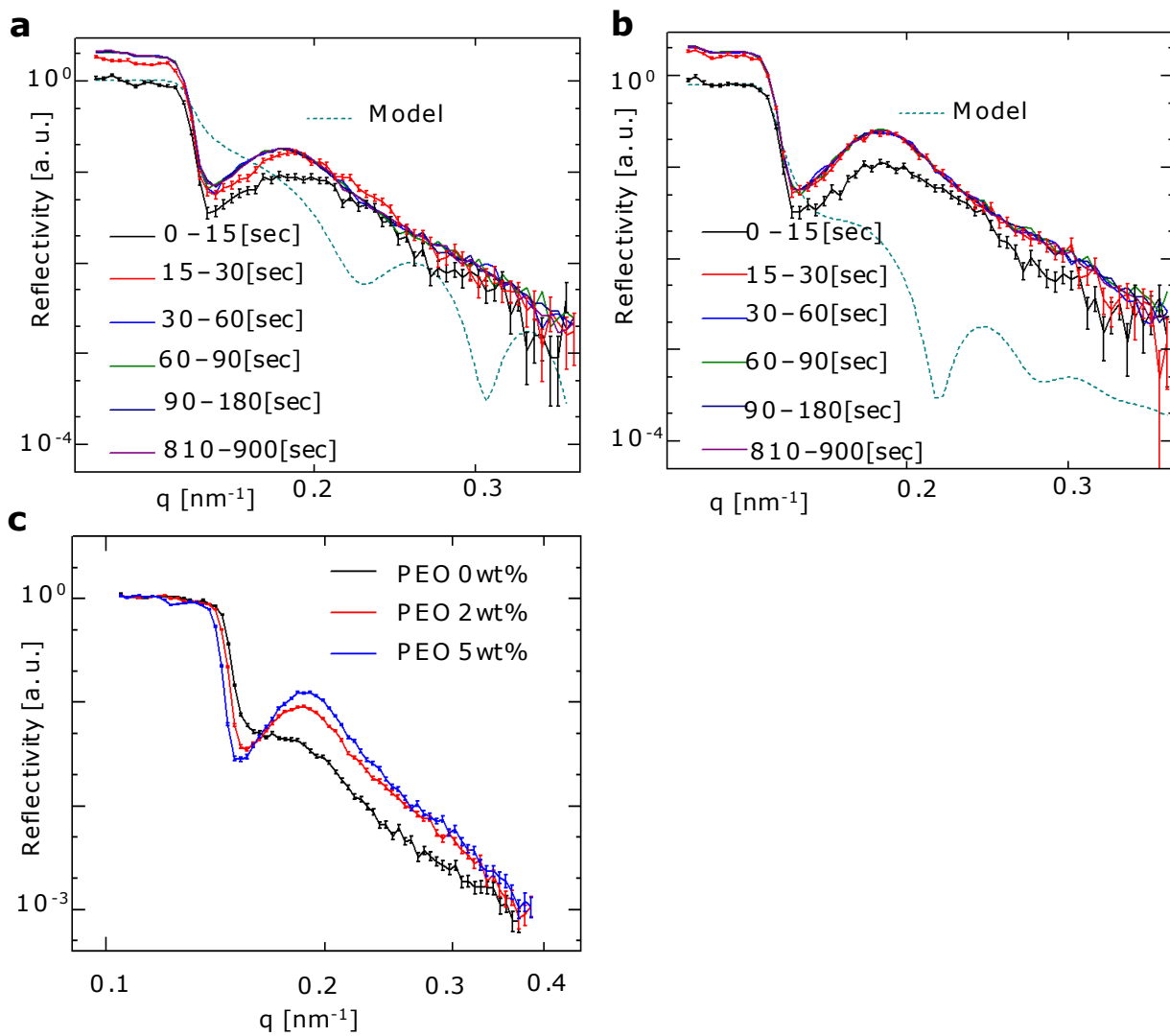


図 31. PEO<sub>115</sub>PBO<sub>65</sub> 薄膜の PEO 重水溶液浸漬変化過程の NR 結果  
 a) PEO 2 [wt%]重水溶液, b) PEO 5 [wt%]重水溶液  
 c) 異なる PEO 濃度の重水溶液における 810-900 [sec]の NR 比較

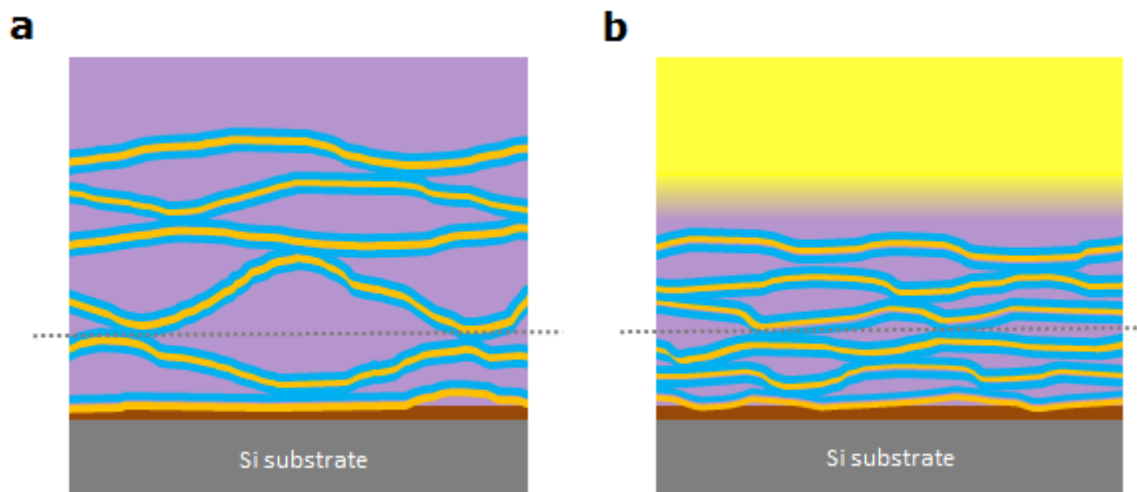


図 32. PEO 重水溶液浸漬変化後の推測構造モデル

a) 重水 b) PEO 濃度 5 [wt%]

以上、第 3 章において、NR を用いた、両親媒性ブロック共重合体薄膜と水の接触における構造変化過程その場評価検討について報告した。今回、評価した PEO-PBO ジブロックコポリマー薄膜では、構造変化は 60 [sec]以内で最終の安定状態に到達しており、変化過程の詳細な構造評価には至らなかったものの、一部の試料においては、初期膨潤構造における積層ラメラシート由来の回折ピークと想定される回折ピークを検出することに成功した。

また、平滑で大面積の基板に均一に形成した薄膜においては、試料は基板から完全に剥離しないこと、基板と相互作用している状態において、分子量の異なるジブロックコポリマー間や、重水に親水性ポリマーを添加し、浸透圧を変化させた条件間で、形成される構造に差があることが確認できた。ラメラシートが水溶液中で積層している構造モデルを考察したが、この構造モデルについては更なる評価・検証が必要である。

## まとめ と 今後の展望

両親媒性ブロック共重合体薄膜からのベシクル形成機構を解明すべく、第 1 章においてモデル水蒸気フロー環境における構造形成過程を評価した。第 2 章では、両親媒性ブロック共重合体薄膜の初期構造制御の観点から、モデル水蒸気フロー環境で膨潤した薄膜の乾燥過程での構造変化を評価した。第 3 章では、より現実のベシクル形成に近い、薄膜と水溶液を接触させた系での、構造変化過程を評価した。

### 第 1 章

PEO-PBO ジブロックコポリマー薄膜の水蒸気フロー環境における、膨潤過程での秩序構造形成について評価した。水蒸気フローチャンバーを用い、環境制御下での AFM、Ellipsometry、GI-SAXS、Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS および NR 測定を実施した。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜については、膨潤過程で急激に膨潤し、同時に高秩序な水平ラメラ構造を形成することを明らかにした。また SCFT との比較により、急激な膨潤後に形成されるラメラ構造は、バルク平衡状態の挙動と良く一致することを明らかにした。

また分子量の異なる PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> および PEO 体積分率の異なる PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> のジブロックコポリマー薄膜の水蒸気フロー環境における膨潤過程の評価もあわせて検討した。PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> と比較して、これらの試料では、膨潤初期より相分離構造が変化することが明らかとなった。この差は、PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> では PEO の結晶が構造をピン止めしているのに対し、PEO ブロック長の短い、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> および PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> では相分離構造が固定されないものによると推測している。また PEO 体積分率の小さい PEO<sub>48</sub>PBO<sub>65</sub> は、水蒸気フロー環境では積層ラメラ構造を形成せず、垂直配向の相分離構造を形成することが明らかになった。一方、PEO<sub>61</sub>PBO<sub>58</sub> は、膨潤により水平ラメラ構造を形成するが、高膨潤領域において、垂直方向への規則構造も形成することが明らかとなった。

### 第 2 章

PEO<sub>115</sub>PBO<sub>103</sub> ジブロックコポリマー薄膜が水蒸気フロー環境において十分膨潤した後の乾燥過程の構造変化について、NR および Ellipsometry/GI-SAXS/WAXS を用いて評価した。また乾燥後の膜について GI-SAXS を用いて評価した。膨潤時の積層水平ラメラ構造は乾燥過程でラメラ間隔が減少するとともに、垂直配向方向 (in-plane 方向) に規則構造が形成され、PEO が結晶化することが明らかになった。乾燥過程の詳細については明かにできていないが、膜は水平ラメラ構造を維持しながら、PEO 層内部に結晶が規則的に形成されているものと考えている。

### 第 3 章

PEO-PBO ジブロックコポリマー薄膜に、水や PEO 水溶液を接触させた際の構造変化過程を、NR を用いて評価した。PEO-PBO ジブロックコポリマー薄膜では、構造変化は 60 [sec] 以内で最終の安定状態に到達しており、変化過程の詳細な構造評価には至らなかったものの、一部の試料においては、初期膨潤構造における積層ラメラシート由来の回折ピークと想定される回折ピークを検出することに成功した。

平滑で大面積の基板に均一に形成した薄膜においては、試料は基板から完全に剥離しないこと、基板と相互作用している状態において、分子量の異なるジブロックコポリマー間や、PEO 添加により水溶液の

浸透圧を変化させた条件間で、形成される構造に差があることが確認できた。ラメラシートが水溶液中で積層している構造モデルを考察したが、この構造モデルについては更なる評価・検証が必要である。

本研究において、両親媒性ブロック共重合体薄膜からのベシクル形成機構の詳細な解明には至っていないが、両親媒性ブロック共重合体の吸水過程での構造変化に関する多くの知見が得られた。特に水蒸気フローによる水平ラメラ構造の形成が明らかになったことにより、水蒸気フローのベシクル形成前処理として可能性に興味を持たれる。高秩序化した積層水平ラメラを事前に形成することで、単層ベシクルの形成率を高めたり、予めベシクルに内包させたい物質を薄膜に添加しておき、高秩序化した積層ラメラシート間、あるいはシート内部に取り込ませておくことで、ベシクルへの取り込み効率を上げたりすることが考えられ今後の研究が期待される。

また水蒸気フロー環境における膨潤からの乾燥過程評価においては、高秩序化した積層水平ラメラ構造の乾燥過程における構造変化について新たな知見を得ることができた。今後、TOF-SIMSの深さ方向分析やTEMなどの実空間の分析を行うことで、より詳細な構造知見が得られるものと考えられる。また、今回の検討で、乾燥後の薄膜は特徴的な規則構造を持つことが示されており、ベシクル形成の前処理としての膨潤乾燥処理に興味を持たれる。予めベシクルに内包させたい物質を添加した場合に、乾燥後の薄膜がどのような構造を形成するか、物質がどこに取り込まれるかなど、今後の研究が期待される。

薄膜と水の接触における構造変化過程は、本研究では詳細な情報を得ることはできなかったが、NRを用いた変化過程評価の可能性を確認することができた。今後、中性子光源の高強度化や実験系の最適化により新たな知見が得られることを期待する。

## Appendix 1. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時評価システム開発

本研究において、高分子薄膜のその場観察手法として、Ellipsometry と GI-WAXS/SAXS の同時評価システムを開発した。このような評価技術は、本研究で用いた膨潤過程や乾燥過程での構造変化評価に加え、産業分野で重要な塗布工程での構造形成機構の理解などにも活用が期待される。加えて、Ellipsometry では膜厚以外にも材料の光学的情報が得られることから、光学的物性と高次構造の関係の解明などにも有用な装置と考えられる。

装置は SPring-8 の BL03XU 第二ハッチでの利用を想定し設計・作製した。放射光からの入射 X 線と薄膜試料表面のアライメントを行う為に、 $\phi_t$ ,  $Y_u$ ,  $Z_u$ ,  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $\phi_b$ ,  $Z_d$ ,  $X_d$  からなる 8 軸のゴニオメーターからなる薄膜 X 線ゴニオステージを作製した(株式会社リガクと共同開発)。また入射 X 線から垂直方向に Ellipsometry の光源および検出器を設置する取り付け台を併設した。Ellipsometer(光源および検出器)は、米国 J. A. Woollam 社製 M2000V 分光エリプソメーターを用い、取り付け台への固定治具は同社より市販されている In-situ 測定用設置部品を用いた。Ellipsometry の設置台と薄膜 X 線ゴニオステージの位置関係は予め入射 X 線と平行な面に対して、Ellipsometry の入射角が 70 [度]になるように設定した。Ellipsometry の微調整は、検出器の取り込み軸の調整で行い、標準試料を測定し実際の入射角を導出した。

Ellipsometry と GI-WAXS/SAXS の同時評価システム構築にあたり、試料周りの環境制御下での測定を重視し、様々な試料環境での評価に対応するべく、試料周りに十分広い空間を確保するとともに耐荷重を確保する設計とした。Ellipsometry の測定精度を保つために試料表面と入射光源および検出器との間隔を 30 [cm]以内で可動なものとした。ゴニオステージ表面から試料面の高さまで 95 [mm]を確保し、試料周りのスペースとして、最大  $\phi$  500 [mm]のスペースを確保した。試料上部のスペースについては、高さ制限は無い。またゴニオステージの耐荷重として 10 [kg]を確保した。これにより、様々な環境制御チャンバーを用いることで、様々な雰囲気での薄膜の構造評価が可能になるものと考えている。

SPring-8 の BL03XU 第二ハッチでの実際の使用状況写真を図 A-1 に示す。ここではゴニオステージ上に水蒸気フローチャンバーが設置されている。

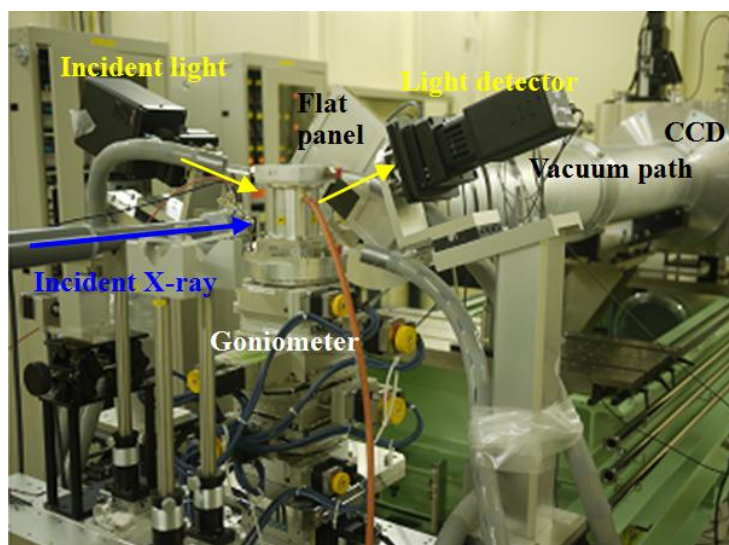


図 A-1. Ellipsometry/GI-WAXS/SAXS 同時測定システム写真



## Appendix 2. SCFT シミュレーションによる相分離構造計算

SCFT によるシミュレーションは OCTA の相分離シミュレータ SUSHI を用いて行った。計算条件を表 A-1 に示す。ここではバルクでのラメラ構造を計算し、最も自由エネルギーが低くなるラメラ周期長さを導出している。得られた計算結果例を図 A-2 に示す。横軸のシミュレーションシステムサイズに対して、縦軸にそれぞれの成分の体積分率を示している。横軸原点と横軸の最大値の部分が周期境界に対応し繰り返し構造となる。図では PBO の体積分率が高い層が PBO 層に相当する。PEO 層では、PBO 界面近傍に PEO の体積分率の高い領域が存在し、PEO の内部に水の体積分率が高い層が存在する。吸水に伴い PEO 層内部の水の割合が増加し、ラメラ周期及び PEO 膨潤層の層厚が増加していることが分かる。得られた結果からラメラ周期長さ及び PBO 層の厚みを図 A-3 に示す。ここで PBO 層の層厚は、PBO の体積分率が 0.5 となる位置を膨潤 PEO 層との界面として導出した。

SCF シミュレーションで得られるシステムサイズは無次元量であり、実験値との比較にはスケーリングが必要となる。図 14 に示した SCFT シミュレーションの結果は、吸水量 15 [vol%] 以上の領域で実験値とシミュレーション結果を比較し、シミュレーションシステムサイズを 1.107 倍した値を [nm] サイズとして扱った。

表 A-1. 計算条件

PEO <sub>115</sub> PBO <sub>103</sub> ポリマーモデル	PEO (N = 37) - PBO (N = 63)
水モデル	Water (N = 3)
$\chi$ パラメータ	$\chi_{\text{PEO-PBO}} = 0.4$ , $\chi_{\text{PEO-Water}} = 0.0$ , $\chi_{\text{PBO-Water}} = 3.0$
計算構造	一次元バルクラメラ構造 周期境界条件
メッシュ刻み幅	約 0.5 [system size]
水分率 [vol%]	0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 45, 50

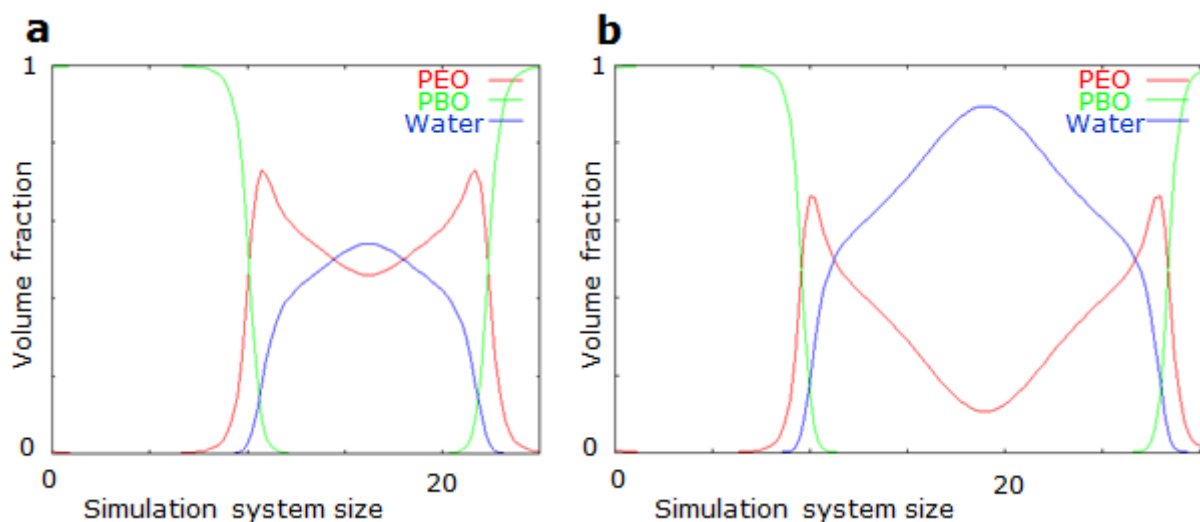


図 A-2. SCFT シミュレーション結果例  
a) 水分量 20 [vol%], b) 水分量 40 [vol%]

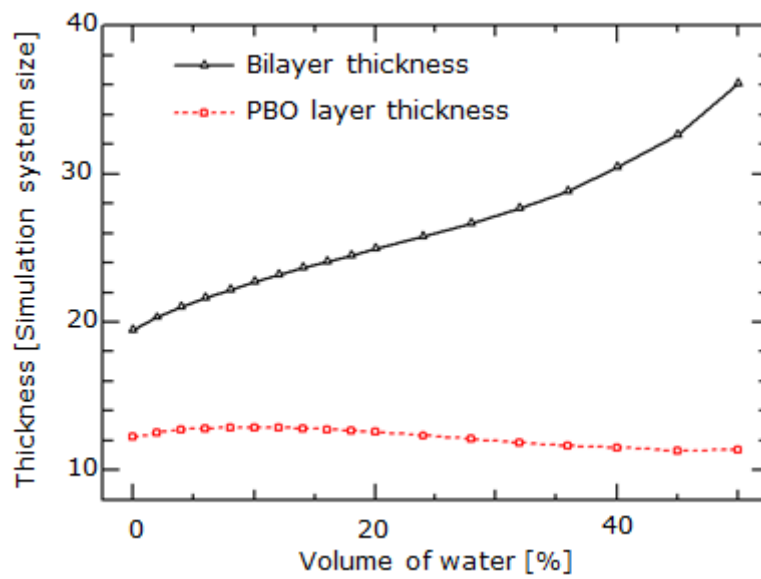


図 A-3. SCFT シミュレーション結果

## 参考文献

- (1) Discher, D. E.; Eisenberg, A., Polymer Vesicles. *Science* **2002**, 297 (5583), 967-973.
- (2) Masten, M. W.; Bates, F. S., Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, 29(4), 1091-1098.
- (3) Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K., Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1995**, 28(26), 8796-8806.
- (4) Alexandridis, P.; Spontak, R. J., Solvent-regulated ordering in block copolymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, 4, 130-139.
- (5) Du, J.; O'Reilly, R. K., Advances and challenges in smart and functional polymer vesicles. *Soft Matter* **2009**, 5 (19), 3544-3561
- (6) Li, M.; Hanford, M. J.; Kim, J. W.; Peeples, T. L., Amyloglucosidase enzymatic reactivity inside lipid vesicles. *Biomol. Eng.* **2001**, 18, 143-177.
- (7) Adams, D. J.; Atkins, D.; Cooper, A. I.; Furzeland, S.; Trewin, A.; Young, I., Vesicles from peptidic side-chain polymers synthesized by atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules* **2008**, 9., 2997-3003.
- (8) Krack, M.; Hohenberg, H.; Kornowski, A.; Lindner, P.; Weller, H.; Foster, S., Nanoparticle-Loaded Magnetophoretic Vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7315-7320.
- (9) Sun, B.; Chiu, D. T., Determination of the Encapsulation Efficiency of Individual Vesicles Using Single-Vesicle Photolysis and Confocal Single-Molecule Detection. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2770-2776.
- (10) Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Tomas, S., Polymeric Vesicle Permeability: A Facile Chemical Assay. *Langmuir* **2006**, 22, 4910-4913.
- (11) Naopli, A.; Boerakker, M. J.; Tirelli, N.; Nolte, R. J. M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Hubbell, J. A., Glucose-oxidase Based Self-Destructing Polymeric Vesicles. *Langmuir* **2004**, 20, 3487-3491.
- (12) Dominak, L. M.; Keating, C. D., Polymer Encapsulation within Giant Lipid Vesicles. *Langmuir* **2007**, 23, 7148-7154.
- (13) Parnell, A. J.; Tzokova, N.; Topham, P. D.; Adams, D. J.; Adams, S.; Fernyhough, C. M.; Ryan, A. J.; Jones, R. A. L., The efficiency of encapsulation within surface rehydrated polymersomes. *Faraday Discussions* **2009**, 143 (0), 29-46.
- (14) Howse, J. R.; Jones, R. A. L.; Battaglia, G.; Ducker, R. E.; Leggett, G. J.; Ryan, A. J., Templated formation of giant polymer vesicles with controlled size distributions. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (6), 507-511.

- (15) Ryan, A. J.; Mai, S.-M.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Booth, C., Ordered melts of block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3 (15), 2961-2971.
- (16) Xu, J.-T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S.-M.; Chaibundit, C.; Mingvanish, M.; Booth, C.; Ryan, A. J., Crystallization behavior of oxyethylene/oxybutylene diblock and triblock copolymers. *Polymer* **2003**, 44 (22), 6843-6850.
- (17) Battaglia, G.; Ryan, A. J., The evolution of vesicles from bulk lamellar gels. *Nat. Mater.* **2005**, 4 (11), 869-876.
- (18) Battaglia, G.; Ryan, A. J., Bilayers and Interdigitation in Block Copolymer Vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (24), 8757-8764.
- (19) Mai, S. M.; Fairclough, J. P. A.; Viras, K.; Gorry, P. A.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Booth, C., Chain Folding in Semicrystalline Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1997**, 30, 8392-8400.
- (20) Mai, S. M.; Fairclough, J. P. A.; Terrill, N. J.; Turner, S. C.; Hamley, I. W.; Masten, M. W.; Ryan, A. J.; Booth, C., Microphase Separation in Poly(oxyethylene)-Poly(oxybutylene) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1998**, 31, 8110-8116.
- (21) Mai, S. M.; Mingvanish, W.; Turner, S. C.; Chaibundit, C.; Fairclough, J. P. A.; Heatley, F.; Masten, M. W.; Ryan, A. J.; Booth, C., Microphase-Separation Behavior of Triblock Copolymer Melts. Comparison with Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **2000**, 33, 5124-5130.
- (22) Weir, M. P.; Heriot, S. Y.; Martin, S. J.; Parnell, A. J.; Holt, S. A.; Webster, J. R. P.; Jones, R. A. L., Voltage-Induced Swelling and Deswelling of Weak Polybase Brushes. *Langmuir* **2011**, 27 (17), 11000-11007.
- (23) Daillant, J.; Gibaud, A., X-ray and Neutron Reflectivity - Principles and Applications, *Springer, Heidelberg* **2009**.
- (24) Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C., X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* . **1993**, 54 (2), 181-342.
- (25) Masunaga, H.; Ogawa, H.; Takano, T.; Sasaki, S.; Goto, S.; Tanaka, T.; Seike, T.; Takahashi, S.; Takeshita, K.; Nariyama, N.; Ohashi, H.; Ohata, T.; Furukawa, Y.; Matsushita, T.; Ishizawa, Y.; Yagi, N.; Takata, M.; Kitamura, H.; Sakurai, K.; Tashiro, K.; Takahara, A.; Amamiya, Y.; Horie, K.; Takenaka, M.; Kanaya, T.; Jinnai, H.; Okuda, H.; Akiba, I.; Takahashi, I.; Yamamoto, K.; Hikosaka, M.; Sakurai, S.; Shinohara, Y.; Okada, A.; Sugihara, Y., Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8. *Polym. J.* **2011**, 43 (5), 471-477.
- (26) Ogawa, H.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Goto, S.; Tanaka, T.; Seike, T.; Takahashi, S.; Takeshita, K.; Nariyama, N.; Ohashi, H.; Ohata, T.; Furukawa, Y.; Matsushita, T.;

- Ishizawa, Y.; Yagi, N.; Takata, M.; Kitamura, H.; Takahara, A.; Sakurai, K.; Tashiro, K.; Kanaya, T.; Amemiya, Y.; Horie, K.; Takenaka, M.; Jinnai, H.; Okuda, H.; Akiba, I.; Takahashi, I.; Yamamoto, K.; Hikosaka, M.; Sakurai, S.; Shinohara, Y.; Sugihara, Y.; Okada, A., Experimental station for multiscale surface structural analyses of soft-material films at SPring-8 via a GISWAX/GIXD/XR-integrated system. *Polym. J.* **2013**, 45 (1), 109-116.
- (27) Di, Z.; Posselt, D.; Smilgies, D.-M.; Li, R.; Rauscher, M.; Potemkin, I. I.; Papadakis, C. M., Stepwise Swelling of a Thin Film of Lamellae-Forming Poly(styrene-*b*-butadiene) in Cyclohexane Vapor. *Macromolecules* **2012**, 45 (12), 5185-5195.
- (28) Wand, T.; Dunbar, A. D. F.; Staniec, P. A.; Pearson, A. J.; Hopkinson, P. E.; MacDonald, J. E.; Lilliu, S.; Pizzey, C.; Terrill, N. J.; Donald, A. M.; Ryan, A. J.; Jones, R. A. L.; Lidzey, D. G., The development of nanoscale morphology in polymer:fullerene photovoltaic blends during solvent casting. *Soft Matter* **2010**, 6, 4128-4134.
- (29) Cubitt, R.; Fragneto, G., D17: the new reflectometer at the ILL. *Appl. Phys. A.* **2002**, 74 (1), s329-s331.
- (30) Webster, J. R. P.; Langridge, S.; Dalglish, R. M.; Charlton, T. R., Reflectometry techniques on the Second Target Station at ISIS: Methods and science. *Eur. Phys. J. Plus* **2011**, 126(111), 112-117.
- (31) Nelson, A., Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39 (2), 273-276.
- (32) <http://octa.jp>.
- (33) Schuetz, P.; Greenall, M. J.; Bent, J.; Furzeland, S.; Atkins, D.; Butler, M. F.; McLeish, T. C. B.; Buzza, M. A., Controlling the micellar morphology of binary PEO–PCL block copolymers in water–THF through controlled blending. *Soft Matter* **2011**, 7, 749-759.
- (34) Greenall, M. J.; Schuetz, P.; Furzeland, S.; Atkins, D.; Buzza, M. A.; Butler, M. F.; McLeish, T. C. B., Controlling the Self-Assembly of Binary Copolymer Mixtures in Solution through Molecular Architecture. *Macromolecules* **2011**, 44, 5510-5519.
- (35) Complete Ease™ Data Analysis Manual . J. A. Woollam Co., Inc. **2008**.
- (36) Asada, M.; Jiang, N.; Sendogdular, L.; Sokolov, J.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Fukuto, M.; Yang, L.; Akgun, B.; Dimitriou, M.; Satija, S., Melt crystallization/dewetting of ultrathin PEO films via carbon dioxide annealing: the effects of polymer adsorbed layers. *Soft Matter* **2014**, 10, 6392-6403.
- (37) DOI: 10.5291/ILL-DATA.9-13-407.
- (38) Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, Fourth Edition. *Elsevier Science*: **2009**.
- (39) Albert, J. N. L.; Epps III, T. H., Self-assembly of block copolymer thin films. *Materials Today* **2010**, 13 (6), 24-33.

- (40) Luo, M.; Epps, T. H., Directed Block Copolymer Thin Film Self-Assembly: Emerging Trends in Nanopattern Fabrication. *Macromolecules* **2013**, 46 (19), 7567-7579.
- (41) Hamley, I. H.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Bates, F. S.; Towns-Andrews, E., Crystallization of nanoscale-confined diblock copolymer chains. *Polymer* **1996**, 37(19), 4425-4429.
- (42) Yamada, N. L.; Torikai, N.; Mitamura, K.; Sagehashi, H.; Sato, S.; Seto, H.; Sugita, T.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T.; Hino, M.; Fujiwara, T.; Takahashi, H.; Takahara, A., Design and performance of horizontal-type neutron reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF. *Euro. Phys. J. Plus* **2011**, 126, 108

## 研究業績

### [発表論文]

1) "Hydration and Ordering of Lamellar Block Copolymer Films under Controlled Water Vapor"

Y. Kamata, A. J. Parnell, P. Gutfreund, M. W. A. Skoda, A. J. C. Dennison, R. Barker, S. Mai, J. R. Howse, A. J. Ryan, N. Torikai, M. Kawaguchi, and R. A. L. Jones  
*Macromolecules* **2014**, 47 (24), 8682-8690

### [口頭発表・その他]

1) "両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成"

鎌田洋平, Andrew Parnell, Andrew Dennison, Robert Barker, Philipp Gutfreund  
Macimilian Skoda, Shaomin Mai, 鳥飼直也, 川口正美, Richard Jones  
*Polymer Preprints, Japan*, Vol. 61, No.2 (2012) 3467-3468

2) "The hydration and ordering of lamellar block copolymer films prior to the formation of polymer vesicles"

Kamata, Y, Parnell, A, Dennison, A, Barker, R, Gutfreund, P, Skoda, M, Mai, S, Torikai, N Kawaguchi, M, Jones, R  
*15th International Small Angle Scattering Conference, abstract, 2012*

3) "両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成"

鎌田洋平, Andrew Parnell, 鳥飼直也, 川口正美, Richard Jones  
*2013 年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, 2013, 26*

4) "両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成のその場解析"

鎌田洋平, 浅田光則, 鳥飼直也  
*フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 第3回成果報告会要旨集, 2014, 2*

5) "Hydration and ordering of lamellar block copolymer films prior to the formation of polymer vesicles"

Y Kamata, AJ Parnell, RAL Jones, AJC Dennison, R Barker, P, Gutfreund, MWA Skoda, S Mai, *ISIS Review of the Year 2012, 2012, 16*

### [受賞]

1) フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 第1回 堀江賞

"両親媒性ブロック共重合体薄膜の膨潤過程における秩序構造形成のその場解析" (2014)

### [参考論文]

1) "Depth Distribution of Component for the Thin Films of Binary Polystyrene Blends with Different Molecular Weights"

Kazuhiro AZUMA, Naohiro HARIYAMA, Yohei KAMATA, Norifumi L. YAMADA, Naoya TORIKAI, and Masami KAWAGUCHI, *JPS Conf. Proc. 2014*, In press.



## 謝辞

本研究は三重大学大学院 工学研究科 材料科学専攻 川口研究室において行われたものであります。本研究の遂行にあたり、川口正美教授、鳥飼直也准教授より、多大なるご教示とご指導、ご激励を終始賜りましたこと心から感謝申し上げます。本論分の審査過程において、数々のご指導とご助言を賜りました、伊藤敬人教授、堀内孝教授に深くお礼申し上げます。

本研究の着想および中性子反射率・分光エリプソメトリーの分析手法を取り入れるにあたり、多大なるご教授とご指導、ご助力を賜りました Sheffield 大学 Richard A. L. Jones 教授、Andrew J. Parnell 博士に深くお礼申し上げます。本研究の試料をご提供いただきました Sheffield 大学 Anthony J. Ryan 教授、Shaomin Mai 博士に深く感謝いたします。また Sheffield 大学 Jonathan R. Howse 博士には、中性子反射率実験にあたりご助言を賜りましたこと深く感謝いたします。

中性子反射率測定において、ILL では、Philipp Gutfreund 博士、Andrew J. C. Dennison 博士、Robert Barker 博士より、ISIS では、Maximilian W. A. Skoda 博士より、J-PARC では山田悟史博士より、格別なるご配慮とご協力を賜りました。厚くお礼申し上げます。

SPring-8 FSBL における X 線散乱実験において、増永啓康博士、小川紘樹博士をはじめ関係の皆様方より多大なるご協力を頂きましたこと、深くお礼申し上げます。また FSBL 利用にあたり、北九州市立大学 櫻井和朗教授、秋葉勇准教授、豊田工業大学 田代孝二教授、九州大学 高原淳教授、Stony Brook 大学 Tadanori Koga 教授より、数々のご指導とご助言を賜りましたこと、厚くお礼申し上げます。分光エリプソメトリー、斜入射 X 線散乱の同時測定装置開発においては、Sheffield 大学 Alan Dunbar 博士、株式会社リガク 伊藤和輝博士、大西巖仁氏、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社 佐藤崇信博士より数々のご助言とご協力を頂きましたこと深く感謝いたします。また放射光実験において、株式会社クラレ 浅田光則博士、大倉守氏、勝部勝義氏、三原一郎氏、津村佳弘氏にご協力いただきましたこと深く感謝いたします。

分光エリプソメトリー測定においては、Sheffield 大学 Tao Wang 博士より、数々のご助言を頂きましたこと深く感謝いたします。原子間力顕微鏡測定において、株式会社クラレ 高下幸子氏にご協力いただきましたこと深く感謝いたします。平均場理論計算において、新化学技術推進協議会の高分子 WG の皆様方および Hull 大学 D. Martin A. Buzza 博士よりご助言を賜りましたこと、厚くお礼申し上げます。また乾燥後の GI-SAXS での散乱像解釈において Sheffield 大学 J. Patrick A. Fairclough 教授よりご助言を賜りましたこと深く感謝いたします。

本研究を社会人博士課程として取組むにあたり、ご理解とご支援を頂きました、株式会社クラレ赤木孝夫氏、古宮行淳博士、高本克則氏、石井孝浩氏、藤原直樹氏、佐々木繁氏に心よりお礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、三重大学川口研究室の皆様方、Sheffield 大学高分子物理グループの皆様方、株式会社クラレのくらしき研究センターの皆様方より、様々なご協力を頂きましたこと、深く感謝いたします。

なお本研究の SPring-8 での実験は、課題番号 2011B7256、2012A7207、2013B7256 において実施させて頂きました。J-PARC での実験は、2013B0019 において実施させて頂きました。SPring-8 BL03XU (FSBL)、J-PARC BL16、ILL D17、ISIS INTER の利用機会を頂いたことを深く感謝いたします。