
動的平均場法を用いた高分子混合系薄膜の 相分離構造シミュレーション

Dynamic density functional study of the phase
separated structures of thin polymer blend film

森田裕史
Hiroshi Morita

川勝年洋
Toshihiro Kawakatsu

土井正男
Masao Doi

We study the phase-separated structures of thin polymer blend films using dynamic density functional simulations. Thin film is sandwiched between free surface and substrate wall, and we realize these effects in our simulations to include the void phase with the wall potential. We can obtain the simulation results of the layered structure near the free surface, that near the wall, and the bulk-like phase-separated structure inside the film. These structures have already been seen at the early time steps of our simulations. As the time evolves, the domain growth occurs, and at the free surface we can observe the transient roughening structures. We assume that the surface roughening is due to the formation of droplets on the polymer phase. In this simple model of the droplets, we consider the balance of the interfacial tensions among the two kinds of polymer phases and the void phase, and we can obtain the condition for the surface roughening. The simulations using the set of parameters derived from the roughening conditions can successfully reproduce the theoretically predicted structures.

1 はじめに

高分子材料関連のシミュレーション技術は、従来、原子・分子のミクロ領域の分子軌道法 (MO)、分子力学法 (MM) か、マクロ領域のCAEがその多くを占めていた。そこで、我々は、高分子材料の特性 (例えば、相分離、粘弾性) に重要と言われているメソ領域 (ミクローマクロ間の領域) のシミュレーション技術の開発に取り組んでいる。その研究テーマの1つとして、平均場理論¹⁾をベースとした高分子薄膜の相分離構造シミュレーションの開発を行った。

メソ構造のシミュレーションにはそのスケールの要請から、原子よりも大きなユニットで系を取り扱う粗視化及び、系の特性を決める要素のみを抽出したモデル化が必要となる。高分子薄膜の相分離構造の場合には、薄膜の構成物 (ポリマー、添加物)、固体壁 (基板) の効果、自由界面 (表面) の内部構造への影響、等が重要な問題となっ

ると思われる。よって、本研究では動的平均場法²⁻⁴⁾をベースとし、さらに固体壁 (基板)、自由界面の効果を取り入れることのできるモデル化を行い、シミュレーションを行った⁵⁾。

高分子薄膜の相分離構造の実験的解析は、主に深さ方向の濃度分布 (Depth Profile) 解析と、表面・断面の観察による解析が挙げられる⁶⁾。深さ方向の濃度分布は、SIMS (2次イオン質量分析) 等を用いて観察できる。Krauschらは⁷⁾、dPEP/PEP系の薄膜において、膜厚を変化させた際のDepth Profileの変化をNRA (核反応分析法) で観察し、相分離が自由界面、固体壁の両側から内部方向へと進行していく過程 (スピノーダル波) を報告している。一方、表面及び断面に関しては、AFM (原子間力顕微鏡) 等を用いて直接凹凸観察が行なえる。例えば、田中らは^{8,9)}、AFMを用いてPS/PVME混合系の超薄膜の自由界面において、液滴状構造の存在を示唆している。

次に、従来のシミュレーション研究について示す。固体壁近傍の構造に関する研究例¹⁰⁾として、TDGL (時間依存 Ginzburg Landau) 法¹²⁾を用いた Brown と Chakrabarti による2次元シミュレーションがある¹¹⁾。ここでは、定性的に固体壁近傍での層状ドメインの成長を説明している。長谷川と土井は³⁾、動的平均場法を用いた1次元のシミュレーションによりポリマー溶液中のポリマーの固体壁への動的吸着過程について、鎖の配位の詳細な結果を示している。一方、自由界面に関する研究として、Hariharan らは¹³⁾、平均場法を用いた1次元のシミュレーションによって、高分子混合系による空気 - ポリマー界面 (自由界面) 構造の記述に成功している。

本研究では、先の報告で用いられている方法を基にして、自由界面、固体壁近くを含めた薄膜全体の相分離構造のシミュレーションを行う方法の開発を行った。また、固体壁や自由界面といった摂動下でポリマーが作る内部構造と表面構造についての解析も行った。

2 薄膜相分離シミュレーション法

ベースとしている平均場法¹⁰⁾、動的平均場法^{2,4)}、及び薄膜相分離シミュレーション法⁵⁾の詳細は各文献を参照されたい。ここでは、高分子の取り扱い方法を中心に高分子混合系に対する表式を述べる。

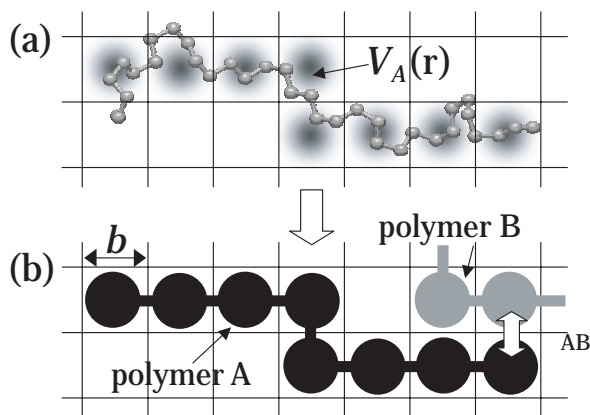


Fig. 1 Coarse-grained model of the polymers in the dynamic density functional formalism.

この方法では、図1(a)に示すポリマーを、図1(b)に示す Kuhn 長 b の平均的な場 ($V_K(\mathbf{r})$) 中にあるセグメントが N 個連なった粗視化された鎖のモデルとして表す。ここでのポイントは、1) 平均場近似により高分子を独立したセグメントの連結鎖として統計的に取り扱える点、2) それ以外の分子間相互作用はセグメント間の Flory のパラメーターに置き換える点である。これを用いると、 K 種セグメントが連なったポリマーは、以下のようにして取り扱

える。1つのホモポリマーの i 番目のセグメント位置が \mathbf{r}_i でかつ j 番目のセグメント位置が \mathbf{r}_j にある統計重率を $Q_K(i, \mathbf{r}_i; j, \mathbf{r}_j)$ (経路積分) と表すとする。これは、以下に示す発展方程式¹⁾に従う。

$$-\frac{\partial}{\partial t} Q_K(0, \mathbf{r}_0; i, \mathbf{r}) = \left[\frac{b^2}{6} \nabla^2 - V_K(\mathbf{r}) \right] Q_K(0, \mathbf{r}_0; i, \mathbf{r}) \quad (1)$$

$V_K(\mathbf{r})$ は、パラメーターと位置 \mathbf{r} における K 種セグメント濃度 $\rho_K(\mathbf{r})$ に依存する。 $V_K(\mathbf{r})$ には、平均場ポテンシャル及びパラメーターの効果等が含まれる。なお、固体壁からのポテンシャルについても、 $V_K(\mathbf{r})$ に加えて表す。

(1) 式の経路積分を用いると、位置 \mathbf{r} における K 種セグメント濃度 $\rho_K(\mathbf{r})$ は、

$$\rho_K(\mathbf{r}) = n \int \frac{d\mathbf{r}_0}{\int d\mathbf{r}_0} \frac{d\mathbf{r}_N}{\int d\mathbf{r}_N} Q_K(0, \mathbf{r}_0; i, \mathbf{r}) Q_K(i, \mathbf{r}; N, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

と表される。ただし、 N は鎖長、 \mathbf{r}_0 、 \mathbf{r}_N は0番目及び N 番目の K 種セグメントの位置、 n は系全体の鎖の総数を表す。

動力学計算は、この濃度場を化学ポテンシャルによる駆動力によって動的に変化させることで、 $\rho_K(\mathbf{r})$ の時間発展を計算する。時間発展方程式には、以下に示す拡散方程式を用いる。

$$-\frac{\partial}{\partial t} \rho_K(\mathbf{r}) = L_K \nabla^2 \frac{F}{\rho_K(\mathbf{r})} \quad (3)$$

但し、 F は系の自由エネルギーを、 L_K はセグメントの運動係数を表す。

薄膜シミュレーションに必要な固体壁の効果は、各ポリマーと固体壁との間の相互作用ポテンシャルを加えることで表す。気相については、Hariharan ら¹³⁾ による方法と同様に、系にポリマーとは別に1成分 void を加え、void 相として気相を取り扱うことで実現した。

上記の方法を用いた場合に入力として、ポリマー鎖の鎖長と形状、鎖の構成しているセグメント種、各ポリマーの体積分率、パラメーター、固体壁からのポテンシャルが必要となる。結果として、時間毎、若しくは平衡状態の各セグメントの各位置における体積分率等が得られる。

実際にシミュレーションで用いた条件について示す。本研究のシミュレーションは $64 \times 64 \times 64$ 及び、 $32 \times 32 \times 32$ の立方格子で行なっている。 64 格子の場合には、約 40 層分をポリマー薄膜となるよう計算を行なっており、Kuhn 長 (b) が 25Å 程度のポリマーでは、膜厚はおおよそ 100nm 程度に相当する。

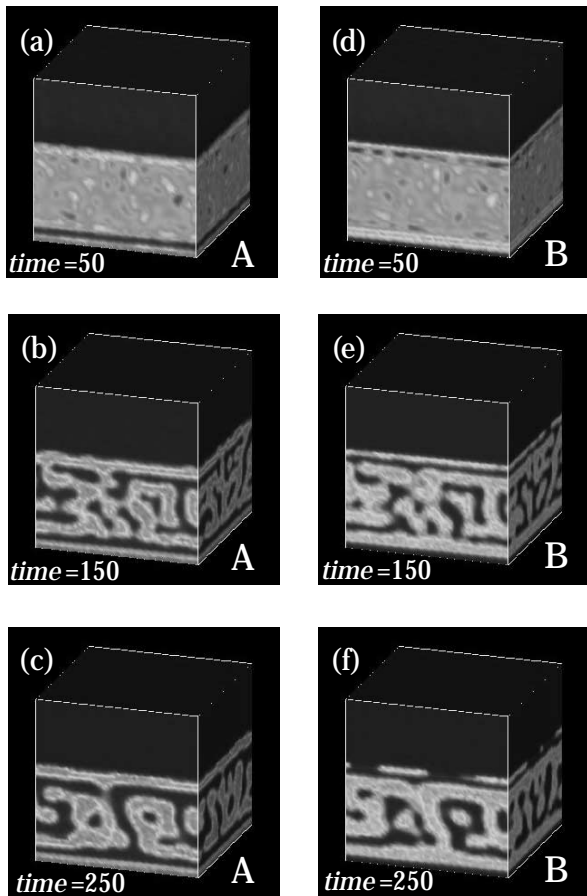


Fig. 2 3D images of calculated densities of polymers A ((a)-(c)) and B ((d)-(f)) for the time=50 ((a),(d)), 150((b),(e)), and 250((c),(f)). White and black areas show the regions of high and low densities of each species in the simulation box.

3 結果と考察

図2(a)(b)(c)(d)(e)(f)は、A/B混合系(シミュレーションではポリマーA/ポリマーB/voidの3成分系)薄膜の動的平均場シミュレーションで得られたtime=50, 150, 250におけるA及びBのセグメント濃度分布を3次元表示したものである。ここに示した時間ユニットは、無次元化により拡散の運動係数(式(3)中の L_K)を1にすることで決定される時間である。なお、今回のシミュレーションでは、ポリマーA, Bともに運動係数は1を用いた。具体的なシミュレーションに用いたパラメータは、ポリマーA, Bの鎖長=5、パラメータは $\chi_{AB}=1.0$, $\chi_{AV}=2.0$, $\chi_{BV}=1.8$ である。これらのパラメータを用いた場合、void、ポリマーA, Bが主成分となる3相に分離するパラメータであることをFlory-Huggins自由エネルギー¹⁾を用いて理論的に確認している。図の見方として、白い部分が各成分の高濃度領域を、黒い部分が低濃度領域を表す。図2では、シミュレーションボックス

中で下から約2/3の部分に高分子薄膜が、上部約1/3に気相が形成されていることがわかる。また、固体壁(基板)は、図の下面に位置する。

まず、薄膜部分についての結果を説明する。図2(c)(f)より、基板近くでポリマーA及びBの高濃度領域が交互に表れる層状の相分離構造が観察できる。また、気相との境界である自由界面近くにも層状の相分離が見られる。この理由は、ポリマーA-固体壁間の引力をBより大きく設定していること、ポリマーAの方が強くvoidと反発するパラメータを用いていること、界面という境界が近くに存在するために鎖の配位が拘束されることが考えられる。また、これらの層状の相構造以外に膜内部では、不規則なバルクの相分離構造が得られた。以上より、固体壁近く、自由界面近く、内部の3つの領域での相分離が進行していることが結果として示された。上記の3つの相分離過程は、time=50において既に始まっていることも注目すべきことである。

次に、自由界面近傍に見られる動的挙動に注目する。時間毎のvoid-ポリマー界面を示した図が、図3である。こ

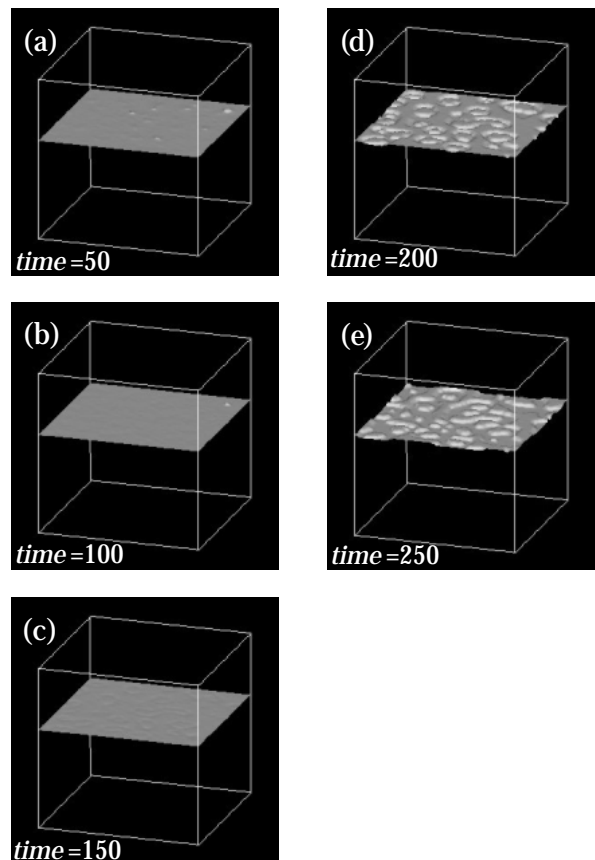


Fig. 3 Calculated interfacial structures between the polymers and the void at the time=50(a), 100(b), 150(c), 200(d), and 250(e).

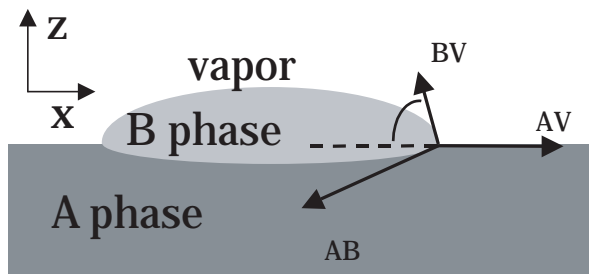


Fig. 4 Model for Neumann triangle condition. This shows the equilibrium force balance among the interfacial tensions, σ_{AB} , σ_{AV} and σ_{BV} . Definition of angle β is also shown in this figure.

の図から、初期では自由界面の形状はほぼ平らであるが、 $time=200$ 以降凹凸がはっきりと表れることがわかる。表面の形状は、 $time=200$ (図3 (d)) では、へこみのような穴状のものが表面に現れてきているが、 $time=250$ (図3 (e)) では、穴が広がった後に取り残された島状 (液滴状) の構造へと変化している。この原因を深さ方向の分布解析を用いて行ったところ、液滴構造を形成している表面近くのポリマーBの量が減少し、内部へと移行していることが明らかとなった。よって、表面近くのポリマーBの量の減少により、層構造から液滴状の凸凹へと構造転移が起こったと考えられる。このことから、表面構造は内部の相分離の進行と関係があることが示唆できる。なお、Kleinらのグループの実験では¹⁴⁾、相分離の進行過程で表面の穴状から島状への移行が確認されていることから、実験との対応が考えられる。

では、この表面構造において液滴状構造と層構造との間の転移はどのようにして決定されるのか? 少なくとも液滴構造を一時的に維持するためには、その界面で界面張力が釣り合わなくてはならない¹⁵⁾。そこで、図4にある液-液界面における界面張力の釣り合いの式であるNeumannの式¹⁶⁾を用いて検討を行った。これを用いると、界面張力 σ_{AB} (A-B相間) σ_{AV} (A-V相間) σ_{BV} (B-V相間) の釣り合う条件より、液滴構造が生成する条件は

$$(\sigma_{AB} + \sigma_{BV}) - \sigma_{AV} > 0, \quad (4)$$

$$(\sigma_{AV} + \sigma_{BV}) - \sigma_{AB} > 0, \quad (5)$$

$$(\sigma_{AV} + \sigma_{AB}) - \sigma_{BV} > 0 \quad (6)$$

となる。式(4)(6)より、鎖長 $N_A = N_B = 5$ の場合、 $\sigma_{AB} = 0.8$, $\sigma_{AV} = 2.0$, $\sigma_{BV} = 1.9$ を1つの解として理論的に求めた。今回は表面近傍のみが必要となるため、膜厚約 $7b$ 程度の超薄膜のシミュレーションを $32 \times 32 \times 32$ の立方格子上で行った。その他のシミュレーション条件は、時間を

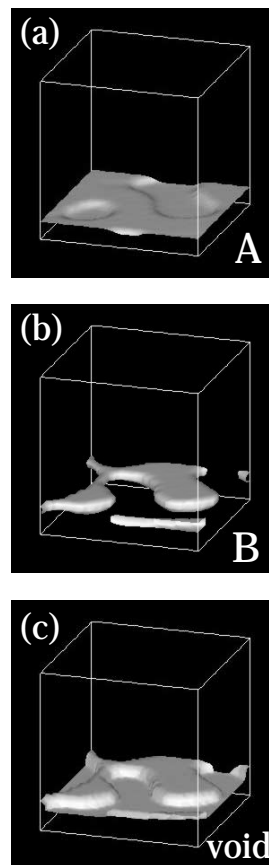


Fig. 5 Calculated interfacial structure of polymer A (a), polymer B (b), and the void (c).

$time=2500$ まで行った以外は同じ条件で行っている。図5 (a) (b) (c) の各図は、シミュレーションによって得られたポリマーA、B、voidの界面構造を示す。この図においても薄膜は箱の下部に存在し、ポリマーA相の上にポリマーB相、それ以外の上層はvoidの相となっている。今回void相の厚さは、境界条件等の影響を押さえるために、図2のシミュレーションと同じ程度とした。

図5(a)(b)の各ドメインの界面構造から、Aドメインの上に液滴状とまで言わないがBドメインが存在している結果が得られた。また、voidとの界面構造は図5(c)より、上に凸のはっきりとした突起が観察できる。よって、理論的に図4で仮定した液滴構造と一致した結果が得られた。ここには示していないが、他の条件においても同様に、理論からの予測構造とシミュレーションの結果で一致が見られたことを付け加えておく。

以上より、界面張力の釣り合いから検討した条件について、シミュレーションによって再現が行えたことから、界面張力の効果が表面構造に対して、非常に重要な役割を果たしていることが示唆できた。

4 まとめ

本研究では、動的平均場をベースとした高分子薄膜における相分離構造シミュレーション法の開発、及びその一連の結果を示した。ここでは、固体壁、自由界面という両界面の効果について主に着目した。固体壁近傍では、吸着の効果、動きが拘束される効果から層状の相分離構造が得られた。一方、自由界面では、層構造以外に凹凸構造が観察され、実験と一致する結果が得られた。以上より、薄膜全体の構造を決定する上で、これらの効果は、非常に重要であることを示唆できたと考えている。また、表面の凹凸現象について、界面張力の釣り合いの観点から解析を行った。界面張力の釣り合いを利用し条件検討を行った上でのシミュレーションにより、表面に液滴状に近い構造が得られた。よって、界面張力が表面の凹凸を作る上で1つの重要な要素であると考えられる。

これらの結果から、今回のモデル化(粗視化)を行ったシミュレーションは、メソ構造を決定する要因の解析やスクリーニングの方法として、非常に有用であることも示すことができたと考えている。

今回開発したシミュレーション法は、薄膜に適用させるためのものであるが、動的平均場法自体の適用を考えた場合、さらに広い範囲で検討できると考えている。ただし、様々な系について対応するためには、その系に適するための理論・計算法の修正が必要である。そしてその修正はモデル化(粗視化)にも関係することから、各材料への構造(特に相分離構造)の制御・決定に必要な条件のスクリーニングを行えるツールとして、有用となると思われる。今後、様々な系に適用し、材料開発へ役立てるための応用を検討したいと考えている。

謝辞

本研究は、経済産業省の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が(財)化学技術戦略推進機構に委託した、大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム」(通称「土井プロジェクト」)の下で行われたものである。

発表紙

森田裕史、川勝年洋、土井正男、高分子論文集, 56, 674 (1999)

引用文献

- 1) de Gennes, “高分子の物理-スケーリングを中心にして-”, 吉岡書店, (1984).
- 2) J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9202 (1993).
- 3) R. Hasegawa, M. Doi, *Macromolecules*, **30**, 3086 (1993).
- 4) 本田 隆、浦下真治、森田裕史、長谷川龍一、川勝年洋、土井正男、高分子論文集, **56**, 762 (1999).
- 5) 森田裕史、川勝年洋、土井正男、高分子論文集, **56**, 674 (1999).
- 6) 黒崎和夫、表面科学, **19**, 2, (1998).
- 7) G. Krausch, C. A. Dai, E. J. Kramer, J. F. Marko, F. S. Bates, *Macromolecules*, **26**, 5566 (1993).
- 8) K. Tanaka, J.-S. Yoon, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **28**, 934 (1995).
- 9) T. Kajiyama, K. Tanaka, S.-R. Ge, A. Takahara, *Prog. Surf. Sci.*, **52**, 1 (1996).
- 10) G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, “Polymers at Interfaces,” Chapman and Hall, London, (1993) Sec. 4.
- 11) G. Brown, A. Chakrabarti, *Phys. Rev. A*, **46**, 4829 (1992).
- 12) J. D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, “Phase Transitions and Critical Phenomena”, **Vol. 8**, Academic Press, New York, (1983).
- 13) A. Hariharan, S. K. Kumar, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6516 (1993).
- 14) R. Yerushalmi-Rosen, T. Kerle, J. Klein, *Science*, **285**, 1254 (1999).
- 15) H. Morita, T. Kawakatsu, and M. Doi, to be submitted.
- 16) S. Wu, “Polymer Interface and Adhesion”, Marcel Dekker, NY (1982) p 14.