

有機高分子超薄膜の精密構造制御と表面・界面ダイナミクス評価

有田, 寛

<https://doi.org/10.15017/1441190>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

学位論文

有機高分子超薄膜の精密構造制御と
表面・界面ダイナミクス評価

有田 寛

「有機高分子超薄膜の精密構造制御と表面・界面ダイナミクス評価」

目次

第1章 序論

1.1. 研究の背景および目的	1
1.2. ポリマーブラシの調製と物性	5
1.3. 有機・無機ハイブリッド型ソフトマター	8
1.4. 本論分の構成	9
1.5. 参考文献	13

第2章 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼすグラフト密度および分子量分布の影響

2.1. 諸言	19
2.2. 実験	
2.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定	20
2.2.2. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜の調製	22
2.2.2.1. シリコン基板表面への ATRP 開始剤の固定化	22
2.2.2.2. 表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜の調製	23
2.2.2.3. フロート法による重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜の調製	24
2.2.3. 中性子反射率測定に基づく重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面での分子鎖混合挙動評価	
2.2.3.1. 中性子反射率測定の概要	26
2.2.3.2. 中性子反射率測定の原理	27
2.2.3.3. 飛行時間型反射率計	30
2.2.3.4. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜の中性子反射率測定	30
2.3. 結果および考察	
2.3.1. 表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜の調製	32
2.3.2. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼすグラフト密度の影響	34
2.3.3. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼす分子量分布の影響	36

2.3.4. ポリスチレンブラシ薄膜上ポリスチレン薄膜の熱安定性	39
2-4. 結論	40
2.5. 参考文献	41

第3章 精密構造制御したポリマーブラシ調製と重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面の分子鎖熱運動性および界面構造評価

3.1. 諸言	44
3.2. 実験	
3.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定	44
3.2.2. 水面上で安定な Langmuir 膜を形成できる ATRP 表面開始剤の合成	46
3.2.3. C11-ATRP initiator の Langmuir 膜調製	47
3.2.4. C11-ATRP initiator の Langmuir-Blodgett 膜調製	47
3.2.5. 表面開始剤 ATRP 法による多分散ポリスチレンブラシ薄膜調製	47
3.2.6. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ二層膜調製	48
3.2.7. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ二層膜の中性子反射率測定	48
3.3. 結果および考察	
3.3.1. LB 法による ATRP 表面開始剤のシリコン基板上固定化	49
3.3.2. 表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜の調製	51
3.3.3. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面での分子鎖混合によって形成される界面構造評価	53
3.3.4. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面での分子鎖熱運動性評価	57
3.4. 結論	65
3.5. 参考文献	66

第4章 水平力顕微鏡測定によるポリスチレンブラシ薄膜表面の分子鎖熱運動性評価

4.1. 諸言	68
4.1.1. SFM の原理	68
4.1.2. 水平力の温度依存性評価	69
4.1.3. 水平力の走査速度依存性評価	70
4.1.4. ダイヤモンドチップを用いた水平力顕微鏡測定	72
4.2. 実験	
4.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定	73

4.2.2. C11-ATRP initiator の Langmuir-Blodgett 膜調製	74
4.2.3. 表面開始剤 ATRP 法によるポリスチレンブラシ薄膜調製	74
4.2.4. PS スピンキャスト薄膜調製	75
4.2.5. 水平力顕微鏡測定	75
4.3. 結果および考察	
4.3.1. LB 法によって固定化した開始剤単分子膜から表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜調製	76
4.3.2. LFM 測定によるポリスチレンブラシの表面分子運動性評価	78
4.4. 結論	85
4.5. 参考文献	86

第 5 章 ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価

5.1. 諸言	89
5.1.1. 中性子反射率法によるポリスチレンマトリックス界面におけるポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法	89
5.2. 実験	
5.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定	97
5.2.2. 表面開始 ATRP 法によるポリスチレンブラシ調製	92
5.2.3. 重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ二層膜および重水素化ポリスチレン/ポリスチレン二層膜調製	92
5.2.4. 重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ二層膜および重水素化ポリスチレン/ポリスチレン二層膜の中性子反射率測定	92
5.3. 結果および考察	
5.3.1. Wet ブラシ関係にある重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ界面における分子鎖混合挙動	93
5.3.2. ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価	103
5.3.3. ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の界面分子鎖混合挙動と <i>minor chain</i> の影響	105
5.4. 結論	108
5.5. 参考文献	109

第 6 章 水面上圧縮過程における有機無機層状ペロブスカイト薄膜の形成過程、その界面構造および分子運動性の評価

6.1. 緒言	111
6.1.1. Langmuir 膜	112
6.1.2. 表面圧測定	113
6.1.3. 単分子膜調製装置 (LB トラフ)	115
6.1.4. 表面圧-面積曲線 (π -A 曲線)	116
6.1.5. Langmuir Blodgett (LB)膜	118
6.2. 実験	
6.2.1. 脂肪族アミン臭化物単分子膜の π -A 曲線測定および反射スペクトル測定	121
6.2.2. Langmuir Blodgett 膜調製	122
6.2.3. 原子間力顕微鏡による表面形態観察	122
6.2.4. ステアリン酸 Langmuir 膜および LB 膜の中性子反射率測定	122
6.2.5. X 線反射率測定による LB 薄膜の構造解析	123
6.2.6. 層状ペロブスカイト薄膜の水平力顕微鏡測定	123
6.3. 結果および考察	
6.3.1. ドコシルアミン単分子膜の π -A 曲線と反射スペクトル	124
6.3.2. 原子間力顕微鏡によるドコシルアミン LB 膜の表面形態観察	125
6.3.3. 中性子反射率測定によるステアリン酸 Langmuir 膜および水平引き上げ法で調製したステアリン酸 LB 膜の構造評価	127
6.3.4. X 線反射率法によるドコシルアミン LB 膜の構造解析	129
6.3.5. 水平力顕微鏡測定による層状ペロブスカイト薄膜表面の分子運動性評価	131
6.4. 結言	133
6.5. 参考文献	135

第7章 総括

7.1. 総括	137
---------	-----

謝辞

第 1 章

序論

1.1. 研究の背景および目的

ソフトマターの表面・界面に興味をもった de Gennes は、1991 年にノーベル物理学賞を受賞した。それから 20 年以上経過した現在でも、高分子に代表されるソフトマターおよび有機 EL などの無機物とのハイブリッド型ソフトマターは、高機能材料として注目されており、応用展開が活発に行われている。

これらソフトマターの機能性は、媒体との接触のもとで発現されるため、材料表面の凝集構造および分子鎖熱運動特性（ダイナミクス）と密接に関係している。このため、高度に機能化された表面を調製するためには、表面・界面における分子鎖の凝集構造および分子鎖熱運動特性を理解することが重要である。表面・界面は、バルクとは異なったエネルギー状態にあることが知られており、バルクの系で得られた知見をそのまま表面・界面に用いることはできない。今後さらなる発展に向け、ソフトマターの表面・界面における現象を理解することが、極めて重要であることは明らかである。

機能材料化学におけるソフトマターの分野を飛躍的に発展させるためには、材料の更なるスケールダウンが必要不可欠である。実際に、厚さ 100 nm 以下の薄膜がナノコーティング、高分子レジスト、有機積層デバイス、医用材料など幅広い用途で使用されている。ナノサイズのソフトマターは、バルク材料とは異なる分子鎖熱運動性、分子鎖凝集状態、力学物性を示すことが知られているが、材料設計のための知見が十分であるとは言えず、今後更なる発展が望まれている。

本研究では、精密に構造制御したポリマーブラシ薄膜や Langmuir Blodgett (LB) 膜などの有機超薄膜を調製し、表面・界面の分子鎖凝集構造解析および分子鎖熱運動性評価を行い、表面・界面において起こっている現象について理解を深め、材料設計のための新たな知見を得ることを目的とする。

固体材料の機能発現において表面・界面の果たす役割は極めて大きく、その精密な構造制御が高機能化に直接結びつく。ポリマーブラシ等の有機超薄膜による表面改質は、医用デバイス、精密電子機器、センサー、自動車など最先端の分野で重要である。近年、ポリマーブラシの研究分野は、リビングラジカル重合法の表面グラフト重合への適用によって、鎖長および分子量分布の精密制御を可能とし、またそのグラフト密度は、いわゆる濃厚ブラシ領域に達し、新規ポリマーブラシ系が実現された (1.2. ポリマーブラシの調製と物性の項参照)。

ポリマーブラシの持つ特異な表面特性は、高いグラフト密度によりポリマー鎖が浸透圧効果も相まって表面から垂直方向に伸張された構造をとることに由来する。ポリマーブラシの表面特性にはグラフト密度が大きく影響しているが、これまで表面特性のグラフト密度依存性を詳細に議論した研究はない。

また、ポリマーブラシの界面および表面の分子鎖熱運動性は、スピンキャスト薄膜と比較しても異なっているといわれている。これまでに先行研究があるが、ポリマーブラシ薄膜およびスピンキャスト膜の最表面分子運動性を詳細に評価・解明した例はない。

さらに、ポリマー鎖の階層的なダイナミクスや凝集構造に関する詳細な研究、さらに、気体、液体などの種々の界面におけるポリマーブラシの表面構造解析とダイナミクス評価は行われていない。グラフト密度、膜厚、分子量分布を制御したポリマーブラシ薄膜を調製し、表面・界面特性の評価を行う必要がある。

高分子固体膜表面の分子鎖熱運動性に関する議論は、1990年中頃から盛んに行われてきた。Kajiyamaらは、原子間力顕微鏡の原理を応用した走査粘弾性顕微鏡 (SVM) を試作し、高分子固体表面における分子運動特性評価のさきがけとなった。SVMに代表される走査フォース顕微鏡測定に基づき、ポリスチレン (PS) 薄膜表面のガラス転移温度は、バルクのそれと比較して著しく低下し、かつ、顕著な分子量依存性を示すことを明らかにした。この結果は、PS薄膜表面の分子運動特性がバルクのそれと比較して著しく活性化していることを示している。この分子運動特性の活性化は、主鎖と比較して低表面自由エネルギー成分である分子鎖末端が表面に局在化することにより、過剰な自由体積が誘起されると説明されている。また、表面における協同運動性の低下も表面分子運動特性の活性化の要因であると説明され、高分子表面の分子運動特性が膜内部のそれと比較して活性化していると結論づけている^{1,2,3}。

高密度にグラフトされたポリマーブラシ薄膜の表面分子鎖熱運動性は、バルクだけでなく、スピンキャスト膜に比べても異なると予想される。しかし、Tanakaらは、ポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシ薄膜とそのスピンキャスト薄膜の水平力の温度依存性を評価し、表面に存在する PMMA 鎖の α 緩和および β 緩和に有意な差は認められなかったと報告した⁴。しかしながら、これまでにポリマーブラシ薄膜表面における水平力の走査速度依存性を評価した例はなく、表面分子鎖熱運動性評価は検討されていない。しかも、PMMA の系は基板との相互作用が強く、表面の分子運動性に影響が出やすい。したがって、ポリマーブラシの表面分子鎖熱運動性の解明に向けて、さらなる議論が必要であるといえる。

これまでにポリマーブラシの表面特性に関する多くの研究がなされてきたが、前述の通り、ポリマーブラシの種々の時間スケール、運動単位での階層的な分子鎖のダイナミクスを詳細に研究した例が無い。ポリマーブラシの持つ特異な性質は、分子鎖が基板に対し垂直方向に密に充填した分子状態に起因するものであり、表面の機能性を分子鎖の凝集状態、運動性の視点から解明することは重要である。

特異的な性質を持つポリマーブラシを用いた表面改質に関する研究は、数多く行われており、その分子鎖凝集構造に関しても議論されてきた。本研究グループでは、GIXPCS あるいは EWDLS 等の種々の時間および空間スケールでの高分子薄膜のダイナミクスを評価できるようになり、ポリマーブラシの研究にも応用され始めている^{5,6,7,8}。本研究は、基板上に固定化された高分子鎖のグラフト密度と高分子鎖ダイナミクス、高分子鎖凝集状態および表面物性の関係を検討することに主眼をおいた。精密重合により得られたポリマーブラシの高分子鎖ダイナミクスおよび凝集状態、さらには表面物性のグラ

フト密度依存性を精密に評価した研究は本研究が初めてである。

材料として高分子の特性向上を志向する場合、媒質との界面での分子鎖熱運動性や分子鎖凝集状態を理解することが非常に重要である。液体や固体等の異種相と接した高分子の界面に関しては、界面が液体や固体で覆われているため、実験的に直接評価することが困難であったが、走査プローブ顕微鏡や光および量子ビームを用いた測定技術の発展等によって、いくつかの研究がスピンキャスト薄膜の系において検討されている。Tanaka、Nagamuraらは光化学的な手法を用いることで、無機固体界面の分子運動特性を評価しており、無機固体界面において高分子の分子鎖熱運動性が抑制されていることを明らかにした。また、液体界面での分子運動特性に関しては、Fujii、Tanakaらによって水中での水平力顕微鏡に基づき評価されている。Atarashi、Tanakaらは、非溶媒中におけるポリメタクリル酸メチル(PMMA)薄膜の密度分布を中性子反射率測定に基づき評価し、水界面においては、PMMA 分子鎖がセグメントレベルで溶解することを明らかにした⁹。また、水よりも PMMA と親和性の低いヘキサン界面においては、水を用いた際のようなセグメント溶解は起こらず、メタノール中では膜全体が膨潤することを明らかにした⁹。工業的にも、異種相と接した高分子界面の構造や運動性を理解することは、異種媒体と接した状態で発現するぬれ性・生体適合性・摩耗性・接着性等の界面特性に直接影響を与えるため、重要であるといえる。以上のように、良溶媒、貧溶媒、非溶媒、無機固体界面における高分子の分子鎖熱運動性および分子鎖凝集状態について検討がなされてきた。

一方、ポリマーブラシの媒質界面における特性解析に関する詳細な議論は、未だに少ない現状である。Kobayashiらは、水中におけるポリマーブラシのトライボロジー特性を評価し、親水性の高いPoly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) ブラシ同士の摩擦力は非常に小さく、さらに湿潤大気中でも低摩擦特性を示したことから、ブラシ同士の界面に存在する吸着水が潤滑剤としての役割を果たしていると報告した¹⁰。本研究では、媒質として高分子に注目し、ポリマーマトリックス界面に存在するポリマーブラシ鎖の分子鎖熱運動性や分子鎖凝集状態を議論する。ポリマーブラシで修飾した無機材料は、ポリマーマトリックス中で優れた分散特性を有している。White、Sueらは、濃厚ポリマーブラシではないが、高分子で修飾された表面を持つ無機材料をポリマーマトリックス中に分散させ、力学物性を向上させている¹¹。また、マトリックス中のポリマー鎖とブラシ鎖が絡み合うことで強固な界面を形成し、ポリマーマトリックスと強く接着させることが可能であると考えられている。これら、分散特性および接着特性は、ポリマーマトリックス界面におけるポリマーブラシ鎖の分子鎖熱運動性や分子鎖凝集状態に大きく関係している。本研究によって得られる知見は、分散性や接着性の向上だけでなく、材料としてのポリマーブラシが持つ潜在的な能力を発揮させ、新規な機能材料の開発にも繋がると期待される。

1.2. ポリマーブラシの調製と物性

高分子鎖が材料表面に固定化された分子組織のことをポリマーブラシと呼ぶ¹²。ポリマーブラシ中のポリマーは、高分子鎖末端あるいは内部のセグメントが基板表面に固定化されているために、その分子運動性は大きな制約を受ける。また、グラフト化されたポリマーの占有面積によって基板からの相互作用のみならず、高分子間での相互作用も示すようになる。Figure 2-1に、ポリマーブラシ構造とグラフト密度の関係について示す。グラフト密度とは、 1 nm^2 あたりにグラフト鎖が占める割合を示す(単位は、 $\text{chains} \cdot \text{nm}^{-2}$)。グラフト密度が $0.01 \text{ chains} \cdot \text{nm}^{-2}$ 以下の場合、隣接する高分子鎖同士は相互作用をしないために、ポリマー鎖は3次元方向に広がるために、フリーポリマーの $2R_g$ (R_g :平均自乗回転半径)と近い値を示す(マッシュルーム構造)。一方、グラフト密度が高くなり準希薄溶液の状態までグラフト密度が高くなると、グラフト鎖同士は相互作用を示すようになり、基板から垂直方向に伸張した構造体を形成する(準希薄ブラシ構造)。更に、グラフト密度が高くなるとブラシ鎖間に高い浸透圧が働くようになり、垂直方向に延伸した構造体を形成するようになる(濃厚ブラシ構造)。ポリマーブラシ内部のポリマー濃度は濃厚領域に達しているためにブラシ鎖間に高い浸透圧が働くために、ブラシの長さは伸びきり鎖に匹敵するほど高くなり、極めて高い圧縮弾性率を示す。

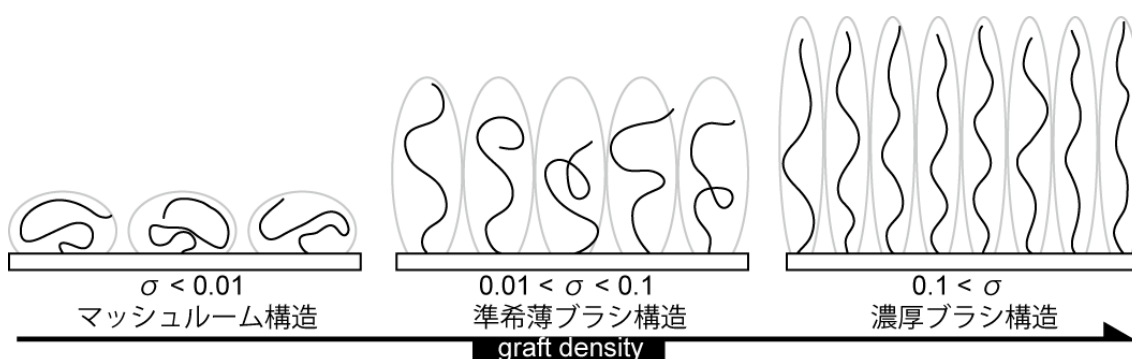


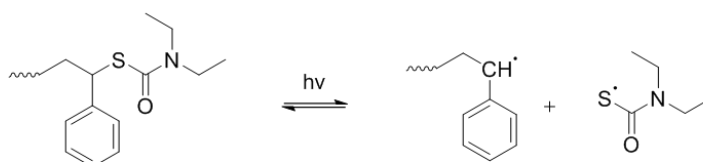
Figure 1-1. Schematic image of polymer brushes with different graft densities.

しかしながら、高密度ポリマーブラシの概念や理論は de Gennes¹³や Milner¹⁴らによって提唱されていたものの、実験結果との対応についてはされてこなかった。当時、研究されていたポリマーブラシは高分子を物理的に吸着させる、あるいは反応部位を有する高分子を化学反応により固定化させる手法(Grafting to 法)をとっていったためである。Grafting to 法で調製したポリマーブラシは、ポリマー鎖を固定化する際に立体障害が生じやすく、グラフト密度が高くならないためである。また、基板に固定化した開始剤から表面開始重合法によりポリマー鎖をグラフト化する手法もあるが(Grafting from 法)、重合制御の手法が確立されておらず、高密度ブラシを調整することは困難であった。従来の実験技術で達成しうる密度は、グラフト鎖がオリゴマーの場合を除き、「準希薄ブ

ラシ」の密度領域に限定されていた。

ところが、1980年代中頃になって、これまではアニオン重合やカチオン重合など限られた系にしか存在しなかったリビング重合系がラジカル重合でも発見されるようになった。

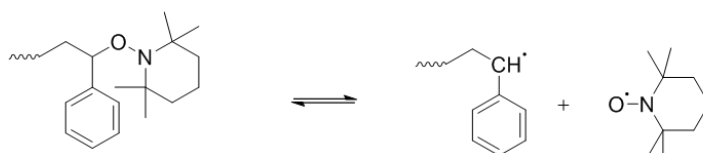
(a) イニファータ重合



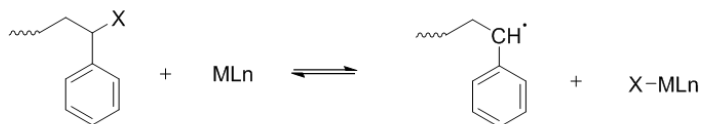
(b) ヨウ素移動重合



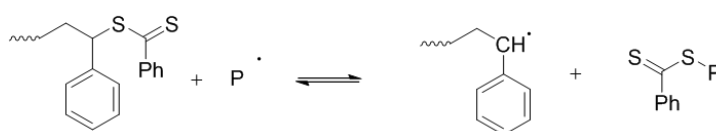
(c) ニトロキシル系 (ニトロキシル媒介重合、NMRP)



(d) ハロゲン化アルキル/遷移金属錯体系 (原子移動ラジカル重合、ATRP)



(e) RAFT重合



Scheme 1-1. Living Radical Polymerization.

リビングラジカル重合の先駆けとなったのは大津らによるイニファータを用いた重合¹⁵、^{15b}、建元らによるヨウ素移動重合¹⁶に代表される独自の研究が行われてきたが、それぞれ生成ポリマーの分子量制御や、適用単量体の範囲に課題が残されており、より一般的なリビングラジカル重合系の開発が求められていた。しかし、1990年代中期になってリビングラジカル重合や精密制御ラジカル重合に関する研究が活発になり、精密に制御されたラジカル重合系が数多く報告された。これらの代表的な手法として、解離-結合機構に基づくニトロキシル系リビングラジカル重合¹⁷や遷移金属錯体を触媒にハロゲン原子の連鎖移動機構に基づく原子移動ラジカル重合 (ATRP)^{18, 18b}や交換連鎖移動機構に基づく可逆的付加-解裂連鎖移動(RAFT)¹⁹などがある。このように飛躍的な発展を遂げ

たりビングラジカル重合法を **grafting from** 法に適用することにより、長さのそろった高分子を極めて高い密度でグラフトすることが可能になった²⁰。そのグラフト密度は、「濃厚ブラシ」の領域まで達するようになり、これまでに実現しなかった新規の高密度ブラシが合成できるようになった。

このポリマーブラシ表面の分子物性には、これまでには見られなかった多くの現象が報告されている。シリコン基板表面にグラフトされたポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシの例では、良溶媒(トルエン)に膨潤した状態の構造と物性は、原子間力顕微鏡(AFM)による表面間力測定により評価されており^{21,22}、カンチレバー先端に固定化したシリカ粒子(直径10 μm)により、膨潤ブラシ層を圧縮した時のフォースカーブ(表面間力の距離依存性)を測定すると、ある距離 L_c でグラフト鎖の立体反発による反発力が観測され始める。この L_c は、ブラシ層の平均膨潤膜厚に相当し鎖長およびグラフト密度の増大につれて大きくなる。Figure 2-2に、 L_c と重量平均の伸びきり(all-transコンフオメーション)鎖長($L_{c,w}$)との比をモノマー断面積あたりのグラフト密度(σ^*)に対して両対数プロットしたものである。従来研究されてきた「準希薄ブラシ」の結果と比べると、リビングラジカル重合法適用によりグラフト密度が約1桁向上し、その結果 L_c が伸びきり鎖長の約80%にも達成する。高度に伸長された、文字通りのポリマーブラシが形成されることが明らかになった^{23,24}。

高密度ブラシの特徴は、圧縮に対する強い反発(抵抗)力であり、準希薄ブラシで成立する圧縮抵抗に関するスケーリング則がもはや成立せず、膨潤膜の圧縮弾性率はグラフト鎖長とともに増大することが明らかにされた。この大きな立体反発力は、コロイド粒子表面にグラフトした場合に高い分散安定性を付与できるものと期待される。一方、乾燥状態での高密度ポリマーブラシ物性は、溶媒を除くとブラシは収縮するが、なお高い異方性を有しており、高密度PMMAブラシのガラス転移温度(T_g)を温度可変分光エリプソメトリー法により評価すると、その値は、等価なPMMA鎖の準希薄ブラシやキャスト膜に比べて高くなっている。特に、界面効果無視できる十分に厚い膜においても約10 K高く、グラフト鎖の伸長(配向)効果によると結論される。このグラフト鎖の配向効果のため、熔融ブラシの膜厚方向の圧縮弾性率が等価なキャスト膜と比較して約50%高いことも示された。これは、グラフト鎖がランダムコイル状態よりも高度に伸長されているためであり、古典的な非ガウス網目鎖モデルによって定性的に説明される。このように、表面グラフトという界面効果が膜のバルクな性質に及ぶことが明らかとなり、高次構造制御の重要性を実証するとともに、高分子材料設計指針を示唆するものである。

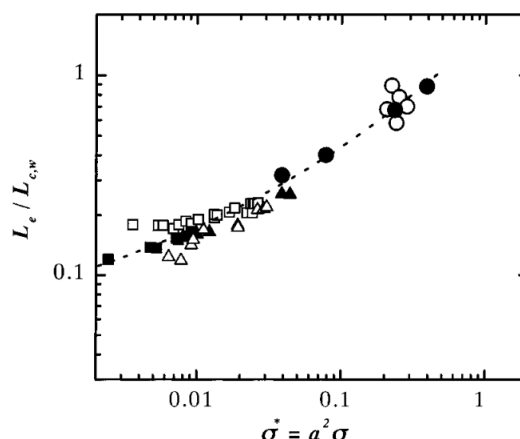


Figure 1-2. Plots of $L_e/L_{c,w}$ vs dimensionless graft density $\sigma^*=a^2\sigma$; (a) PS-poly(dimethylsiloxane) block copolymers: \square ($M_{w,PS} = 60,000$) and \blacksquare ($M_{w,PS} = 169,000$). (2) PEO-PS block copolymers: \triangle ($M_{w,PEO} = 30,800$) and \blacktriangle ($M_{w,PEO} = 19,600$). (3) PMMA brushes: \circ ($M_w = 31,300-267,400$) \bullet ($M_w = 71,400$) reported by Fukuda et al.

1.3. 有機・無機ハイブリッド型ソフトマター

高分子市場における合成高分子材料の開発の歴史は、合成（シーズ）先導型および市場（ニーズ）先導型の大きく2つのタイプがある。1930年代のナイロンの発見や、1950年代初頭のチーグラール・ナッタ触媒の発見による種々のポリオレフィンの展開をはじめとして、シーズ先導型開発が永く主導的役割を占めてきたが、1980年頃を境に大きくニーズ先導型に傾いてきたとみることができる。上記2つの視点から材料開発のあり方について、いくつかの提案がなされている²⁵。

尾崎らが既書の中で述べていることを要約する。近年の多くの企業における基礎研究は外的ニーズに対応して行われるものであり、いったんニーズ研究のサイクルに進んだ後では路地裏に至るまでの詳細なロードマップを持つべきこと、また一方で、新しい物質や機能の発見が応用展開の鍵を握ることも多く、企業は核となる基礎研究を自ら先導するか、あるいは研究機関と密接にタイアップすることにより、絶えずその推移に関与しておくべきである、等がある。また、異分野の横断的な眺望が有用であることも示唆されている。

高分子の市場の進化は、近年急速に高まりつつある地球的規模および社会的要因により大きく影響を受けることが予想される。さらに、開発のよりいっそうのスピードが要求されるようになった。このようなスピーディかつグローバルな市場展開を基盤から支えるものはやはり新材料の開発である。

材料の面からみると、ただ一つの製品を考える場合でも、種々の材料の特徴を活かして有効に活用することが必須である。つまり、今後さらに製品に即した幅広い材料知識が要求されることになる。高分子の技術者にとっても、種々の材料、特に高分

子、金属、セラミックスの三大材料に関する横断的な知識と洞察力が必須の時代となった。すなわちこの時代の材料開発は、高分子、金属、セラミックスのそれぞれの個性がより強く求められる時代であり、よりシビアな競合・補完関係の時代になるものと予想できる。

近年、無機成分と有機成分をナノレベルで複合化し、両者の特徴を活かして機能を最大限に高めた有機・無機ハイブリッド型ソフトマターの研究開発が、オプティクス、エレクトロニクス、イオニクス、環境、生体などの分野で非常に精力的に行われている。有機無機層状ペロブスカイト型化合物は、有機層と無機層が交互に積層された超格子構造を有し、無機層を構成する無機ハライドの種類により低次元半導体、磁性体、発光体として興味深い物性を有している。二次元的に連なった金属ハライドイオン MX_6 からなる無機井戸層と有機アンモニウムイオンからなる有機バリア層で構成され、八面体構造の金属ハライド MX_6 が角を共有することにより各層が交互に積層された量子井戸構造を有する有機無機層状ペロブスカイトを自己組織的に形成する^{26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 32, 33, 34, 35, 36}。有機バリア層と無機半導体層のバンドギャップが非常に大きいことにより、キャリアが無機井戸層に閉じ込められ、量子効果と呼ばれる特殊な現象が発現し、これにより、非常に強い発光特性や三次非線形光学特性を示す。Eraらは、金属ハライドイオンを溶解させた水相上に脂肪族アミンLangmuir膜を形成させ、水面上圧縮過程で自発的に層状ペロブスカイト構造を形成したと報告した³⁷。広面積のLBトラフを用いれば、広範囲かつ材料形状を選ばずに層状ペロブスカイトLB膜を調製することができること示唆され、今後さらなる発展が期待されている。

1.4. 本論文の構成

本研究は、有機高分子超薄膜に関する新たな知見を得られると共に、材料としての有機高分子超薄膜の更なる発展の礎となるものである。得られた知見により、有機高分子超薄膜を用いた固体材料の機能発現において、その精密な構造制御技術により材料表面の高機能化に直接結びつかせることができると期待され、将来的な期待は十分に大きい。以下に本論文の構成を述べる。

第1章では、研究の背景および目的を述べた。第2~7章はダイアグラムと共に説明する。Figure 1-3に示すようにポリマーブラシを表現する。ポリマー鎖を曲線で表し、ポリスチレン (hPS) を青色、重水素化ポリスチレン (dPS) を赤色、ポリフェニレンオキサイド (PPO) を黄色で示す。また、各相が重なっている部分をそれぞれのポリマー間の界面であるとする。

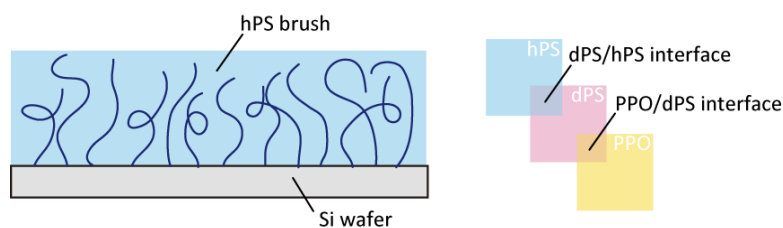


Figure 1-3. A schematic image of polymer brush.

まず、第 2 章から第 6 章までの大きな流れを説明する。Figure 1-4 に示すように、第 2、3 章では dPS/hPS ブラシ界面における分子鎖混合挙動と多分散 hPS ブラシ鎖の分子鎖熱運動性について検討した。第 2、3 章の結果を踏まえ、第 4 章では PPO/多分散 dPS ブラシ二層膜の表面力学物性に及ぼす PPO/多分散 dPS ブラシ界面構造の影響を検討した。

「dPS/hPS ブラシ界面における分子鎖混合挙動と多分散 hPS ブラシ鎖の分子鎖熱運動性」

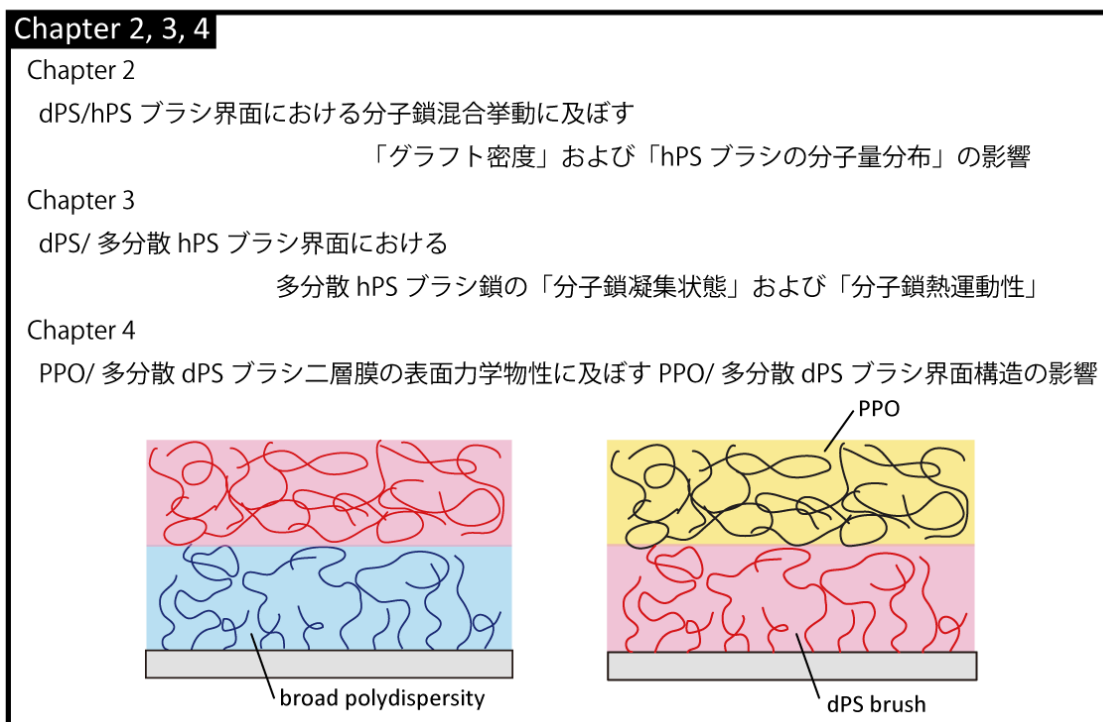


Figure 1-4. A diagram of chapter 2~4 in this study.

第 5、6 章では、hPS ブラシ鎖の表面・界面ダイナミクスの評価を検討した。第 3 章と異なり、単分散の hPS ブラシ薄膜にて評価を行った。

「hPS ブラシ鎖の表面・界面ダイナミクス」

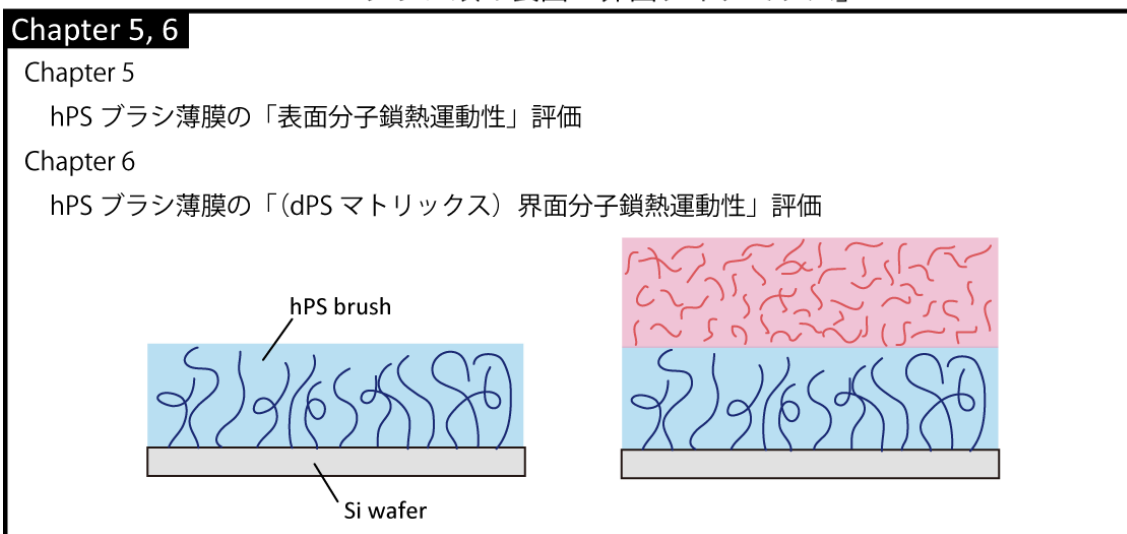


Figure 1-5. A diagram of chapter 5, 6 in this study.

続いて各章の説明を述べる。第 2 章では、重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動におけるグラフト密度および分子量分布の影響について中性子反射率測定に基づき評価した。

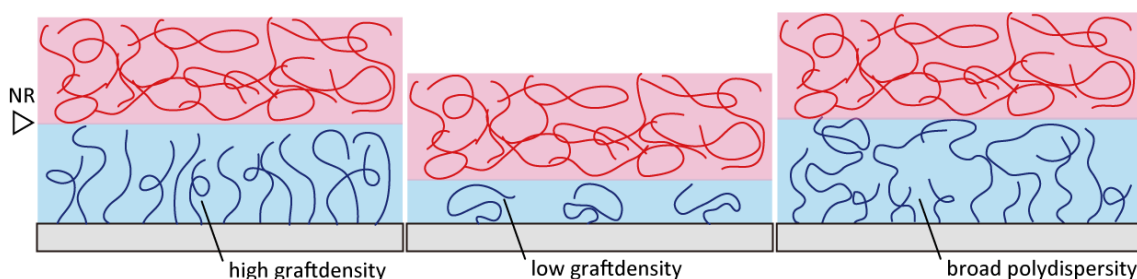


Figure 1-6. A diagram of chapter 2 in this study.

第 3 章では、LB 法を用いて表面原子移動ラジカル重合開始剤の固定化を行い、マクロスケールで膜厚の斑がなく、高膜厚のポリマーブラシ薄膜の調製法を確立した。調製したポリマーブラシ薄膜を用いて、重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面の分子鎖熱運動性および界面構造を中性子反射率測定に基づき評価した。

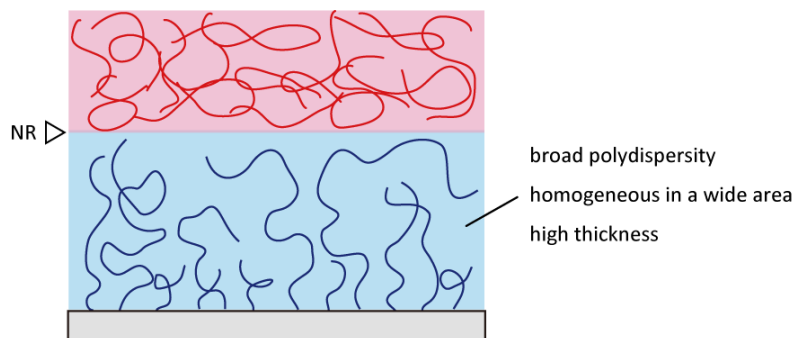


Figure 1-7. A diagram of chapter 3 in this study.

第 4 章では、第 2 章、第 3 章で得られた知見を元にポリフェニレンオキサイド／多分散重水素化ポリスチレンブラシ二層膜の表面力学物性と界面構造を走査フォース顕微鏡を用いたフォースカーブ測定および中性子反射率測定によって評価し、界面構造変化に伴う表面力学物性変化について検討した。

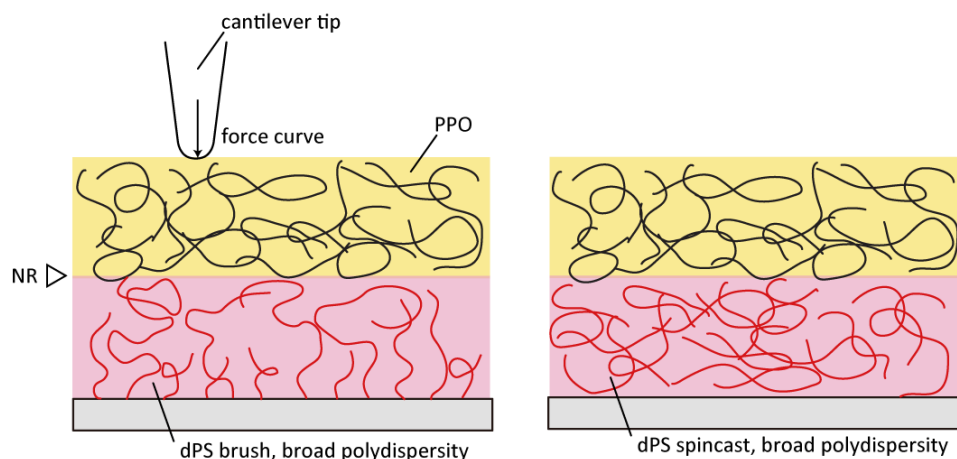


Figure 1-8. A diagram of chapter 4 in this study.

第 5 章では、ポリスチレンブラシ薄膜およびポリスチレンスピんキャスト薄膜の表面分子鎖熱運動性を水平力顕微鏡（LFM）測定に基づき評価した。

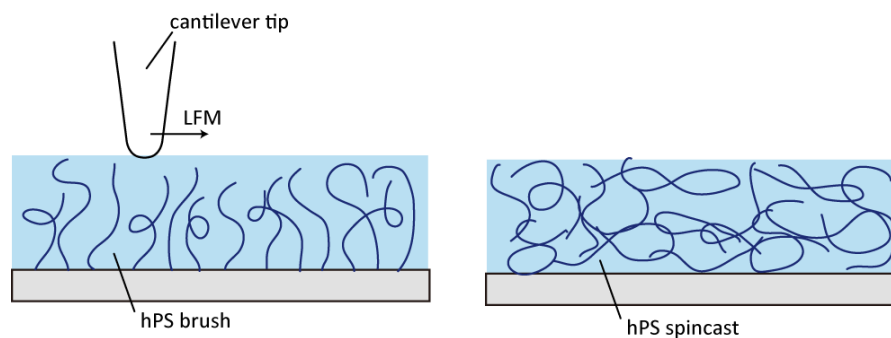


Figure 1-9. A diagram of chapter 5 in this study.

第 6 章では、第 3 章と異なり単分散のポリスチレンを用いている。濃厚ブラシ状態であり単分散のポリマーブラシ鎖のポリマーマトリックス界面における分子鎖熱運動性評価法を提案し、重水素化ポリスチレンマトリックス界面におけるポリスチレンブラシ鎖およびポリスチレン鎖の分子鎖熱運動性を中性子反射率測定に基づき評価した。

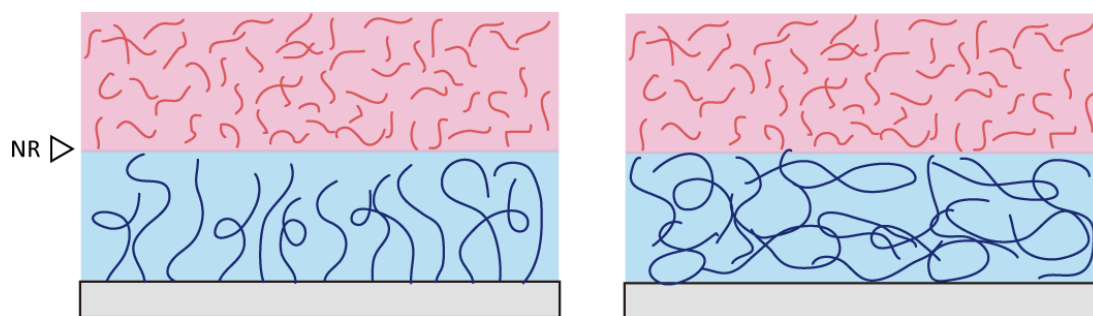


Figure 1-10. A diagram of chapter 6 in this study.

第 7 章では、水面上圧縮過程における有機無機ペロブスカイト薄膜の形成過程解明と界面構造および分子運動性評価を行った。

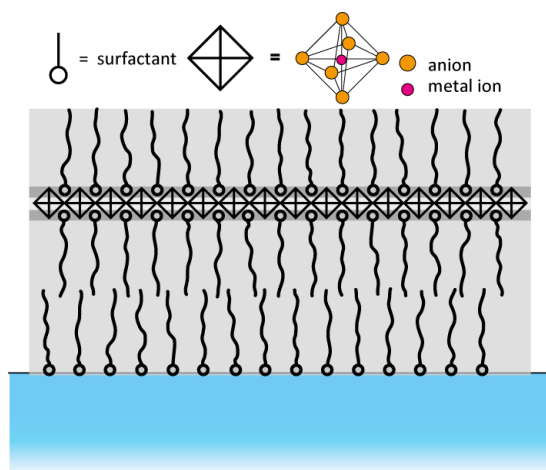


Figure 1-11. A diagram of chapter 7 in this study.

第 8 章では、本論文の総括を行った。

1.5. 参考文献

1. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Satomi, N.; Takahara, A., Surface relaxation process of monodisperse polystyrene film based on lateral force microscopic measurements. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5150-5151.
2. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A., Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **1997**, *30* (2), 280-285.
3. Satomi, N.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Determination of surface glass transition temperature of monodisperse polystyrene based on temperature-dependent scanning viscoelasticity microscopy. *Macromolecules* **1999**, *32* (13), 4474-4476.
4. Tanaka, K.; Kojio, K.; Kimura, R.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Surface relaxation processes of poly (methyl methacrylate) brushes prepared by atom transfer radical polymerization. *POLYMER JOURNAL-TOKYO-* **2003**, *35* (1), 44-49.
5. Hoshino, T.; Kikuchi, M.; Murakami, D.; Mitamura, K.; Harada, Y.; Ito, K.; Tanaka, Y.; Sasaki, S.; Takata, M.; Takahara, A. In *X-ray photon correlation spectroscopy of silica particles grafted with polymer brush in polystyrene matrix*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2011; p 012020.
6. Hoshino, T.; Kikuchi, M.; Murakami, D.; Harada, Y.; Mitamura, K.; Ito, K.; Tanaka, Y.; Sasaki, S.; Takata, M.; Jinnai, H., X-ray photon correlation spectroscopy using a fast pixel array detector with a grid mask resolution enhancer. *Journal of synchrotron radiation* **2012**, *19* (6), 988-993.
7. Hoshino, T.; Murakami, D.; Tanaka, Y.; Takata, M.; Jinnai, H.; Takahara, A., Dynamical crossover between hyperdiffusion and subdiffusion of polymer-grafted nanoparticles in a polymer matrix. *Physical Review E* **2013**, *88* (3), 032602.
8. Hoshino, T.; Murakami, D.; Ito, K.; Tanaka, Y.; Sasaki, S.; Takata, M.; Jinnai, H.; Takahara, A., Thermal gradient effect on the dynamical behavior of nanoparticles observed using X-ray photon correlation spectroscopy. *Polymer journal* **2012**.
9. 新史紀; 藤井義久; 山崎大; 日野正裕; 森田裕史; 田中敬二, 非溶媒中におけるポリメタクリル酸メチル薄膜の密度分布. *高分子論文集* **2011**, *68* (9), 608-615.
10. Kobayashi, M.; Terayama, Y.; Hosaka, N.; Kaido, M.; Suzuki, A.; Yamada, N.; Torikai, N.; Ishihara, K.; Takahara, A., Friction behavior of high-density poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush in aqueous media. *Soft Matter* **2007**, *3* (6), 740-746.
11. Kevin L. White, P. L., Haiqing Yao, Riichi Nishimura, Hung-Jue Sue Effect of surface modifier on flow properties of epoxy suspensions containing model plate-like nanoparticles *to be published* **2013**.
12. Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; R uhe, J., *Polymer brushes*. Wiley Online

Library: 2004.

13. de Gennes, P., Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules* **1980**, *13* (5), 1069-1075.
14. Milner, S.; Witten, T.; Cates, M., Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules* **1988**, *21* (8), 2610-2619.
15. (a) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T., A model for living radical polymerization. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3* (2), 133-140; (b) Otsu, T., Iniferter concept and living radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (12), 2121-2136.
16. Tatemoto, M.; Yutani, Y.; Fujiwara, K., Novel iodine-containing compound, preparation thereof and block copolymer comprising the same. Google Patents: 1990.
17. Georges, M. K.; Veregin, R. P.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987-2988.
18. (a) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721-1723; (b) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., Controlled/" living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (20), 5614-5615.
19. Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P.; Mayadunne, R. T.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G., Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559-5562.
20. Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., Controlled graft polymerization of methyl methacrylate on silicon substrate by the combined use of the Langmuir-Blodgett and atom transfer radical polymerization techniques. *Macromolecules* **1998**, *31* (17), 5934-5936.
21. Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 2. Effect of graft density. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5608-5612.
22. Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M.; Fukuda, T., Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5602-5607.
23. Kent, M. S.; Lee, L. T.; Farnoux, B.; Rondelez, F., Characterization of diblock copolymer monolayers at the liquid-air interface by neutron reflectivity and surface tension measurements. *Macromolecules* **1992**, *25* (23), 6240-6247.

24. Bijsterbosch, H.; De Haan, V.; De Graaf, A.; Mellema, M.; Leermakers, F.; Stuart, M. C.; Well, A. v., Tethered adsorbing chains: neutron reflectivity and surface pressure of spread diblock copolymer monolayers. *Langmuir* **1995**, *11* (11), 4467-4473.
25. 松浦一雄, 尾., 図解高分子材料最前線. **2002**.
26. Era, M.; Hattori, T.; Taira, T.; Tsutsui, T., Self-organized growth of PbI-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition. *Chemistry of materials* **1997**, *9* (1), 8-10.
27. Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., Organic - inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Applied physics letters* **1994**, *65* (6), 676-678.
28. Hattori, T.; Taira, T.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S., Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chemical physics letters* **1996**, *254* (1), 103-108.
29. Era, M.; Oka, S., PbBr-based layered perovskite film using the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **2000**, *376* (1), 232-235.
30. Era, M.; Maeda, K.; Tsutsui, T., Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure. *Chemical physics letters* **1998**, *296* (3), 417-420.
31. Era, M.; Maeda, K.; Tsutsui, T., Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide-based layer perovskite. *Thin solid films* **1998**, *331* (1), 285-290.
32. Era, M.; Kobayashi, T.; Noto, M., PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having hole-transporting carbazole chromophore in organic layer. *Current Applied Physics* **2005**, *5* (1), 67-70.
33. Era, M.; Miyake, K.; Yoshida, Y.; Yase, K., Orientation of azobenzene chromophore incorporated into metal halide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure. *Thin solid films* **2001**, *393* (1), 24-27.
34. Era, M.; Yoneda, S.; Sano, T.; Noto, M., Preparation of amphiphilic poly (thiophene) s and their application for the construction of organic-inorganic superlattices. *Thin solid films* **2003**, *438*, 322-325.
35. Era, M.; Shimizu, A., Incorporation of bulky chromophore into PbBr-based layered perovskite organic/inorganic superlattice by mixing of chromophore-linked ammonium and alkyl ammonium molecules. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *371* (1), 199-202.
36. Ema, K.; Inomata, M.; Kato, Y.; Kunugita, H.; Era, M., Nearly perfect triplet-triplet energy transfer from Wannier excitons to naphthalene in organic-inorganic hybrid quantum-well

materials. *Physical review letters* **2008**, *100* (25), 257401.

37. Era, M.; Higashiuchi, T.; Yaso, K.; Kuramori, M.; Oishi, Y., Formation of lead bromide-based layered perovskite monolayer having organic-inorganic quantum-well structure at air-water interface. *Thin solid films* **2006**, *499* (1), 49-53.

第2章

重水素化ポリスチレン／ポリスチレン
ブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼす
グラフト密度および分子量分布の影響

2.1. 緒言

ポリマー鎖の一方の鎖末端が固体表面に固定されている分子集合体であるポリマーブラシは、高密度に充填されているため、薄膜条件化において、結晶状態や分子鎖の凝集状態および運動性がバルク状態に比べ大きく異なることが知られており、学術的に興味深い。また、その特異な分子鎖凝集状態のため、低摩擦特性、対磨耗特性、表面濡れ性の制御、妨汚性、接着特性、分散特性などの特異的な表面特性を発現する。近年、ポリマーブラシの研究分野は、リビングラジカル重合法の表面グラフト重合への適用によって、鎖長および分子量分布の精密制御を可能とし、またそのグラフト密度は、いわゆる濃厚ブラシ領域に達し、新規ポリマーブラシ系が実現された^{1,2}。また、ポリマーブラシによる固体材料の表面特性改質に関する研究も展開され始めており、ポリマーブラシは工業的見地からも非常に重要となりつつある。

本章では、ポリマーブラシと高分子マトリックス界面での接着特性、または、ポリマーブラシで表面修飾された無機材料の高分子マトリックス中への分散性の向上に向けたポリマーブラシの構造設計指針を得ることを目的としている。両者ともポリマーブラシと高分子マトリックス界面での分子鎖混合挙動を理解することが、特性向上に向けて極めて重要である。

ポリマーブラシと高分子マトリックスとの界面混合挙動は、重合度とブラシ鎖のグラフト密度によって理論的に予測されており、ポリマーブラシのモノマーユニット数 (M)、フリーポリマーのモノマーユニット数 (P) および表面の被覆率 (グラフト密度) (σ) によって支配される³。Dry ブラシ領域においてフリーポリマーはブラシ層へ混合せず、Wet ブラシ領域では分子鎖混合によって界面層を形成すると考えられている。しかしながら、表面グラフト化ポリマー薄膜上に製膜した高分子薄膜中のフリーポリマー鎖の混合挙動を実験的に検証した例は少なく、その混合挙動および形成される界面構造はいまだ明らかとなっていない。本章では、ポリスチレン (hPS) ブラシ薄膜上に重水素化 (d) PS スピンキャスト薄膜を重ね合わせた積層膜をガラス転移温度 (T_g) 以上で加熱し、薄膜界面における PS 鎖の混合挙動を中性子反射率 (NR) 測定により解析した。

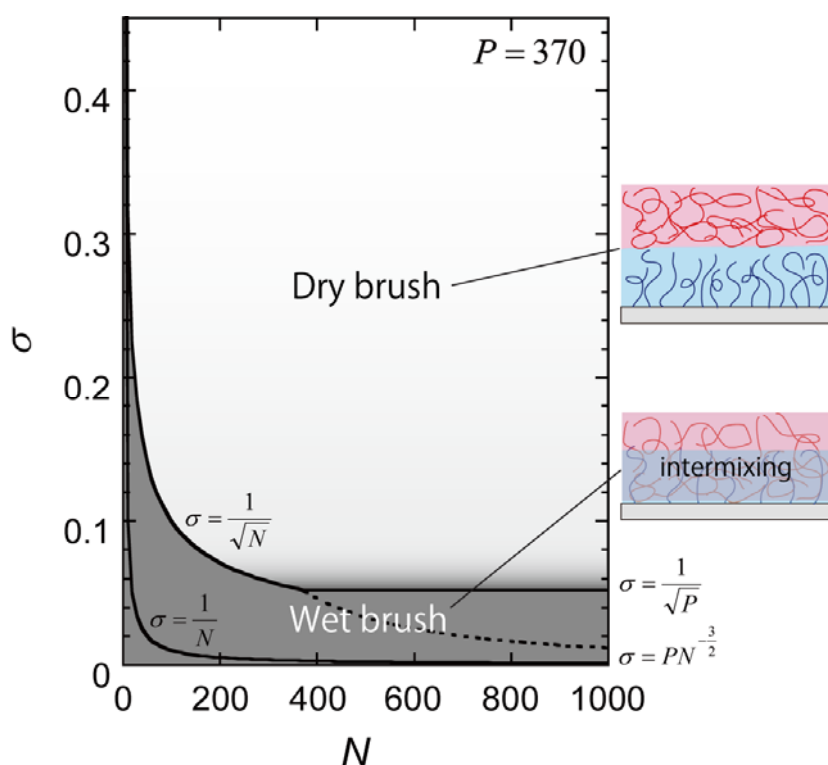


Figure 1. (a) phase diagram of polymer brush state, (b) schematic image of double layer

2.2. 実験

2.2.1 使用試薬の合成・精製および使用した測定

アニソール

市販品（和光純薬、99%）を金属ナトリウム存在下で6時間還流し、減圧蒸留したものを使用した。

スチレン

市販品（和光純薬、99%）をCaH₂存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

2-ブロモイソ酪酸エチル(EB)

市販品（東京化成、99%）をCaH₂存在下から減圧蒸留し、MEKで希釈したものを使用した。

臭化銅 (CuBr)

市販品（和光純薬、99.9%）を試験管に加え、酢酸中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回、その後、エタノール中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回行った後、室温で減圧乾燥を行うことで精製した。

Methyl ethyl ketone (MEK)

市販品（関東化学、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

tris-(2-(dimethyl)aminoethyl)amine (Me_6TREN)

既報⁴に従って研究室にて合成されたものを使用した。

N,N, N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)

市販品（東京化成、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

6'-triethoxysilylhexyl 2-bromoisobutylate (BHE)

既報¹に従って研究室にて合成されたものを使用した。

11-(2'-bromo-2'-methyl)propionyloxyundecenyltrimethoxysilane

第三章で示す操作に従って合成した。

11-(2'-methyl)propionyloxyundecenyltrimethoxysilane

既報⁵に従って研究室にて合成されたものを使用した。

重水素化ポリスチレン (dPS)

dPS は、Polymer Source Inc.から購入したものを、そのまま使用した。

(M_n :38500、 $M_w/M_n = 1.07$)

ポリスチレン (hPS)

リビングラジカル重合によって自ら調製したものの他に、Polymer Source Inc.から購入したものを、そのまま使用した。

(M_n :25,000、 $M_w/M_n = 1.06$)

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定

装置は HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、送液速度は 0.6 mL/min でカラムオープンに 40°C に設定して PS の分子量、分子量分布の測定を行った。

溶離液；THF

カラム；TSK gel super AW 4000 × 2

標準サンプルは、PS ($M_n = 218800, 52200, 21000, 4920, 980$) を用いた。

示差走査熱量測定

PSのガラス転移温度をDSCにより評価した。装置はEXSTAR6000(SEIKO Instruments Inc.)を用い、測定温度範囲は173 Kから473 Kで、昇温速度10 °C/minで測定を行った。測定は3回を行い、3回目の曲線から T_g を決定した。

エリプソメトリーによる膜厚測定

薄膜の膜厚は、エリプソメトリーにより評価した。装置はImaging Ellipsometer(日本レーザ電子(株)製)を用い、YAGレーザーを光源とし、入射角50°で測定を行った。膜厚の解析は、薄膜の屈折率を1.59として行った。

X線光電子分光分析(XPS)

XPS測定は、APEX(アルバック・ファイ(株)製)を用いて行った。X線源に単色化Al K α 線を使用し、加速電圧14 kV(200 W)、X線照射角45°、測定室内の圧力 10^{-8} – 10^{-9} Torrにて測定を行った。全範囲測定はステップ1.0 eV、積算32回で行い、高分解能測定はステップ0.05 eV、積算64回で行った。X線ビームの直径はおよそ0.2 mm²であり、元素組成比には、それぞれのピーク面積を感度因子によって較正した値を示した。

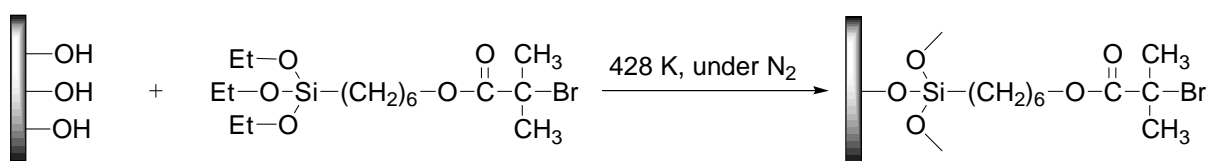
2.2.2. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜の調製

第1章の通り、grafting from法にリビングラジカル重合を適用することにより、濃厚ブラシの合成が可能となった。これまでに、リビングラジカル重合として、本研究グループ内に両重合法に関する十分な知見があるニトロキシド媒介重合(NMRP)を採用し、ポリスチレンの調製を行った。詳細は省くが(筆者修士論文を参考にされたい)、狭い分子量分布($M_w/M_n < 1.3$)のポリスチレンの調製法を確立することが出来なかった。さらに、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド(TEMPO)部位の立体的なかさ高さが、ポリマー鎖の分子鎖熱運動性に影響を及ぼす可能性があるため、本章では、原子移動ラジカル重合(ATRP)法を用いることとした。高分子量かつ狭い分子量分布のポリスチレンが得られる重合条件を見つけるため、以下の実験を行った。

2.2.2.1. シリコン基板表面へのATRP開始剤の固定化

シリコン基板は、市販の片面鏡面シリコン基板(厚さ0.5 mm、結晶方位(111)、SUMCO CORPORATION製)を用いた。はじめに、シリコン基板をピラニア溶液(濃硫酸 / 過酸化水素水 = 7 : 3, v/v)に373 Kにて1時間浸漬させ、基板表面の洗浄およびSi-OH基の導入を行った。続いて、表面の洗浄および親水化のため、製膜直前に真空紫外光(VUV, $\lambda = 172$ nm, Xeエキシマーランプ、ウシオ電機(株)UER2-172)を約40 Paの圧力下、10分間基板表面に照射した。

Ar 雰囲気下、マイクロチューブ(マルエム製)の中に BHE 0.07 mL を入れ、トルエン 0.5 mL で希釈し、BHE のトルエン希釈溶液を調製した。続いて、窒素置換したグローブボックス中で、セパラブルフラスコに親水化処理したシリコン基板と BHE のトルエン希釈溶液を入れて密閉し、428 K で 4 時間反応した。加熱終了後、シリコン基板をセパラブルフラスコから取り出し、エタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。BHE の固定化は XPS により確認した。

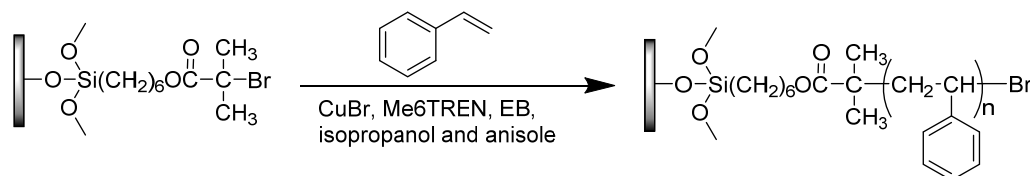


Scheme 2-2

グラフト密度の制御は、ATRP表面開始剤の固定化密度によって制御した。11-(2'-bromo-o-2'-methyl)propionyloxyundecenyltrimethoxysilaneおよび11-(2'-methyl)propionyloxyundecenyltrimethoxysilaneの混合トルエン溶液を調製し、親水化処理を施したシリコン基板を浸漬することで吸着させ、トルエン溶液から取り出しエタノールで洗浄した後、数日静置させることで固定化した。

2.2.2.2. 表面開始ATRPによるポリスチレンブラシ薄膜の調製

ベーキング処理を行った重合容器に臭化アルキルを固定化したシリコン基板、臭化銅を加え、脱気およびAr置換を5回繰り返した。その後、PMDETA、MEK、スチレン、2-ブロモイソブチル酸エチルを加え、凍結脱気を5回繰り返した。その後、353 Kにおいて反応した (Scheme 2-1)。また、分子量分布の広いポリマーブラシは、383 Kにて反応し調製した。



Scheme 2-1

反応終了後、重合管を十分に冷却して開管し、重合溶液に少量のアセトンを加えて重合を停止させた。重合溶液をメタノール中に注ぎ込むことでフリーポリマーを再沈殿させ、濾過により回収した。回収したポリマーは少量のベンゼンに溶かし、凍結乾燥した。回収したシリコン基板は、ソックスレー抽出器を用いてトルエンで洗浄した。

調製したポリマーブラシの膜厚をエリプソメトリーにより測定した。また、フリーポリマーの分子量を GPC により測定した。得られたブラシ薄膜を減圧下、室温で 24 時間置いた後、398 K で 24 時間熱処理を行った。

被覆率は、式 (2-1) から計算した。

$$\sigma = \frac{\rho L_d N_A A}{M_n} \times 10^{-21} \quad (2-1)$$

ρ はポリスチレン固体の密度、 L_d は乾燥状態におけるポリマーブラシの膜厚、 N_A はアボガドロ数、 A はブラシ鎖の断面積、 M_n はポリマーブラシの数平均分子量である。ここで A は、PS 鎖が HW (Helical Warm like) シリンダーモデルであると仮定して小角 X 線散乱測定結果の解析を行い算出されたものを用いた^{6,7}。

Table 2-1. Surface-initiated ATRP of styrene.

Sample	M_n^a	D_p^b	M_w/M_n	thickness ^c	σ^d
hPS-1	38,700	$N = 372$	1.12	44	0.317
hPS-2	38,700	$N = 372$	1.12	6	0.0414
hPS-3	51,900	$N = 499$	2.02	65	0.438
hPS-4	22,000	$N = 217$	1.57	22	0.280

^a The M_n (Obs) of free polystyrene was determined by GPC

^b Degree of polymerization of hPS brush (N) and degree of polymerization of dPS (P)

^c Ellipsometry (Refractive index = 1.59)

^d The surface coverage (σ) was calculated by equation (2-1).

2.2.2.3. フロート法による重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ二層膜の調製

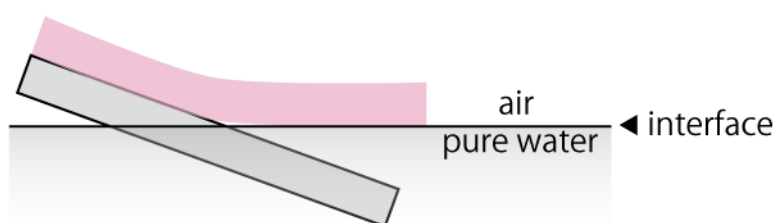
重水素化 (d) PS のトルエン溶液を調製し、フィルターを通し不溶の dPS やごみなどを除去し、スピコート法によりガラス基板 (Matsunami 社製) 上に dPS フィルムを製膜した (M_n :38500、 M_w/M_n :1.07、Thickness : ca.100 nm)。ガラス基板はアセトン中で超音波洗浄し、製膜直前に VUV を 10 分間照射したものを使用した。製膜後、フロート法により水面上に剥がしとり、あらかじめ水中に水平に沈めておいた PS ブラシ薄膜に、移し取った。Figure 2-3 は、二層膜の調製方法の模式図である。ナイフで dPS スピンキャスト薄膜の四辺に切り込みを入れ、超純水上で剥離し浮遊させた。水を抜きながら水面を下げることで、あらかじめ水中に沈めておいた hPS ブラシ薄膜上に、水相側から接触させ、dPS/hPS ブラシ二層膜を得た。付着した水を除去するため、真空下で十分に乾燥させた。調製した dPS/hPS-1 ブラシ二層膜は、重合度およびグラフト密度の関係から相図 (Figure 2-4) の hPS-1 の位置に相当し Dry ブラシの関係にある。dPS/hPS-2 ブラシ二層膜は、相図の hPS-2 の位置に相当し Wet ブラシの関係にある。dPS/hPS-3 ブラシ二

層膜は、相図の hPS-3 の位置に相当し Wet ブラシの関係にあるが、hPS ブラシの分子量分布が広いものである。

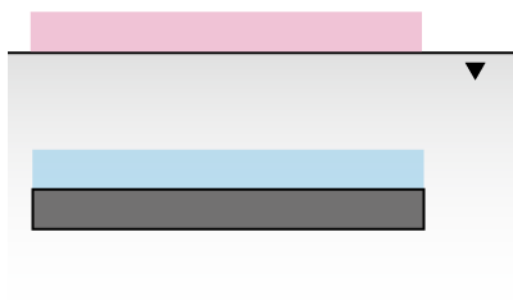
(1) The dPS spin cast film on the glass and hPS brush film on Si wafer, respectively.



(2) Floating dPS film off onto the surface of pure water.



(3) Picking up dPS film onto hPS brush film with decrease of water level.



(4) Drying in vacuum.

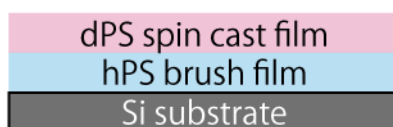


Figure 2-3. Schematic representation of Floating method.

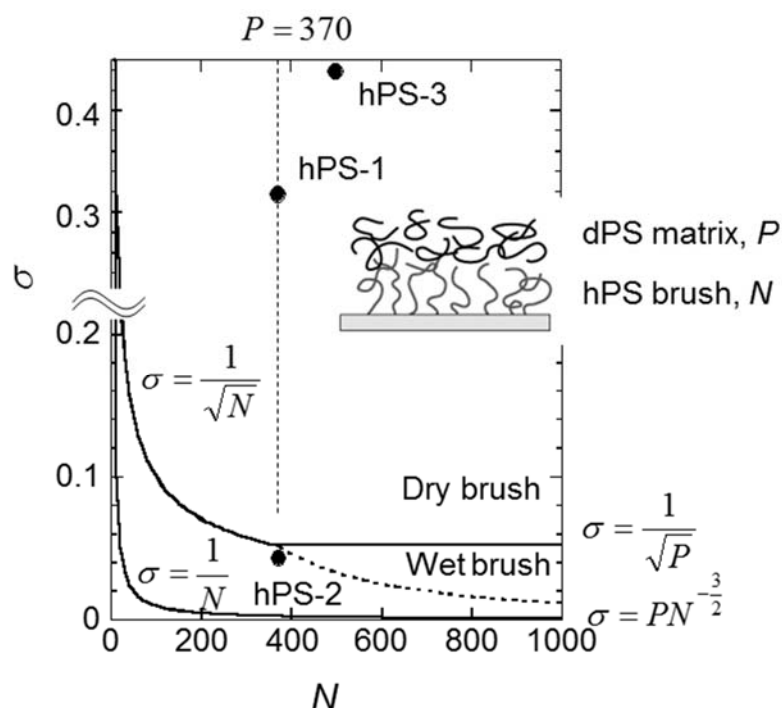


Figure 2-4. (a) The phase diagram of polymer brush state, (b) schematic image of bilayer.

2.2.3. 中性子反射率測定に基づく重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面での分子鎖混合挙動評価

2.2.3.1. 中性子反射率測定の概要

中性子の反射測定は、空気界面や異種層界面の組成および密度の解析に極めて有効な実験手法である。またこの実験手法は他の中性子非弾性散乱実験や小角散乱実験に比べて中性子の角度分散因子が少ないことから、統計精度を上げて細部の構造を論ずることが出来る。このことから中性子反射率法は急速に広く応用されるようになってきた。中性子の鏡面反射による研究は、空気-溶液界面における界面活性剤の作用、気液界面における不溶層や高分子の構造、気液および気固界面における洗浄膜と吸着等の空気界面化学、Langmuir Blodgett 膜、高分子膜や半導体層等の固体膜、磁気多層膜や強磁性膜等の空気界面磁性等と極めて広範囲かつ多様な対象に及んでいる。さらに、中性子反射率 (NR) 法は、試料空気界面で起こる鏡面反射を測定することにより、試料面に垂直な方向の組成分布を 1 nm 以下の高い分解能で求めることが出来る優れた解析手法である^{8, 9, 10, 11, 12, 13, 13}。また、中性子は物質に対して優れた透過性を有しているため、空気界面のみならず基板界面の凝集構造評価にも有用である^{14, 15}。

2.2.3.2. 中性子反射率測定の原理^{16, 17, 18}

NR 測定では、Figure 2-4 のように試料空気界面に数度またはそれ以下の極めて浅い角度で中性子ビームを入射する。波長 λ の中性子が真空中から薄膜へ入射する場合、その波数ベクトル k_0 は、式 (2-1) のように表される。

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-1)$$

光学的特性の異なる薄膜の鏡面に中性子波が入射すると、二つの波に分けられる。一つは透過波と呼び、薄膜から基板に進む波であり、もう一つは反射波と呼ばれ、再び薄膜に戻る波である。ここでは一応これらの波が平面波であると仮定して、薄膜で光学屈折率がどのように表されるか評価する。

物質の中性子に対する屈折率 n は吸収を無視すると、式 (2-2) のようになる。

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \left(\frac{b}{V} \right) \quad (2-2)$$

ここで b は散乱長、 V は体積である。 (b/V) は散乱長密度と呼ばれ、物質の散乱能を決定する因子である。 b は原子番号に対してランダムであるため、原子番号が近い物質についてコントラストがつく、さらには、同位体間でもその値は異なり、同じ物質間でもコントラストをつけられる。例えば、H($b_H = -3.74 \times 10^{-15}$ m) を D($b_D = 6.67 \times 10^{-15}$ m) で置換して同種の高分子間の界面構造を測定できる。高分子の (b/V) は繰り返し単位の構成元素の b の和と密度から式 (2-3) を用いて計算できる。

$$\left(\frac{b}{V} \right) = \frac{\rho N_A \sum b}{M} \quad (2-3)$$

ここで、 M は繰り返し単位の分子量、 ρ は密度、 N_A はアボガドロ数、 $\sum b$ は繰り返し単位あたりの散乱長の総和である。

前述の通り、入射する中性子が等角の位置に反射するものを鏡面反射と呼び、反射波の散乱ベクトル q は、式 (2-4) と表されるから、Z 方向に投影した散乱ベクトル q_z は、式 (2-5) となる。

$$q = k_r - k_i \quad (2-4)$$

$$q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2-5)$$

次に全反射の臨界角について考える。Snell 法則により、2つの界面には次の関係が成り立つ。

$$n_0 \cos \theta_0 = n_1 \cos \theta_1 \quad (2-6)$$

媒体 0 が真空であると仮定すると、 $n_0 = 1$ となる。さらに媒体 0 と媒体 1 の界面で全反射が起こる場合、 $\theta_1 = 0$ とすると、臨界角度 θ_c は、式 (2-7) のように書ける。

$$\cos \theta_c = n_1 \quad (2-7)$$

ここで、臨界角度が小さいため、式(2-2)を用い、式(5-8)となる。

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{(b/V)}{\pi}} \quad (2-8)$$

通常、高分子の b は正であるため、式(2-2)より中性子に対する高分子の屈折率は1より小さい。そのため、入射角が臨界角(θ_c)よりも小さい場合は全反射が起き、入射光強度と反射光強度の比、すなわち反射率は1となる。 θ_c を越えると、入射中性子線の一部は試料内部に屈折を伴い入り込み、他の部分は反射される。入射角度と反射角度を等しく保った条件での測定では、この領域で反射率(R)は q の増大とともに急激に減少することになる。このとき、空気界面が完全に均一に平滑であれば、 R は次式(5-9)で表されるように、 q の-4乗に比例して減少する。

$$R = \frac{16\pi^2}{q^4} \left(\frac{b}{V} \right)^2 \quad (2-9)$$

一方、空気界面に「粗さ」が存在する場合、反射しにくくなり、 R は膜の不完全性を表す特性長 σ を用いて式 (2-10) となるため、-4乗より早い減衰を示す。

$$R = \left(\frac{16\pi^2}{q^4} \left(\frac{b}{V} \right)^2 \right) e^{-q^2 \cdot \sigma^2} \quad (2-10)$$

Figure 2-X は、異なる表面粗さを持つ重水素化ポリスチレン（膜厚 100 nm）を想定し、Motofit を用いて計算した NR 曲線である。平均二乗粗さが 0 nm の場合、ほぼ q の-4乗に比例して減少するのに対し、平均二乗粗さが 5 nm の場合-4乗より早い減衰を示す。また、基板上に薄膜が存在する場合、薄膜空気界面と基板界面と反射を起こす界面が2つ存在する。よって、それぞれの界面で反射した中性子線同士が干渉し、反射率曲線には極大・極小が繰り返し現れる (Figure 2-X)。このフリッジは Kissing fringe と呼ばれ、その位置より膜厚を、フリッジの明瞭さから空気および基板界面の粗さを見積もることが出来る。

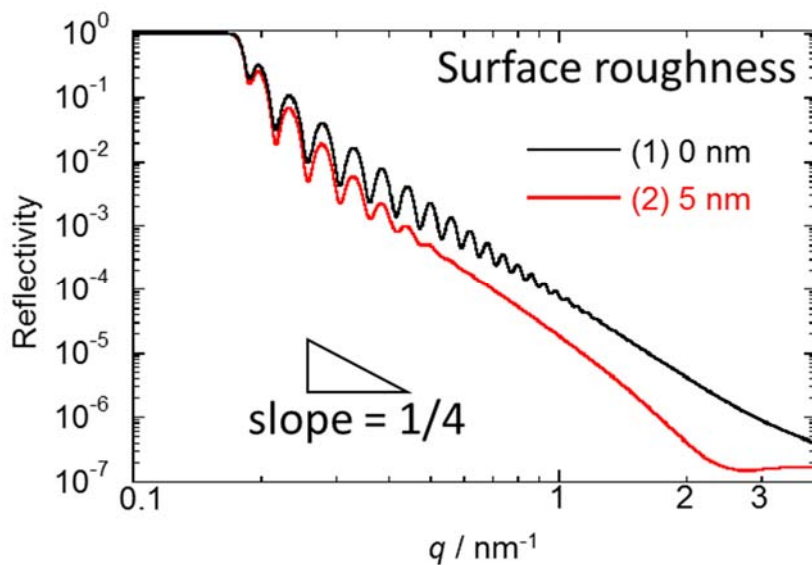


Figure 2-X. A profile of reflectivity against q for dPS films of different surface roughness on Si wafer.

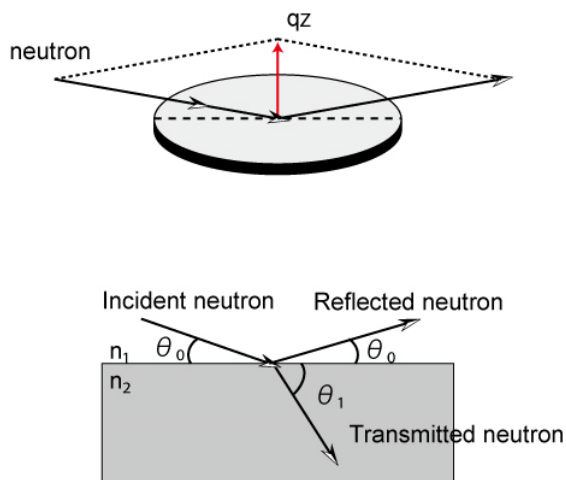


Figure 2-4. Diagram describing the relationship of incident, reflected and transmitted neutron beams. The θ_0 is incidence or reflection angle and θ_1 is refraction angle. The n_1 and n_2 are refractive indexes.

2.2.3.3. 飛行時間型反射率計

飛行時間型反射率計は、入射角を固定し、白色中性子を照射して反射率を得る。国内では、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力開発機構が共同で運営するJ-PARC (Japan Proton Accelerator Reserdh Complex) のMLF (Materials and Life Science Experimental Facility) に設置されているSOFIA (SOFT Interface Analyzer) がそれに相当する^{19,20,21}。Figure 2-5は、SOFIAの概略図である。加速器では、極めて高速に加速した陽子を、重金属ターゲットである水銀に衝突させることで中性子を発生させる。衝突ごとに種々のエネルギーを持った中性子がパルス的に放出される。中性子のエネルギー差は飛行速度の違い、すなわち、波長の違いに対応する。したがって、検出器までの飛行時間を計測することで波長を判別できる。このパルス中性子を二枚のスリットでコリメートした後、試料に入射する。鏡面反射の位置に検出器を固定し、中性子強度を測定することで、反射率曲線を得る。この飛行時間型反射率計では、白色中性子を用いているため、試料および検出器の位置を移動させる必要がない。ゆえに、液体および融体表面などの振動に敏感な系の測定に適している。

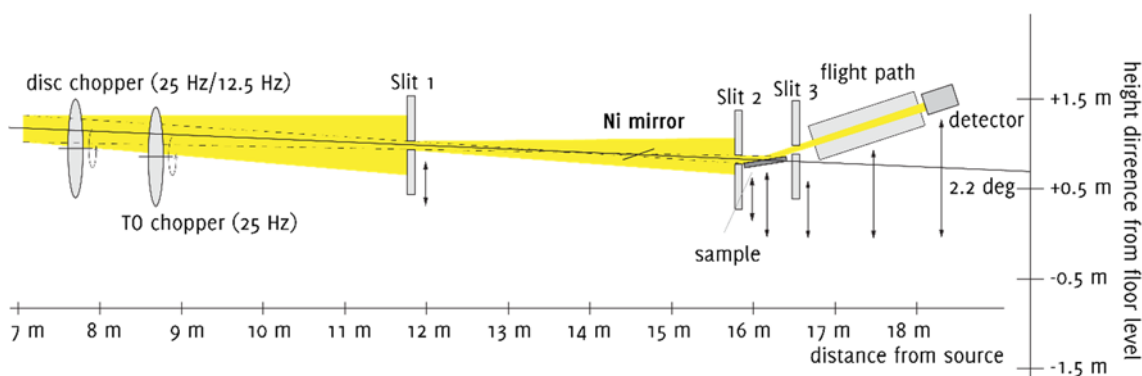


Figure 2-5. Schematic side view of SOFIA reflectometer installed in BL16 at MLF in J-PARC.

2.2.3.5. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜の中性子反射率測定

実際に行った測定条件について示す。重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜界面における拡散挙動を中性子反射率(NR)測定に基づき評価した。NR測定は、前述のJ-PARCのMLFに設置されているSOFIA中性子反射率計を用いて行った。波長 $\lambda=0.20\sim 0.88$ nm、入射角: 0.3, 0.7, 1.6, 3.2°、角度分解能: 2%の条件でパルス中性子を 40×12 mm²の面積に照射し、移行運動量 $q (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ を $0.11\sim 3.5$ nm⁻¹の範囲で測定した。

NRプロファイルの解析は、散乱長密度(b/v)プロファイルを仮定し、それから計算される反射率プロファイルを実験結果と対応させることにより、試料の膜厚方向の組成分布を評価した。解析プログラムにはMotofitを用いた^{22,23}。界面厚は、散乱長密度プロファイルの深さに対する微分値をとり、それがガウス関数と仮定したときの標準偏差

の二倍と定義した。

重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜は、真空中、PS バルクの T_g 以上の 398 K で種々の時間加熱し、室温に戻した後、NR 測定を行った。

2.2.4. PS 薄膜の熱安定性評価

シリコン基板上 PS スピンキャスト薄膜および PS ブラシ基板上 PS スピンキャスト薄膜の熱安定性評価を行った。試料は、PS スピンキャスト薄膜をガラス基板上に調製し、前述のフロート法を用いてそれぞれシリコン基板、PS ブラシ薄膜基板に積層させ調製した。PS ブラシ薄膜は、Table 2-1 の hPS-4 を使用した。測定は、光学顕微鏡のステージに加熱ステージ(リンカム社製)を取り付け、窒素雰囲気中で 443 K で熱処理しながら、30 秒ごとに光学顕微鏡像を撮影し行った。

2.3. 結果および考察

2.3.1. 表面開始ATRPによるポリスチレンブラシ薄膜の調製

化学気相吸着法によるシリコン基板表面へのBHEの固定化の確認はXPS測定により行った。Figure 2-1にBHEを固定化したシリコン基板のXPSスペクトルを示す。68 eV付近にBHE由来のBr3dのピークが観測された。また、表面の元素組成はC1s: 37.8 %, O1s: 32.6 %, Si2p: 28.5 %, Br3d: 1.0 %であった。BHEの単分子膜のみが測定されていると仮定したときの元素組成はC1s: 58.8 %, O1s: 29.4 %, Si2p: 5.9 %, Br3d: 5.9 %になると予想される。この理論値との差異は、今回の測定条件では測定深さがシリコン基板にまで達するとためだと考えられる。また臭素の割合が少なく観測されているのは、X線照射により弱い結合であるC-Br結合の切断が起こっているためだと思われる。

Figure 2-2は、C1sのナローキャンにより得られたXPSスペクトルである。BHEの炭素の結合状態(C=O, C-O, C-C)に起因するケミカルシフトが観測された。この強度比はおよそ1:2:13になっており、BHEに含まれる結合の数から予測される強度比(1:2:9)に比べ、C-Cの強度がやや大きくなったが表面に吸着した汚れやポンプのオイルミストの影響ではないかと考えられる。以上の結果よりシリコン基板表面にBHE単分子膜が製膜出来たことを確認した。

BHE単分子膜を固定化したSi基板から表面開始ATRPを行った。トルエン洗浄後も、膜厚が低下しなかったことから、シリコン基板表面の開始基から重合が進行し、PSブラシ薄膜の生成を確認した。

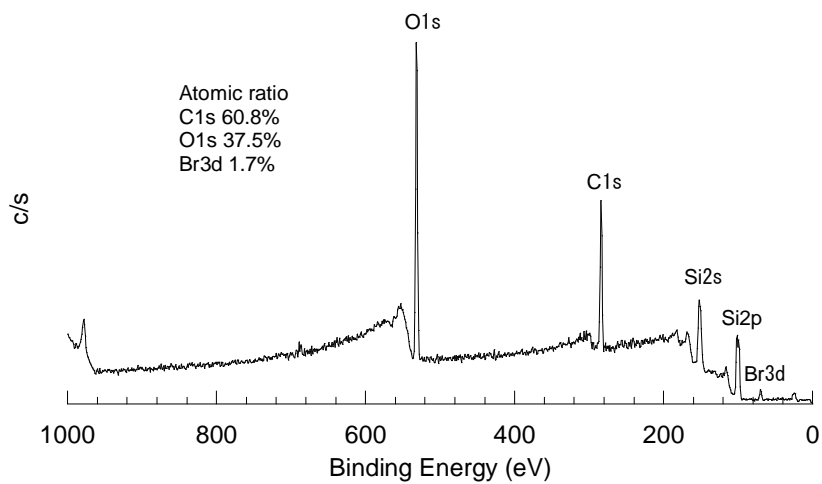


Figure 2-6. XPS spectrum of BHE immobilized Si wafer.

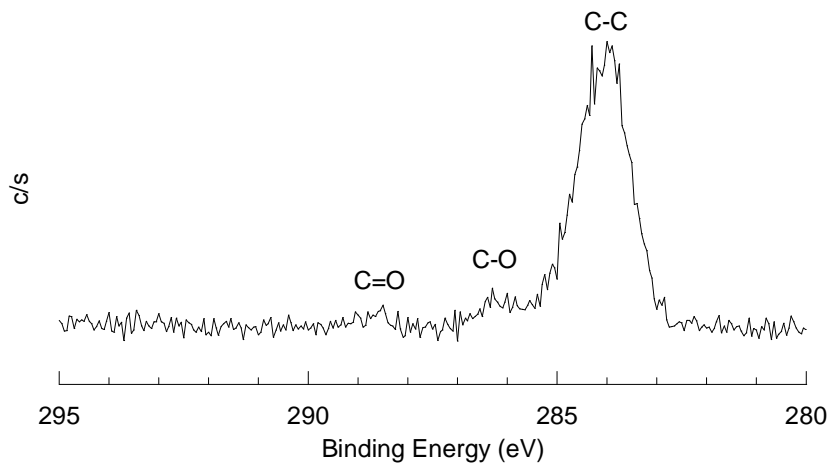


Figure 2-7. C1s.spectrum of BHE immobilized Si wafer.

2.3.2. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼすグラフト密度の影響

Figure 2-2 に dPS/hPS-1 ブラシ二層膜の NR 曲線と対応する散乱長密度 (SLD) 分布を示す。実線は、シリコン基板に対して垂直方向の散乱長密度分布を仮定したモデルを計算し、実験値 (シンボル) に対してベストフィットさせたものである。実験値に対してフィッティング曲線が良い一致を示したことから、仮定した散乱長密度分布は実際の構造をよく表現しているといえる。NR 曲線にみられたフリッジは、398 K で 120 分間熱処理してもほとんど変化は認められなかった。SLD 分布においても顕著な界面厚の増大は確認されなかった。したがって、dPS は、高いグラフト密度のため hPS-1 ブラシ層中に入り込むことが出来なかったと予想できる。

一方、Wet ブラシの関係にある dPS/hPS-2 ブラシ二層膜の場合は、熱処理後、界面で分子鎖混合し、dPS フリーポリマーがグラフト層に到達していることが分かった (Figure 2-3)。熱処理 5 分後には、界面での分子鎖混合が平衡に達していることから非常に早い混合であることが分かる。

以上の結果から、分子量分布が狭いポリマーも用いた場合、界面における分子鎖混合は、Dry-Wet ブラシの理論で予測できることが分かった。

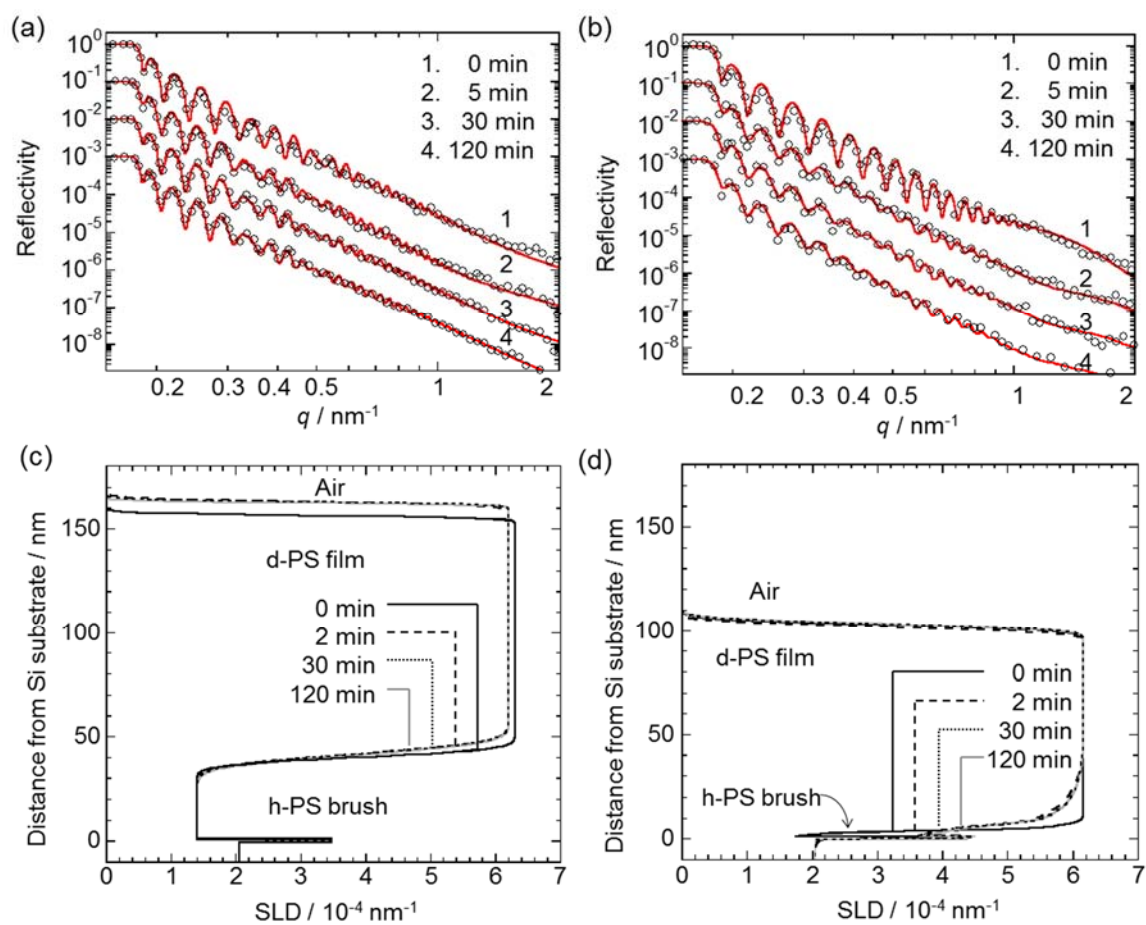


Figure 2-X. (a),(b) neutron reflectivity profiles for dPS/hPS1 and dPS/hPS2 bilayer films annealed at 398 K with various annealing times. Symbols are experimental values and solid lines are calculated line from scattering length density profiles for (c),(d) dPS/hPS1 and dPS/hPS2 interface.

2.3.3. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼす分子量分布の影響

Figure 2-4 は、dPS と分子量分布の広い hPS-3 ブラシの二層膜の NR 曲線と対応する SLD 分布を示す。この二層膜は、Dry ブラシの関係にある (Figure 2-1)。しかし、398 K で熱処理をすると、次第に反射率曲線のフリンジは不明瞭になった。これは、dPS/hPS-3 ブラシ界面で相互混合が起こったことに由来し、界面厚は 1 nm から 14 nm へと増大した。この二層膜は、理論上 Dry ブラシの関係にありながら、界面において分子鎖混合が生じた。これは、ポリマーブラシの分子量分布の広さに起因していると考えられ、界面分子鎖混合においてポリマーブラシの分子量分布は無視できないことを示している。

分子量分布の大きい PS ブラシ薄膜の表面 (界面) 層に存在する“長いブラシ鎖”の分子鎖凝集構造は、マッシュルーム構造に近いと予想される。したがって、フリーポリマーマトリックスとの界面に存在するブラシ鎖は、フリーポリマーに対しあたかも“Wet ブラシ”として振舞っていると考えられる。

また、熱処理 30 分後以降、さらなる界面厚の増大確認できなかった。これは、界面分子鎖混合によってフリーポリマーが入り込み、ブラシ鎖が“Dry ブラシ”として振舞う領域に達したため、分子鎖混合が平衡となったと考えられる。

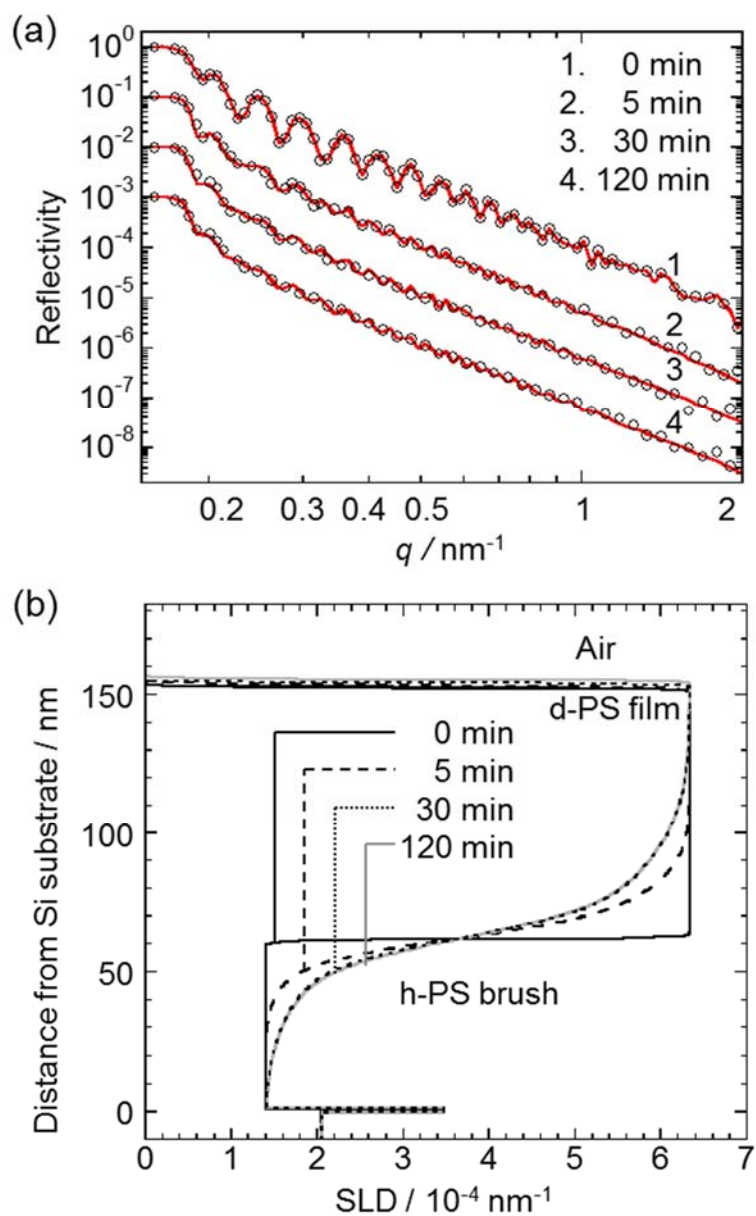


Figure 2-10. (a) Neutron reflectivity profiles for dPS/hPS-3 bilayer films annealed at 398 K with various annealing times. Symbols are experimental values and solid lines are calculated line from scattering length density profiles for (b) dPS/hPS-3 interface.

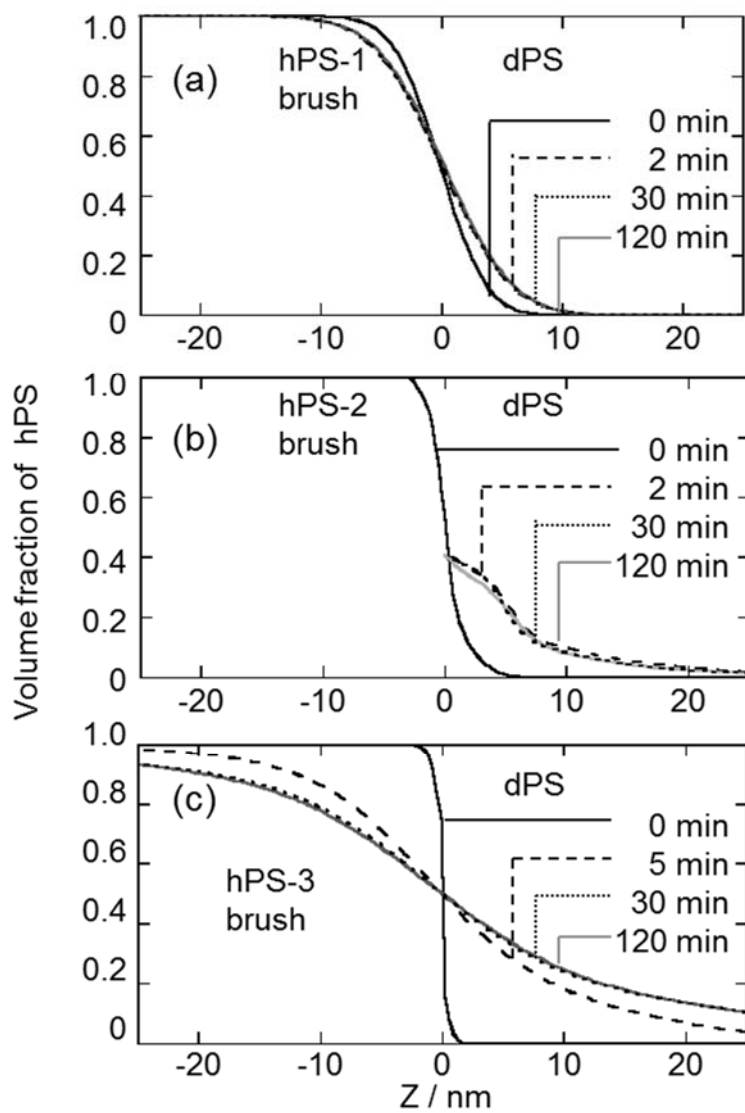


Figure 2-11. Time evolution of interfacial thickness for (a) hPS1, (b) hPS2 and (c) hPS3 bilayer films annealed at 398 K.

2.3.4. ポリスチレンブラシ薄膜上ポリスチレン薄膜の熱安定性

ブラシ薄膜上でのスピんキャスト薄膜の相互貫入による安定性の評価するため、PS 薄膜の脱濡れ挙動の観察を行った。試料は、PS 薄膜 (M_n :22,000、 M_w/M_n :1.06、Thickness: 100 nm) および PS/PS ブラシ (M_n : 22,000、 M_w/M_n : 1.57、Thickness : 22 nm) 二層膜である。熱処理が進むにつれシリコン基板上のスピんキャスト薄膜の表面には脱濡れが観察され、PS ブラシ薄膜上ではほとんど脱濡れが生じなかった。PS ブラシ薄膜上での PS 薄膜の脱濡れの抑制は、基板の表面エネルギー変化、界面構造変化により起こっていると示唆された。

表面エネルギーの変化に関して更なる議論すると、シリコン基板上の PS スピんキャスト薄膜の拡散係数は負であり、そのため薄膜の不安定化が起こりやすく、またブラシ薄膜上での拡散係数は正であるため、薄膜が安定化されたと考えた。以上より、ブラシ薄膜上の PS 薄膜は相互貫入と基板のエネルギーの変化により脱濡れが生じにくいことがわかった。

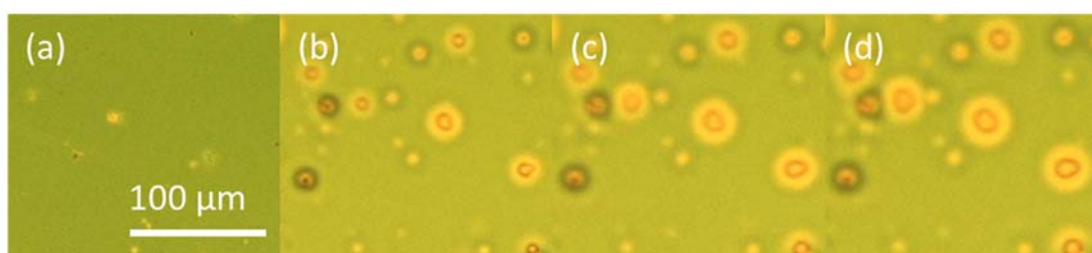


Figure 2-12. Optical microscope image of the PS film on the Si substrate.

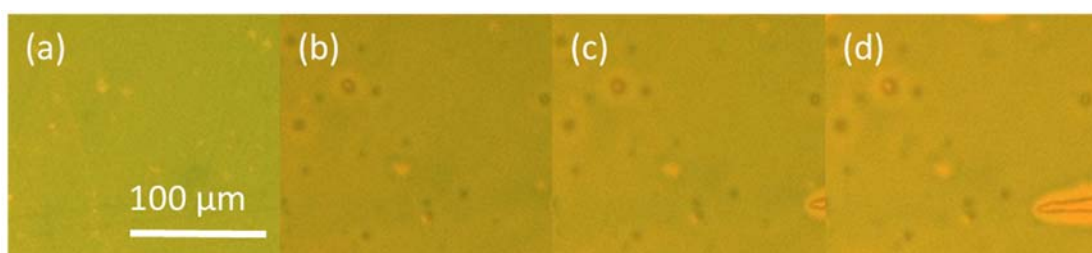


Figure 2-13. Optical microscope image of the PS film on the PS brush film/Si substrate.

2.4. 結論

重水素化ポリスチレンとポリスチレンブラシ薄膜の界面における分子鎖混合挙動は、ポリマーブラシの分子量分布が小さいほど理論に従った。しかしながら、分子量分布が広いポリマーブラシの場合、理論的に Dry ブラシの関係にあっても、界面において分子鎖混合が確認され、界面分子鎖混合においてポリマーブラシの分子量分布は無視できないことを示している。分子量分布の大きい PS ブラシ薄膜の表面（界面）層に存在する“長いブラシ鎖”の分子鎖凝集構造は、マッシュルーム構造に近いと予想され、フリーポリマーマトリックスとの界面に存在するブラシ鎖は、あたかも“Wet ブラシ”として振舞っていると予想される。さらに、フリーポリマー/多分散ポリマーブラシ界面における分子鎖混合は、Wet ブラシの関係にあるフリーポリマーとポリマーブラシの界面分子鎖混合に比べて、グラフト密度が大きいため絡み合う分子鎖の数が多く、高強度の界面構造を形成することが可能であると考えられる。これらより、分子量分布の広いポリマーブラシは、基板とポリマーマトリックスの間の高強度接着に応用が可能である期待される。

さらに、PS ブラシ薄膜上 PS 薄膜は、PS/PS ブラシ界面での分子鎖混合によって脱濡れが生じにくいことが明らかになった。

2.5. 参考文献

1. Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M.; Fukuda, T., Surface interaction forces of well-defined, high-density polymer brushes studied by atomic force microscopy. 1. Effect of chain length. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5602-5607.
2. Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., Controlled graft polymerization of methyl methacrylate on silicon substrate by the combined use of the Langmuir-Blodgett and atom transfer radical polymerization techniques. *Macromolecules* **1998**, *31* (17), 5934-5936.
3. Ferreira, P. G.; Ajdari, A.; Leibler, L., Scaling law for entropic effects at interfaces between grafted layers and polymer melts. *Macromolecules* **1998**, *31* (12), 3994-4003.
4. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu (I)/tris (2-(dimethylamino) ethyl) amine as a catalyst. *Macromolecules* **2000**, *33* (23), 8629-8639.
5. Arita, H.; Mitamura, K.; Kobayashi, M.; Yamada, N. L.; Jinnai, H.; Takahara, A., Chain-mixing behavior at interface between polystyrene brushes and polystyrene matrices. *Polymer journal* **2012**, *45* (1), 117-123.
6. Einaga, Y.; Koyama, H.; Konishi, T.; Yamakawa, H., Intrinsic viscosity of oligo-and polystyrenes. *Macromolecules* **1989**, *22* (8), 3419-3424.
7. Konishi, T.; Yoshizaki, T.; Saito, T.; Einaga, Y.; Yamakawa, H., Mean-square radius of gyration of oligo-and polystyrenes in dilute solutions. *Macromolecules* **1990**, *23* (1), 290-297.
8. Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., Mobility gradient in surface region of monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **2003**, *36* (4), 1235-1240.
9. Harada, M.; Suzuki, T.; Ohya, M.; Kawaguchi, D.; Takano, A.; Matsushita, Y.; Torikai, N., Interfacial profiles of miscible poly (4 - trimethylsilylstyrene)/polyisoprene bilayer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43* (12), 1486-1494.
10. Noro, A.; Okuda, M.; Odamaki, F.; Kawaguchi, D.; Torikai, N.; Takano, A.; Matsushita, Y., Chain localization and interfacial thickness in microphase-separated structures of block copolymers with variable composition distributions. *Macromolecules* **2006**, *39* (22), 7654-7661.
11. Ujihara, M.; Mitamura, K.; Torikai, N.; Imae, T., Fabrication of metal nanoparticle monolayers on amphiphilic poly (amido amine) dendrimer Langmuir films. *Langmuir* **2006**, *22* (8), 3656-3661.
12. Tanaka, K.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; Tasaki, S., A novel method to examine surface composition in mixtures of chemically identical two polymers with different molecular weights. *Macromolecules* **2002**, *35* (12), 4702-4706.
13. Tanaka, K.; Fujii, Y.; Atarashi, H.; Akabori, K.-i.; Hino, M.; Nagamura, T., Nonsolvents

- cause swelling at the interface with poly (methyl methacrylate) films. *Langmuir* **2008**, *24* (1), 296-301.
14. Kamath, S. Y.; Arlen, M. J.; Hamilton, W. A.; Dadmun, M. D., The importance of thermodynamic interactions on the dynamics of multicomponent polymer systems revealed by examination of the dynamics of copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3339-3348.
 15. Fujii, Y.; Atarashi, H.; Hino, M.; Nagamura, T.; Tanaka, K., Interfacial Width in Polymer Bilayer Films Prepared by Double-Spin-Coating and Flotation Methods. *ACS applied materials & interfaces* **2009**, *1* (9), 1856-1859.
 16. Russell, T., X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers. *Materials Science Reports* **1990**, *5* (4), 171-271.
 17. Zabel, H., X-ray and neutron reflectivity analysis of thin films and superlattices. *Applied physics A* **1994**, *58* (3), 159-168.
 18. Dianoux, A.-J.; Lander, G., *Neutron data booklet*. Old City Philadelphia: 2003.
 19. Mitamura, K.; Yamada, N. L.; Sagehashi, H.; Seto, H.; Torikai, N.; Sugita, T.; Furusaka, M.; Takahara, A. In *Advanced neutron reflectometer for investigation on dynamic/static structures of soft-interfaces in J-PARC*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2011; p 012017.
 20. Yamada, N.; Torikai, N.; Mitamura, K.; Sagehashi, H.; Sato, S.; Seto, H.; Sugita, T.; Goko, S.; Furusaka, M.; Oda, T., Design and performance of horizontal-type neutron reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF. *The European Physical Journal Plus* **2011**, *126* (11), 1-13.
 21. Mitamura, K.; Yamada, N. L.; Sagehashi, H.; Torikai, N.; Arita, H.; Terada, M.; Kobayashi, M.; Sato, S.; Seto, H.; Goko, S., Novel neutron reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for in-situ soft-interface characterization. *Polymer journal* **2012**, *45* (1), 100-108.
 22. Nelson, A., Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. *Journal of Applied Crystallography* **2006**, *39* (2), 273-276.
 23. Nelson, A. In *Motofit—integrating neutron reflectometry acquisition, reduction and analysis into one, easy to use, package*, Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing: 2010; p 012094.

第3章

精密構造制御したポリマーブラシ調製
と重水素化ポリスチレン／多分散ポリ
スチレンブラシ界面の分子鎖熱運動性
および界面構造評価

3.1. 緒言

ポリマーブラシの分子量分布が、フリーポリマー／ポリマーブラシ界面での分子鎖混合挙動に大きく影響を及ぼすことは、既に第二章で示した。本章では、フリーポリマー／多分散ポリマーブラシ界面の分子鎖熱運動性および形成される界面構造に関して検討する。

フリーポリマーとポリマーブラシ界面での分子鎖混合は、互いの分子鎖熱運動性の違いにより、非対称な界面構造を形成すると予想されるが、これらを実験的に検討した例は無い。さらに、ポリマーマトリックス界面におけるポリマーブラシの分子鎖熱運動性を明らかにすることは、学術だけでなくポリマーブラシの工業的応用の観点からも非常に重要である。

本章では、まず、ATRP 表面開始剤の固定化に LB 法を応用し、前章で得られたスチレンの表面開始 ATRP 法に関する知見と合わせ、膜全体に膜厚斑の無い、均一な PS ブラシを調製した。第2章で用いた分子量分布が広いポリマーブラシは、目視で確認する限りマクロのスケールで若干の膜厚斑が見られた。測定に問題のない程度であったが、界面構造解析に用いる中性子反射率では薄膜表面の均一性が極めて重要であり、中性子線の照射面積全体で膜厚の斑が無ければ、詳細な解析につながると考えられる。膜厚斑のない多分散 PS ブラシを調製したのち、dPS/多分散 hPS ブラシ二層膜を調製し、種々の温度で熱処理後、中性子反射率測定によって分子鎖熱運動性および界面構造評価を行った。

3.2. 実験

3.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定

トリエチルアミン

市販品（和光純薬、99%）を常圧蒸留して精製したものを使用した。

アニソール

市販品（和光純薬、99%）を金属ナトリウム存在下で6時間還流し、減圧蒸留したものを使用した。

スチレン

市販品（和光純薬、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

2-ブロモイソ酪酸エチル(EB)

市販品（東京化成、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、MEK で希釈したものを

使用した。

臭化銅 (CuBr)

市販品（和光純薬、99.9%）を試験管に加え、酢酸中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回、その後、エタノール中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回行った後、室温で減圧乾燥を行うことで精製した。

イソプロパノール

市販品（関東化学、99%）を減圧蒸留して精製したものを使用した。

tris-(2-(dimethylaminoethyl)amine) (Me₆TREN)

既報¹に従って研究室にて合成されたものを使用した。

重水素化ポリスチレン (dPS)

d-PSは、Polymer Source Inc.から購入したものを、そのまま使用した。

(M_n :38500、 $M_w/M_n = 1.07$)

その他、トリエトキシシラン、Karstedt's 触媒/キシレン溶液、塩化メチレン、ヘキサン、酢酸エチル、硫酸マグネシウム、undec-10-en-1-ol、2-bromo-2-methylpropanoyl bromide は、市販品をそのまま使用した。

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定

装置は HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、送液速度は 0.6 mL/min でカラムオープンに 40 °C に設定して PS の分子量、分子量分布の測定を行った。

溶離液；THF

カラム；TSK gel super AW 4000 × 2

標準サンプルは、PS ($M_n = 218800, 52200, 21000, 4920, 980$) を用いた。

示差走査熱量測定

PS のガラス転移温度を DSC により評価した。装置は EXSTAR6000 (SEIKO Instruments Inc.) を用い、測定温度範囲は 173 K から 473 K で、昇温速度 10 °C/min で測定を行った。測定は 3 回行い、3 回目の曲線から T_g を決定した。

エリプソメトリーによる膜厚測定

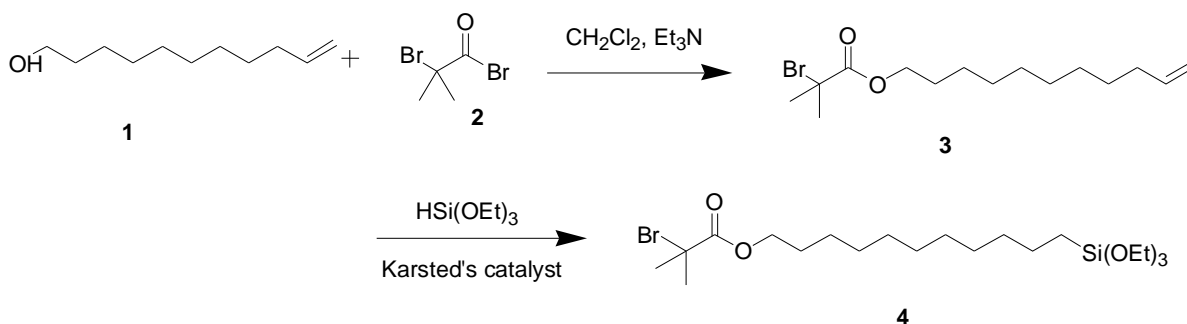
薄膜の膜厚は、エリプソメトリーにより評価した。装置は Imaging Ellipsometer（日本レーザ電子（株）製）を用い、YAG レーザーを光源とし、入射角 50° で測定を行った。

膜厚の解析は、薄膜の屈折率を 1.59 として行った。

X 線光電子分光分析(XPS)

XPS 測定は、APEX (アルバック・ファイ(株)製)を用いて行った。X 線源に単色化 Al K α 線を使用し、加速電圧 14 kV (200 W)、X 線照射角 45°、測定室内の圧力 10⁻⁸–10⁻⁹ Torr にて測定を行った。全範囲測定はステップ 1.0 eV、積算 32 回で行い、高分解能測定はステップ 0.05 eV、積算 64 回で行った。X 線ビームの直径はおよそ 0.2 mm² であり、元素組成比には、それぞれのピーク面積を感度因子によって校正した値を示した。

3.2.2. 水面上で安定な Langmuir 膜を形成できる ATRP 表面開始剤の合成



Ar 雰囲気下、ナスフラスコに **1** 10ml (49.7 mmol)、反応中の副反応で生じる臭化水素を除去するため過剰量のトリエチルアミン 15.8 ml (113.7 mmol)、塩化メチレン 35 ml を加えた。次に、反応溶液を氷浴中で十分に冷却した後、2-bromoisobutyl bromide **2** 7.0 ml (56.8 mmol)、塩化メチレン 15 ml を滴下漏斗に加え、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、さらに塩化メチレン 10 ml を加え、滴下漏斗内を洗浄した。その後、氷浴から取り出し、室温で 6 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を濾過し、生成したトリエチルアミン塩酸塩を除去した。次に、反応溶液を 0.5 N 塩酸で 1 回、水で 2 回洗浄し有機層を回収した後、無水硫酸マグネシウムを加えて 30 分静置した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した後、反応溶液を減圧除去した。その後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=5/95 (v/v))により目的物を分離した。その後、減圧蒸留により無色油状物を得た。構造確認は ¹H-NMR を用いて行った。最末端の水素のピークが低面積側にシフトしたこと及び酸プロ由来のピークが 1.9 ppm 付近に得られることにより、目的物の生成を確認した。(収量 6.65 g、収率:29%)

N₂ 雰囲気下、ナスフラスコに **3** 4.46 g (14.6 mmol)、過剰量のトリエトキシシラン 10 ml (43.8 mmol)を加えた。反応溶液を水浴し水温を 15~20 °C に調整した後、Karstedt's 触媒キシレン溶液 0.45 ml を加え、室温で 3 日間攪拌した。反応終了後、未反応のトリ

エトキシシランを減圧留去し、残りの生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)により Karsted's 触媒の除去を行った。展開溶媒を減圧留去した後、減圧下で加熱して未反応の原料を取り除き、暗緑色の油状物を得た。(収量 0.81 g (1.67 mmol)、収率:11.4%) NMR により生成物の確認を行った。以降、合成した **4** を C11-ATRP initiator と呼ぶ。

3.2.3. C11-ATRP initiator の Langmuir 膜調製

ATRP 表面開始剤の水面上展開溶液を調製するため、電子天秤を用いて C11-ATRP initiator を 49.6 mg 秤量し、10 ml メスフラスコにて 8 ml 程度の高純度トルエン(同人化学研究所(株)、99.0%)に溶解させ、15 分間の超音波処理を行った。単分子膜調製装置にて展開する直前にメスアップして。再度 15 分間の超音波処理を行った。

調製した展開溶液を10倍に希釈し、水相温度293 K、室温293 Kの条件下で、水面上に展開時の分子占有面積が、 $1.2 \text{ molecule/nm}^2$ となるように展開した。10分放置後、単分子膜調製装置 (USI社製) を用いて圧縮速度 $3.13 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ で圧縮し、Wilhelmy法により表面圧-面積 (π -A) 曲線測定を行った。水面上にLangmuir膜が形成された際に末端のシラノール基の加水分解が進行するように、水相のpHを2.8とした。pH調整には塩酸を用いた。(Langmuir膜およびLB膜の説明は、第7章に示した。)

3.2.4. C11-ATRP initiator の Langmuir-Blodgett 膜調製

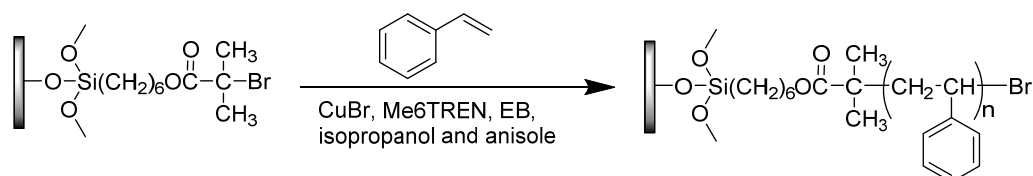
シリコン基板は、市販の片面鏡面シリコン基板(厚さ 0.5 mm、結晶方位(111)、SUMCO CORPORATION 製)を用いた。はじめに、シリコン基板をピラニア溶液(濃硫酸 / 過酸化水素水 = 7 : 3, v/v)に 373 K にて 1 時間浸漬させ、基板表面の洗浄および Si-OH 基の導入を行った。続いて、表面の洗浄および親水化のために製膜直前に真空紫外光(VUV, $\lambda = 172 \text{ nm}$, Xe エキシマーランプ、ウシオ電機(株)UER2-172)を約 40 Pa の圧力下、10 分間基板表面に照射した。

水相温度 293 K、室温 293 K の条件下で、§3.2.3 に示した手順で ATRP 表面開始剤の Langmuir 膜を調製した。Wilhelmy 法により π -A 測定を行い、表面圧 15 mN/m にて、累積速度 0.10 mm/sec で垂直引き上げ法により単分子膜をシリコン基板上に 1 層累積し LB 膜とした。累積時の LB 曲線から求めた累積比がほぼ 1 となったことから、基板への累積を確認した。累積後、2 日間静置し、十分に縮合反応を進行させた。

3.2.5. 表面開始剤 ATRP 法によるポリスチレンブラシ薄膜調製

ベーキング処理を行った重合容器に C11-ATRP initiator を固定化したシリコン基板を加え、脱気およびアルゴン置換を 5 回繰り返した。その後、スチレンを加え、凍結脱気を 3 回繰り返した。また、ベーキング処理を行った試験管に臭化銅を加え、脱気およびアルゴン置換を 5 回繰り返した。その後、調製した EB/アニソール溶液および

Me₆TREN/イソプロパノール溶液を加え、十分に攪拌した後、凍結脱気を3回繰り返した。その後、スチレン溶液に加え、凍結脱気を10回繰り返し、アルゴン充填させた後、358 Kにおいて種々の時間反応させた。



Scheme 2-1

反応終了後、重合管を十分に冷却して開管し、重合溶液に少量のアセトンを加えて重合を停止させた。重合溶液をメタノール中に注ぎ込むことでフリーポリマーを再沈殿させ、濾過により回収した。回収したポリマーは少量のベンゼンに溶かし、凍結乾燥させた。回収したシリコン基板は、ソックスレー抽出器を用いてトルエンで洗浄した。

調製したポリマーブラシの膜厚をエリプソメトリーにより測定した。また、フリーポリマーの分子量をGPCにより測定した。得られたブラシ薄膜を減圧下、室温で24時間置いた後、398 Kで24時間アニーリングを行った。

3.2.6. 重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ二層膜調製

3章に示した手法を用いて、dPSのスピンキャスト薄膜 (M_n :38500、 M_w/M_n :1.07、Thickness : ca.100 nm) をガラス基板上に調製し、フロート法により hPS ブラシ薄膜上に積層させた。

3.2.7. 中性子反射率測定による界面構造解析

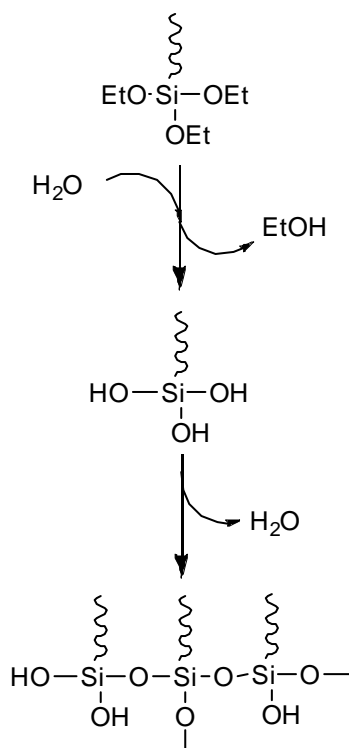
2章とほぼ同条件で測定を行った。熱処理は、真空中、それぞれ393 K、388 K、383 Kにて種々の時間行った。

3.3. 結果および考察

3.3.1. LB 法による ATRP 表面開始剤のシリコン基板上固定化

Figure 3-1 に合成した ATRP 開始剤の π -A 曲線を示す。緩やかに表面圧が増大し、分子占有面積 $0.70 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ 付近からプラトー領域が見られた。さらに圧縮すると $0.32 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ 付近から増大し始めた。 $0.25 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ 付近に現れた表面圧の変曲点以降は、膜が崩壊している可能性があるため、これよりも低表面圧である 15 mN/m でシリコン基板上に累積、固定化した。

累積比は、それぞれほぼ 1 であったことから、水面上での膜構造を変化させることなく基板上に累積できたことが示唆された。また、固定化した基板をトルエン中で洗浄した後も XPS 測定で臭素のピークが確認されたことより、Scheme 2-1 に示す加水分解、縮合反応が完全に進行し、シリコン基板上に ATRP-C11 が共有結合によって固定化されたことを確認した。



Scheme 3-2. Hydrolysis and condensation reaction of silanol group.

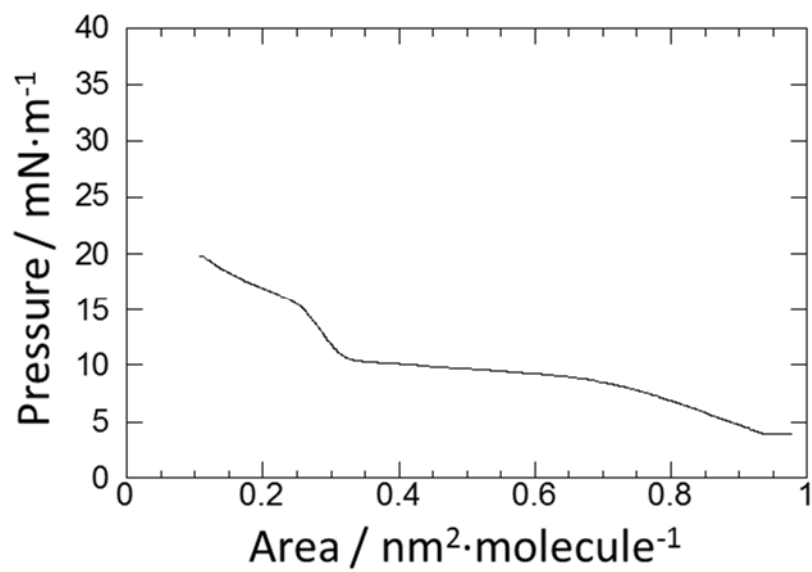


Figure 3-1. π -A isotherm of C11 ATRP initiator.

3.3.2. 表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜の調製

Table 1 に示す重合の結果の通り、150 nm 以上の高膜厚の PS ブラシ調製を達成した。これまでに、高圧条件下での表面開始 ATRP によって、さらに高膜厚のポリマーブラシ調製の報告があるが、今回報告する手法では特殊な環境化での必要とせず、多くの実験者が本手法を採用できる点で非常に価値があると思われる。今回は、多分散かつ高膜厚の PS ブラシ調製を主眼においているため、他の章に比べ、重合時間を長くした。その結果、高膜厚の多分散 PS ブラシ薄膜の調製を達成した。高膜厚であることで、界面での分子鎖熱運動性にグラフト層の影響が出にくいと考えられる。

AFM 観察によって、hPS ブラシ薄膜の表面二乗平均粗さは、1 nm 以下であることが明らかになった (Figure 3-2(a)(b))。Figure 3-2(c)は、シリコン基板上 hPS ブラシ薄膜の写真である (膜厚の違いにより干渉色が異なる)。膜全体に斑が無く均一であることが確認できる。これは、水面上で圧縮したことによって、均一かつ密な開始剤単分子膜を形成したことに由来すると考えられる。CVA 法で BHE を固定化した基板から PS ブラシを調製した場合、同じバッチによっても状態が異なっていたが、今回は同じバッチから得られたブラシ薄膜の状態はほぼ同じであった (Figure (c)の左二つの PS ブラシ薄膜、右二つの PS ブラシ薄膜はそれぞれ同じバッチで調製)。

これまでの CVA 法での固定化は、開始剤単分子膜が均一に固定化されているかどうかは重合するまで分からなかった。LB 法を用いれば、水面上開始剤単分子膜の状態を π -A 曲線から予想することが可能であり、基板への固定化は LB 曲線から算出される累積率から確認することが可能である。さらに水面上で開始剤分子が加水分解しているかどうかを π -A 曲線の表面圧の立ち上がり点から確認することもでき、基板の親水化処理が適切に行われていれば、反応速度は遅いが縮合反応も進行する。さらに、トラフの形状を工夫すれば、大きな基材や一度に多くの基材への固定化が可能である。これらより、今回報告した LB 法による ATRP 開始剤単分子膜の固定化は、CVA 法よりも簡便で、かつ均一に開始剤の固定化を行うことができる手法である。マクロスケールで均一なブラシ薄膜を調製することは、工業的見地からだけでなく学術的にも量子ビームのフットプリント拡大等の要望があり、非常に重要である。

調製したポリマーブラシの内、より多分散である Run 1 の hPS ブラシ薄膜を用いて二層膜を調製し、NR 測定を行った。

Table 2-1. Surface-initiated ATRP of styrene at 353 K.

<i>Run</i>	M_n^a g mol ⁻¹	M_w/M_n	<i>Thickness</i> ^b nm	<i>Graft density</i> chains nm ⁻²
1	148,000	1.83	159.9	0.68
2	151,000	1.62	184.7	0.77

^a The M_n (Obs) of free polystyrene was determined by GPC

^b Ellipsometry (Refractive index = 1.59)

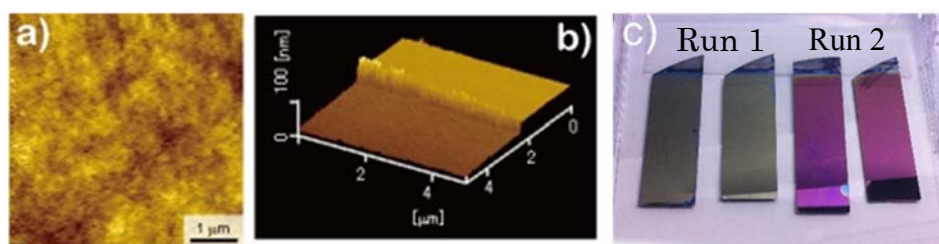


Figure 3-2. AFM image of (a) hPS brush film and (b) scratched hPS brush film. (c) Picture of hPS brush films on Si substrate.

3.3.3. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面での分子鎖混合によって形成される界面構造評価

Figure 3-3 は、dPS/多分散 hPS ブラシ二層膜の NR 曲線と散乱長密度プロファイルから計算した dPS/多分散 hPS 界面における hPS ブラシの体積分率分布である。実線は、シリコン基板に対して垂直方向の散乱長密度分布を仮定したモデルを計算し、実験値に対してベストフィットさせたものである。実験値に対してフィッティング曲線が良い一致を示したことから、仮定した散乱長密度分布は実際の構造をよく表現しているといえる。この二層膜は、Dry ブラシの関係にあるが、393 K で熱処理すると、界面での分子鎖混合が進行した (Figure 3-3(b))。この二層膜界面を hPS と dPS が対称に混合した構造 (model i) を仮定して、反射率を計算すると、 $q=0.2\sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の領域の反射率曲線を十分に再現できなかった。一方、フリーポリマー層側でブラシ鎖の侵入深さが大きい界面構造 (model ii) の反射率曲線は実測データとよく一致した。したがって、dPS/hPS ブラシ界面で分子鎖が混合するとき、ブラシ鎖が優先的にフリーポリマー層へ浸入し、非対称な界面構造を形成することが予想される。

非対称な界面構造形成は、互いのポリマーが異なる分子鎖熱運動性を持つことを意味する。絡み合い点間分子量以上での高分子鎖の混合挙動は、レプテーションモデルで説明できるとされている。レプテーション時間 τ_{rep} は、分子鎖の平衡長さ $L_{ep} (=aN)$ の管から鎖が拡散・脱出するための特性時間に一致し、式 (3-1) で表され、 τ_{rep} が分子量の 3 乗に比例することが分かる。

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta N^3 a^2}{\pi^2 kT} \propto M^3 \quad (3-1)$$

Na^2 : 鎖の平均二乗末端間距離

k : バネ定数

T : 温度

M : 分子量

ζN : 摩擦係数

Wool らは、分子量の異なる dPS (Mn : 4000K) と hPS (Mn : 200K) の界面での分子鎖拡散によって、非対称な界面を形成したと報告している。これは、互いに異なる τ_{rep} 、つまり異なる分子鎖熱運動性を有しているため、非対称な界面を形成したと説明することが出来る。また、界面拡散による界面位置の移動についても議論しており、低分子量側に移動したと報告している^{2,3}。Figure 3-4 は、dPS/多分散 hPS ブラシ二層膜の hPS ブラシの体積分率である。Wool らに従い、hPS ブラシの体積分率が 0.5 となる位置を界面であると定義する。横軸は、シリコン基板の酸化層からの距離であり、界面混合によって界面の位置が hPS ブラシ側に移動していることがわかる。dPS と hPS ブラシの数平

均分子量は、それぞれ 38,500、148,000 であり、もし PS フリーポリマー同士の界面分子鎖混合であれば、界面の位置は dPS 側に移動すると予想され、今回得られた結果と逆になる。以上のことから考えると、Figure 3-5 に示すように、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞い、高い分子鎖熱運動性を有していることが示唆される。

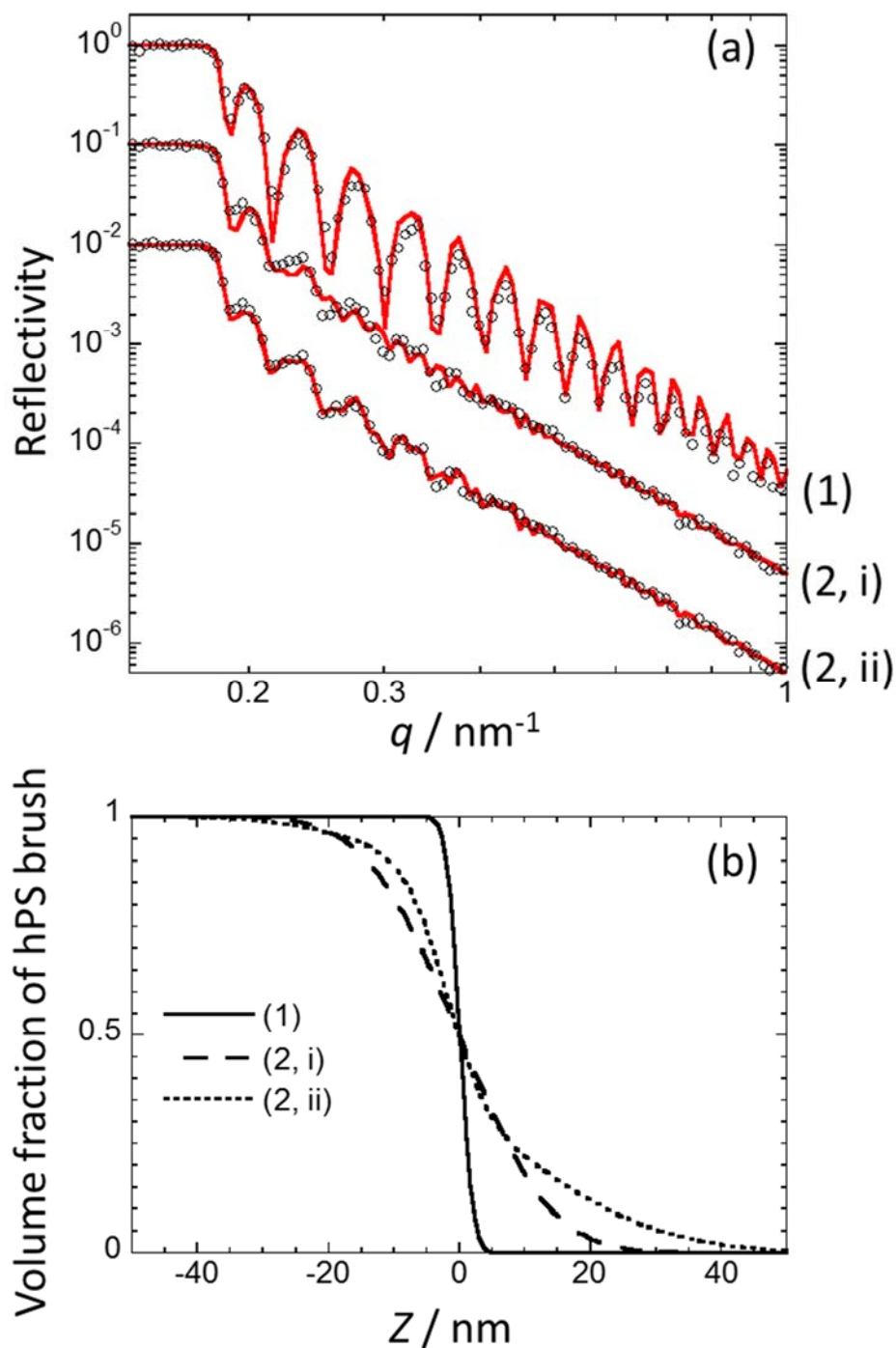


Figure 3-3. (a) Neutron reflectivity profiles (a) for dPS/hPS bilayer films annealed at 393 K for (1) 0, (2) 30 min. Symbols are experimental values and solid lines are calculated line from scattering length density profiles. NR profile (i) and (ii) are the calculated reflectivities obtained by (b) the model volume fraction of hPS at the dPS/hPS brush interface shown in method (i) and method (ii), respectively.

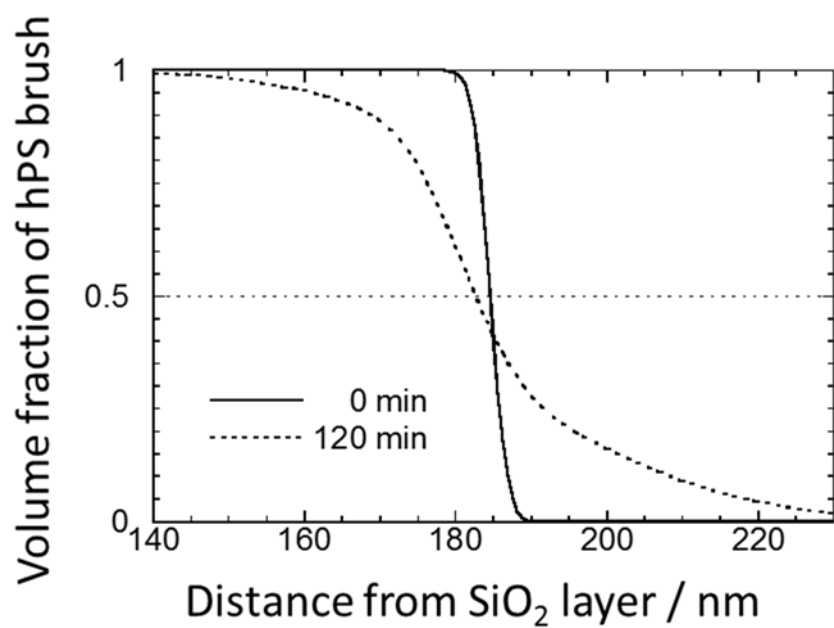


Figure 3-4. The volume fraction profile for the dPS/hPS brush bilayer.

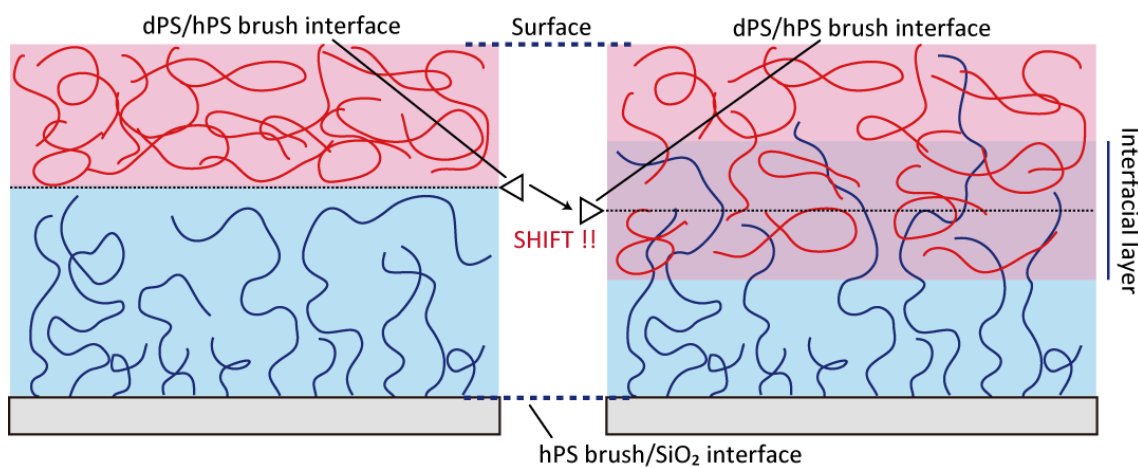


Figure 3-5. Schematic illustration of the shift of interface of dPS/hPS brush.

3.3.4. 重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面での分子鎖熱運動性評価

dPS/hPS 多分散ブラシ二層膜を、それぞれ 393 K、388 K、383 K で熱処理した後の NR 曲線と対応する dPS/多分散 hPS ブラシ界面付近での hPS ブラシの体積分率を Figure 3-6~8 に示す。高温で熱処理するほど、顕著に非対称な界面構造形成が進行していることがわかる。

界面での分子鎖熱運動性を評価する際、界面厚の定義をする必要がある。フリーポリマー同士の積層膜の場合、散乱長密度プロファイルの深さに対する微分値をとり、それがガウス関数と仮定したときの標準偏差の二倍と定義をすることが多い。しかし前述のとおり、界面での分子鎖混合は非対称に進行するため、ガウス関数では完全には表すことができない。

本章では、ブラシ鎖がフリーポリマー層へ入り込んだ量を直接評価する。Figure 3-3(b) に示すような hPS ブラシの体積分率プロファイルにおいて、hPS ブラシの体積分率が 0.5 より小さくなる領域の面積を積分によって計算し、hPS ブラシ鎖の dPS 層への入り込み量であると定義した (Figure 3-9)。以後、 $P_{\text{hPS brush}}$ とし、393 K で 120 分間熱処理したときの $P_{\text{hPS brush}}$ で規格化した Normalized $P_{\text{hPS brush}}$ を導入した。

Figure 3-10 は、それぞれバルク PS の T_g 以上である 393、388、383 K で熱処理を行ったときの、hPS ブラシ鎖の入り込み量の時間依存性である。熱処理温度の違いによる入り込み速度の違いは確認できなかった。しかし、高温で熱処理を行うほど、120 分後の入り込み量が大きくなっていることが分かる。

ここで、393 K を基準温度とし、各温度の入り込み量を Williams-Landel-Ferry 式 (WLF 式) で整理するため、移動因子 a_T によってデータを平行移動させた (Table 3-1)。Figure 3-11 のようなマスターカーブ上にまとめることができ、式 (3-2) で整理できることが分かった ($C_1=0.894$ 、 $C_2=7.12$ 、 $T_f=393$)。

$$\log a_T = \frac{0.894(T-393)}{7.12+(T-393)} \quad (3-2)$$

さらに、hPS ブラシ鎖の入り込み量は、時間の 1/8 乗に比例していることが分かる。絡み合い点間分子量以下のフリーポリマー間での拡散は、フィックの第二法則で説明することができ、時間の 1/2 乗に比例して拡散が進行する²。また、絡み合い点間分子量以上のポリマー間での拡散は、レプテーション模型で説明することができ、時間の 1/4 乗に比例して拡散が進行する²。したがって、フィックやレプテーションの拡散モデルを dPS/多分散 hPS ブラシ界面での分子鎖混合に適用することは出来ない。

Karim らは、時間の 1/8 乗に比例して進行する拡散について、二種の緩和時間 τ_e 、 τ_R を用いて議論している⁴。 τ_e は、ラウス時間と呼ばれ、セグメントの運動範囲が管の直径と同等になるために必要な時間として定義される。これは、PS の場合、数平均分子量 18,000 程度に相当し⁵、式 (3-3) で表すことができる。

$$\tau_e = \frac{Na^2}{36N^2b^4D^*} \quad (3-3)$$

D^* : 自己拡散係数

N : 重合度

a : 管の直径

b : statistical segment length (=0.68)

一方、 τ_R は、ラウス緩和時間と呼ばれ、この二つの時間の間に位置し、「一つのセグメント」が管から抜け出す時間に相当する (式 (3-5))。

$$\tau_R = \frac{a^2}{9\pi^2D^*} \quad (3-5)$$

以上のように定義できる τ_e と τ_R の間の緩和時間の拡散は、時間の1/8乗に比例して進行すると予想している。このフリーポリマー同士の拡散現象に関する理論をdPS/多分散hPSブラシ二層膜の系に適用できると仮定すると、熱処理温度383 K~393 Kの条件で起こるdPS/多分散hPSブラシ界面における分子鎖混合は、レプテーション時間よりもかなり遅いラウス時間からラウス緩和時間の中で起こると予想できる。

さらに、Figure 3-12 のようにアレニウスの式 (3-3) から、dPS/hPS ブラシ界面における hPS ブラシ鎖の活性化エネルギーを求めると、388~535 kJであった。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-3)$$

PS バルクの α 緩和の活性化エネルギーは、360~880 kJ であると報告されており^{6,7}、dPS/hPS ブラシ界面において hPS ブラシ鎖は、PS バルクと同等の活性化エネルギーを持つことが分かる。

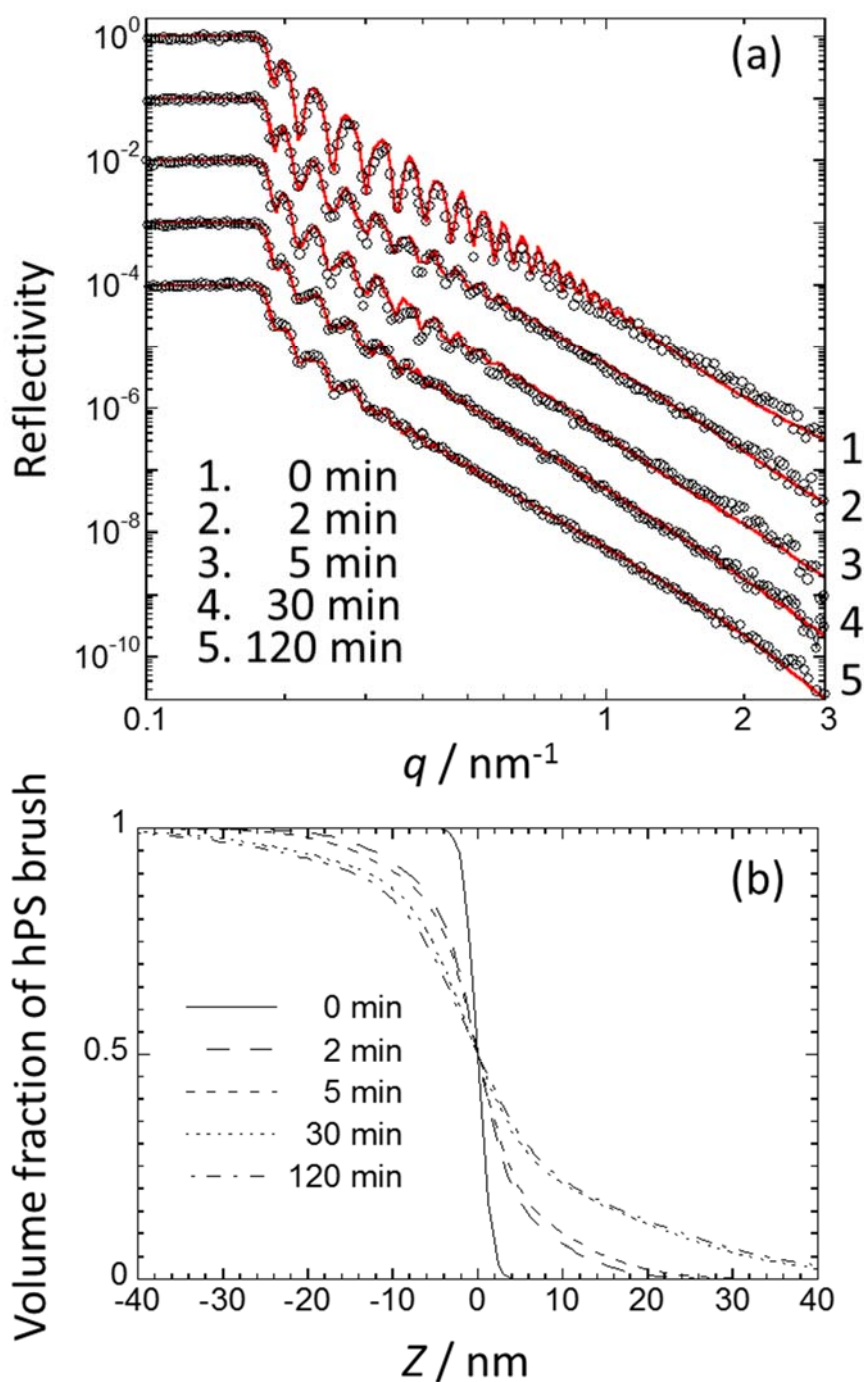


Figure 3-6. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 38,500) / hPS (M_n : 148,000) bilayer film annealed at 393 K for 0, 2, 5, 30 and 120 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

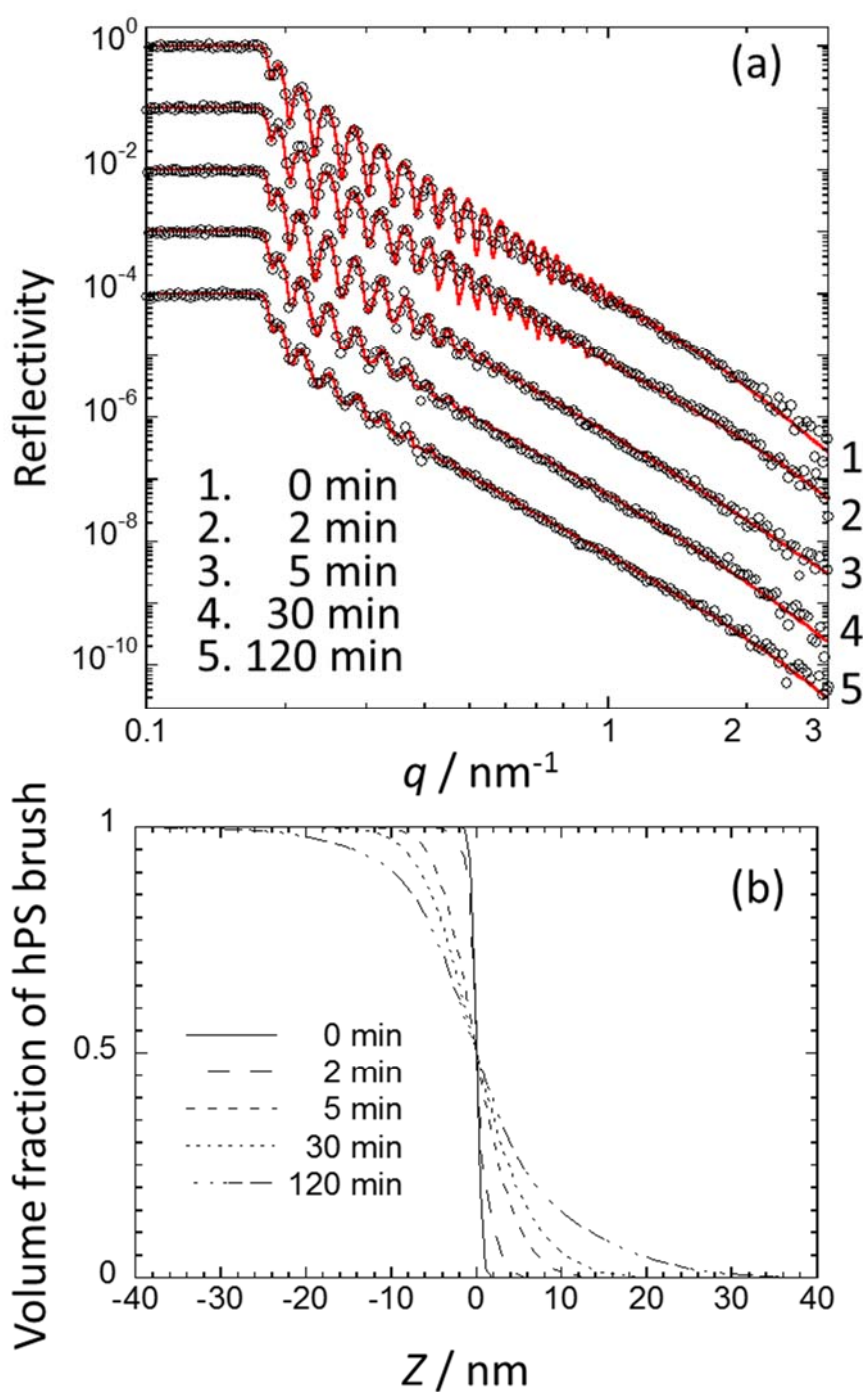


Figure 3-7. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 38,500) / hPS (M_n : 148,000) bilayer film annealed at 388 K for 0, 2, 5, 30 and 120 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

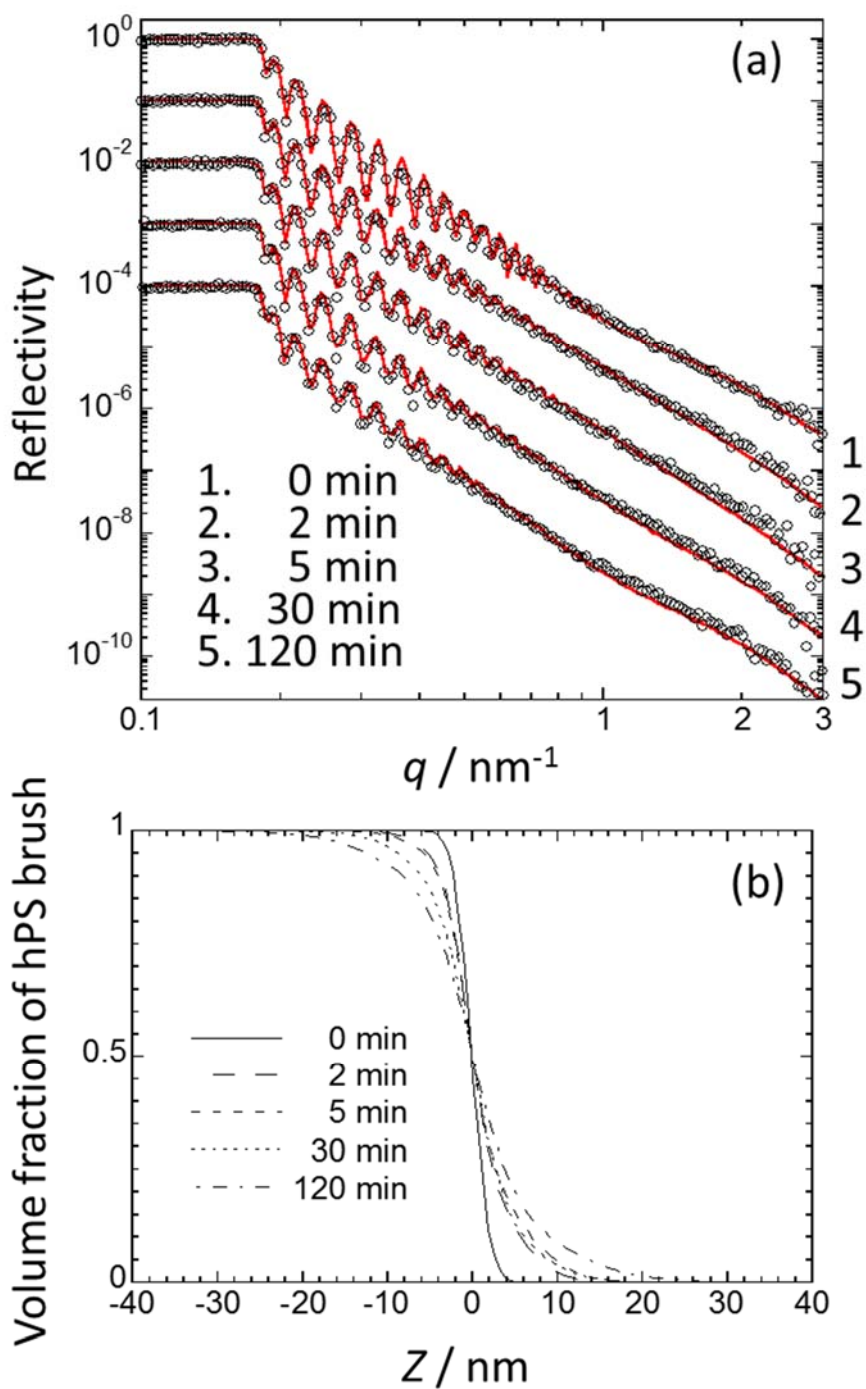


Figure 3-8. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 38,500) / hPS (M_n : 148,000) bilayer film annealed at 383 K for 0, 2, 5, 30 and 120 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

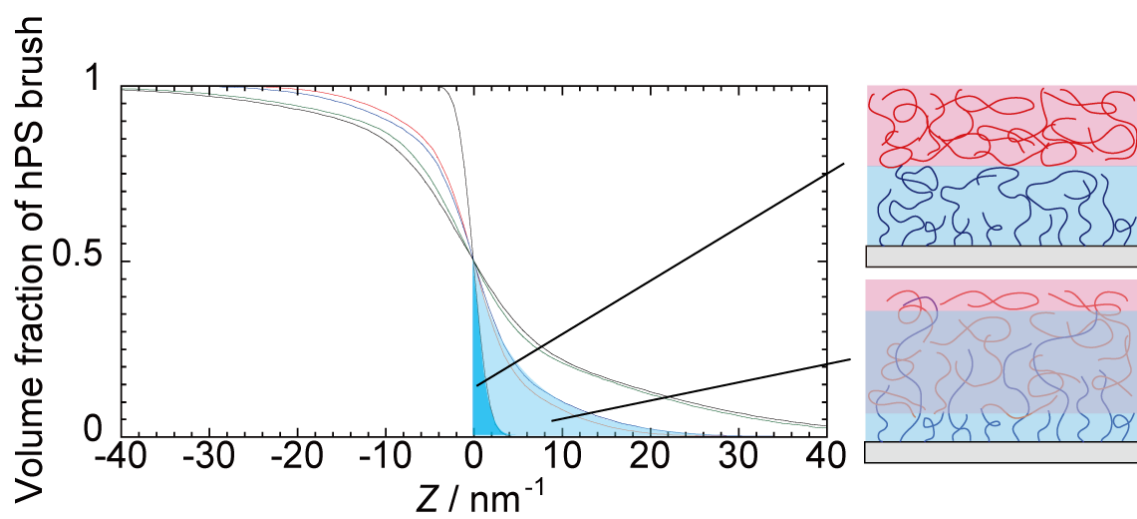


Figure 3-9. Schematic image of definition of the amount of penetrated brush chain into matrix.

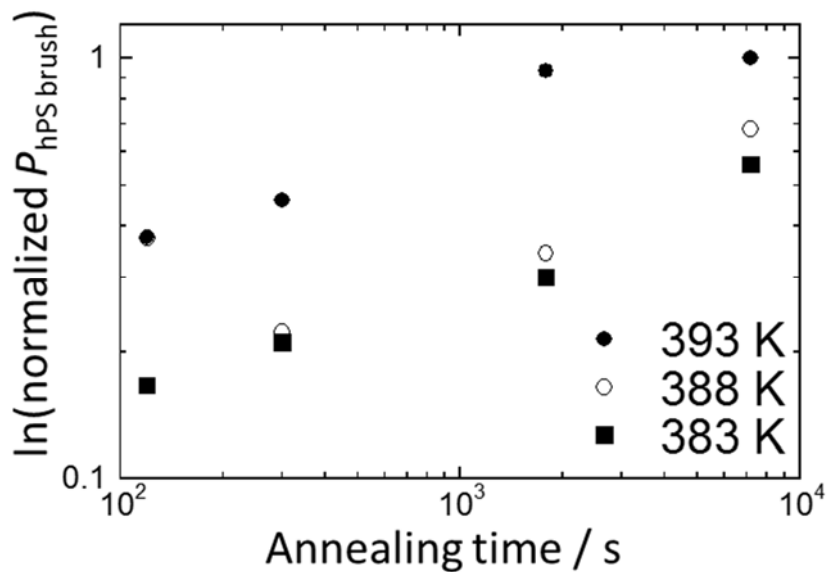


Figure 3-10. Time evolution of $P_{hPS\ brush}$ annealed at 383, 388 393 K.

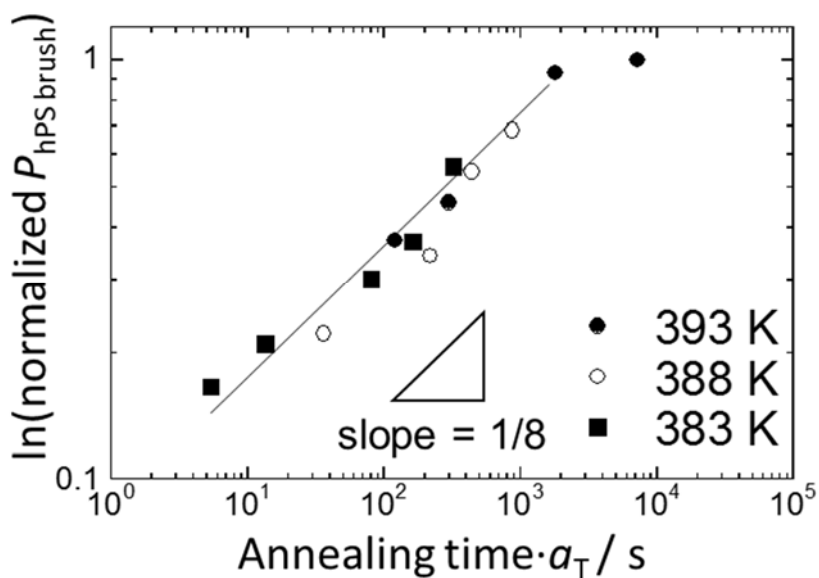


Figure 3-11. Master curves of the annealing time and $P_{hPS\ brush}$ drawn from the each curve in Figure 3-10. Reference temperatures of 393 K was used.

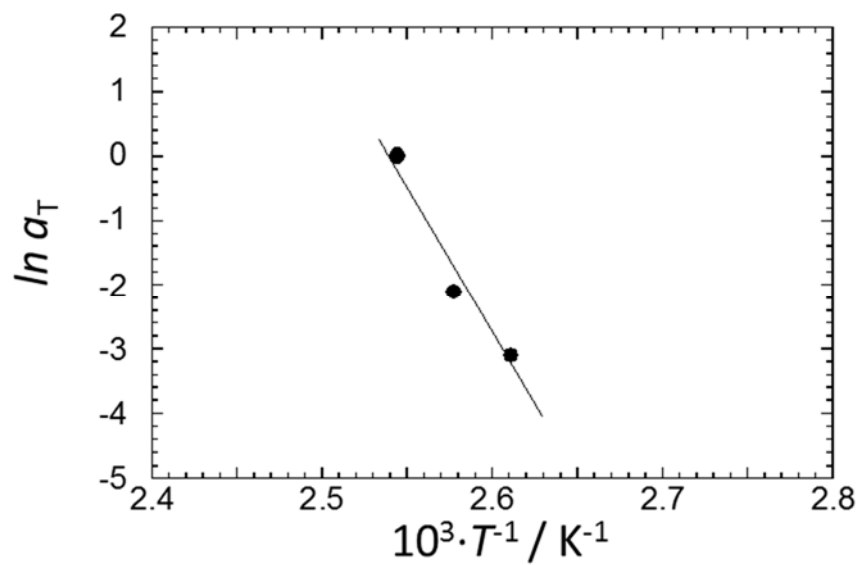


Figure 3-12. Semilogarithmic plots of shift factor, a_T , vs reciprocal absolute temperature.

Table 3-2. Shift factors, a_T , for dPS/hPS brush bilayer.

T/K	$10^3 \cdot T^{-1} / K^{-1}$	a_T	$\ln a_T$
383	2.611	0.04508	-3.099
388	2.577	0.1212	-2.110
393	2.545	1.000	0.000

3.4. 結言

安定な Langmuir 膜を形成することができる ATRP 表面開始剤を合成し、シリコン基板上に固定化した。表面開始 ATRP 法によって得られた PS ブラシ薄膜の膜厚は 150 nm 以上を達成し、高膜厚の PS ブラシ調製を達成した。さらに、膜表面はマクロのスケールで非常に均一であった。本章で報告した手法は、非常に簡便である点で価値があると思われる。また、dPS/多分散 hPS ブラシ界面における分子鎖混合によって、hPS ブラシ鎖がより dPS 層へ入り込んだ非対称な界面構造を形成することが分かった。さらに、分子鎖混合によって界面位置が hPS ブラシ側に移動していることがわかったことから、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞うことが示唆された。

ポリマーブラシの運動性に限定して議論を行うため、ブラシ鎖がフリーポリマー層へ入り込んだ量を直接評価ことにし、hPS ブラシ鎖の dPS 層への入り込み量 $P_{\text{hPS brush}}$ を提案した。熱処理温度の違いによる入り込み速度の違いは確認できなかったが、高温で熱処理を行うほど、入り込み量が大きくなっていることが分かった。各温度の入り込み量は、式 (3-2) のような WLF 式で整理できることが分かった。さらに、hPS ブラシ鎖の入り込み量は、時間の 1/8 乗に比例していることが分かり、熱処理温度 383 K~393 K の条件で起こる dPS/多分散 hPS ブラシ界面における分子鎖混合は、レプテーション時間よりもかなり遅いラウス時間からラウス緩和時間の中で起こると予想した。さらに dPS/hPS ブラシ界面における hPS ブラシ鎖の活性化エネルギーを求めると、388~535 KJ であり、PS バルクの α 緩和の活性化エネルギーと同等であることが分かった。

3.5. 参考文献

1. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., Optimization of atom transfer radical polymerization using Cu (I)/tris (2-(dimethylamino) ethyl) amine as a catalyst. *Macromolecules* **2000**, *33* (23), 8629-8639.
2. Wool, R. P., *Polymer interfaces*. Hanser: 1995.
3. Zhang, H.; Wool, R., Concentration Profiles at Amorphous Symmetric Polymer/Polymer Interfaces. *Polymer Preprints* **1990**, *31* (2), 511-512.
4. Karim, A.; Mansour, A.; Felcher, G.; Russell, T., Short-time relaxation at polymeric interfaces. *Physical Review B* **1990**, *42* (10), 6846-6849.
5. Graessley, W. W., *The entanglement concept in polymer rheology*. Springer: 1974.
6. McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. John Wiley & Sons Ltd: 1967.
7. Santangelo, P.; Roland, C., Molecular weight dependence of fragility in polystyrene. *Macromolecules* **1998**, *31* (14), 4581-4585.

第4章

水平力顕微鏡測定による
ポリスチレンブラシ薄膜表面の
分子鎖熱運動性評価

4.1. 緒言

高分子固体膜表面の分子鎖熱運動性に関する議論は、1990年中頃から盛んに行われてきた。梶山らは、原子間力顕微鏡の原理を応用した走査粘弾性顕微鏡 (SVM) を試作し、高分子固体表面における分子運動特性評価のさきがけとなった。SVMに代表される走査フォース顕微鏡測定に基づき、ポリスチレン (PS) 薄膜表面のガラス転移温度は、バルクのそれと比較して著しく低下し、かつ、顕著な分子量依存性を示すことを明らかにした。この結果は、PS薄膜表面の分子運動特性がバルクのそれと比較して著しく活性化していることを示している。この分子運動特性の活性化は、主鎖と比較して低表面自由エネルギー成分である分子鎖末端が表面に局在化することにより、過剰な自由体積が誘起されると説明されている。また、表面における協同運動性の低下も表面分子運動特性の活性化の要因であると説明され、高分子表面の分子運動特性が膜内部のそれと比較して活性化していると結論づけている^{1,2,3}。

一方、高密度にグラフトされたポリマーブラシ薄膜の表面分子鎖熱運動性は、バルクだけでなく、スピんキャスト膜に比べても異なると予想される。しかし、田中らは、ポリメチルメタクリレート (PMMA) ブラシ薄膜とそのスピんキャスト薄膜の水平力の温度依存性を評価し、表面に存在する PMMA 鎖の α 緩和および β 緩和に有意な差は認められなかったと報告した⁴。しかしながら、これまでにポリマーブラシ薄膜表面における水平力の走査速度依存性を評価した例はなく、表面分子鎖熱運動性評価は検討されていない。しかも、PMMA の系は基板との相互作用が強く、表面の分子運動性に影響が出やすい。したがって、ポリマーブラシの表面分子鎖熱運動性の解明に向けて、さらなる議論が必要であるといえる。

本章では、PMMA よりも基板との相互作用の小さいポリスチレン (PS) のブラシ薄膜を用いる。PS ブラシ鎖の表面分子鎖熱運動性におよぼす基板の影響は、PMMA よりも小さいと考えられる。さらに、PS ブラシ薄膜表面の水平力の走査速度依存性を評価し、薄膜表面に存在する PS ブラシ鎖の活性化エネルギーも検討した。

4.1.1. SFM の原理

Figure 4-1は、SFMの中で最も広く使用されているAFMおよびLFMの原理図である。SFMでは、薄い板バネのセンタ印に長さ数 μm の探振のついたカンチレバーで探振の先端と試料表面に働く力を検出する。力はカンチレバーの変位より評価する。カンチレバー背面にレーザー光を照射し、反射光を4分割のフォトダイオードに入射して変位量を評価する。AFMでは試料表面に垂直方向の力を、LFMでは試料表面に平行方向の力を測定する。水平力は探針先端と試料表面に働く摩擦力を反映している。

カンチレバーの変位量の測定方法としては、オングストロームの分解能を持ち、しかも使いやすい光てこ方式が主流となっている。本研究で用いた AFM は、カンチレバーの変位を上下左右4分割したフォトダイオードに入射するカンチレバー表面で、反射さ

れたレーザー光の相対強度の変化として検出する。

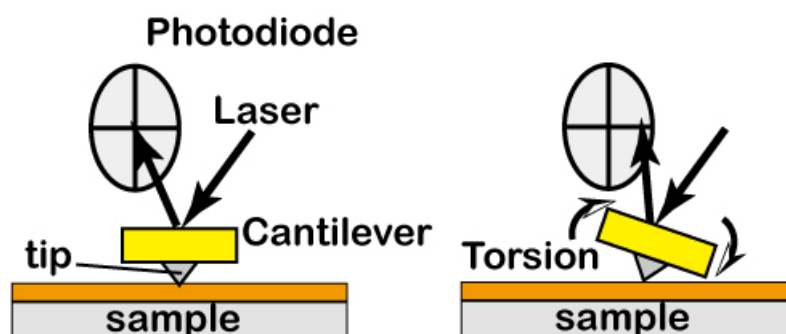


Figure 4-1. Schematic image of LFM.

4.1.2. 水平力の温度依存性評価⁵

ポリスチレンブラシ薄膜表面における分子鎖熱運動特性を評価するために、LFM 測定に基づき水平力の温度依存性を評価した。LFM は、探針で試料面を走査する際に探針-試料間に働く水平方向の力を検出する。探針の走査方向を x 、走査線に垂直な方向を y 、試料面に対して法線方向を z と定義する。

LFM 測定では、カンチレバーの長軸は走査線に垂直な y 軸に対応しているため、探針を走査すると水平力がカンチレバーのねじれとして検出される。ここで評価される水平力は、摩擦力と凝着力に強く依存している⁶。高分子の摩擦挙動は分子鎖の緩和挙動と密接に関係していることが明らかとなっており、水平力($L.F.$)と動的損失弾性率(E'')には、次式が成立する。

$$L.F. \propto E'' R \left[\sin^{-1} \left(\frac{a}{R} \right) - \frac{a}{R} \sqrt{1 - \left(\frac{a}{R} \right)^2} \right] \quad (4-1)$$

ここで、 R は探針先端の極率半径、 a は探針-試料間で形成される円形の接触領域の半径である。この式は、試料の E'' と水平力が比例関係にあることを示しているため、LFM を空気との界面における高分子の分子運動特性の評価に用いることが出来る。Figure 4-2 は、高分子表面における水平力の温度依存性と分子運動特性の関係を模式的に示したものである。

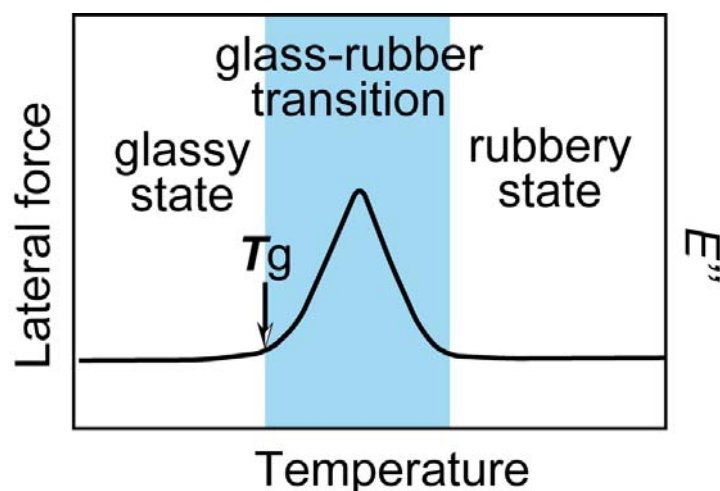


Figure 4-2. Schematic representation of lateral force as a function of temperature.

4.1.3. 水平力の走査速度依存性評価⁷

ポリスチレンブラシ薄膜表面における分子鎖熱運動特性を評価するために、LFM測定に基づき水平力の走査速度依存性を評価した。前述の通り、高分子薄膜の摩擦挙動は、分子鎖の緩和挙動と密接に関係しており、LFMを用いて高分子薄膜表面の摩擦挙動をナノメートルスケールで解析することができる^{8,9}。水平力の走査速度依存性評価について、以下に説明する。

Figure 4-3(a)は、高分子材料の動的損失弾性率 E'' の周波数依存性と粘弾特性を示した図である。粘弾性損失の吸収ピークを示す周波数より著しく高いかあるいは低い領域では、高分子膜はガラス状態あるいはゴム状態にあり低い E'' 値を示す。一方、その中間の周波数領域においては、高分子材料はガラスーゴム転移状態にあり高い E'' 値を示す。ここで、Figure 4-3(a)に示した E'' の周波数依存性と水平力の走査速度依存性の相関について考える。周波数、 f は変形の周期、 T の逆数に比例するので式(4-2)となる。

$$f = \frac{1}{T} \quad (4-2)$$

また、 T は探針の接触半径、 a と走査速度、 v より式(4-3)となる。

$$T = \frac{2a}{v} \quad (4-3)$$

Hertzの弾性理論によると a は式(4-4)で表される。

$$a = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1 - \mu_{polymer}^2}{E_{polymer}} \right) RF_c \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4-4)$$

式(4-2) ~ (4-4)より f と v は式(4-5)のように関係づけられる。

$$f = \frac{v}{2} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{1 - \mu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1 - \mu_{polymer}^2}{E_{polymer}} \right) RF_c \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4-5)$$

周波数、すなわち試料の変形速度は走査速度に比例するため、Figure 4-3(a)の横軸は走査速度に置き換えて考えることができる。次に、E''値と水平力の関係について検討する。Figure 4-3(b)は探針を走査することにより変形した表面のモデル図である。高分子表面上で探針を走査するとき、Figure 4-3(b)の上部に示すように、探針の前方には起伏(リム)が形成される。表面がガラス状態にある場合は、弾性エネルギーが前方のリムにたくわえられる。しかしながら、緩和時間が非常に短いため、変形された表面はすばやく回復し、弾性エネルギーが走査している探針へと伝播される。その結果、全エネルギー損失は小さく、摩擦力は小さな値となる。表面がゴム状態にある場合は、緩和時間が長いいため弾性エネルギーの回復は期待できないが、リムを形成するのに必要なエネルギーも小さくてすむため、全エネルギー損失も小さくなる。このため、摩擦力は小さな値となる。一方、表面がガラス-ゴム転移状態にある場合は、エネルギーの散逸が大きく、探針前方のリムを形成するにはより大きなエネルギーを必要とする。さらに、弾性エネルギーの回復も早くないため、全エネルギー損失は大きくなる。その結果、摩擦力は大きな値となる。摩擦力はE''の大きさにほぼ比例するので、Figure 4-3(b)の縦軸は摩擦力に置き換えられる。それゆえ、Figure 4-3(a)(b)に示すようにE''の周波数依存性と水平力の走査速度依存性は、ほぼ等価であるといえる²。

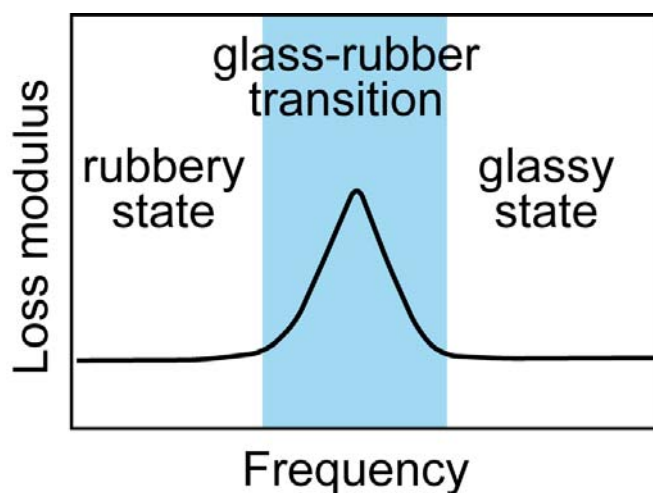


Figure 4-3 (a). Schematic representation of lateral force as a function of scanning rate.

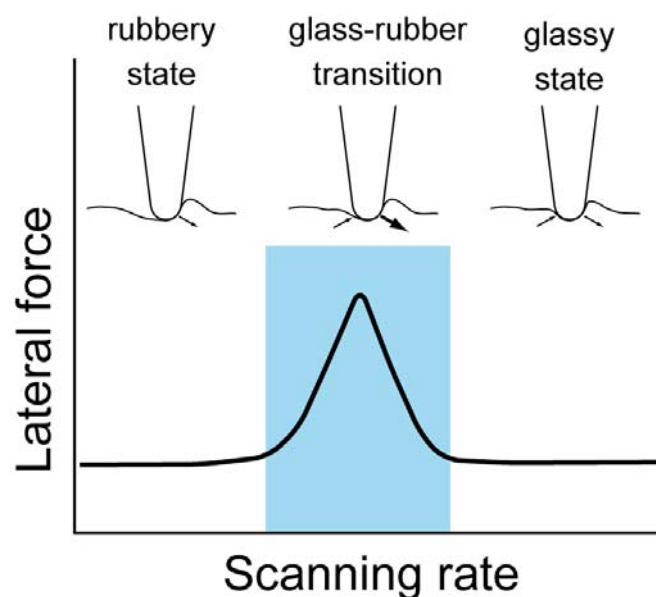


Figure 4-3 (b). Schematic representation of lateral force as a function of scanning rate.

4.1.4. ダイヤモンドチップを用いた水平力顕微鏡測定

これまで、LFM 測定は、試料表面の吸着水による凝着力の影響、チップ先端の形状変形やゴミの付着等の原因により、測定者の技術や経験が重要な測定手法であった。一方、当研究グループの山口らが報告した PFA-C8 薄膜の LFM 測定は、S/N が良く、オートモード LFM 測定でも正確に測定が可能であった。これは、PFA-C8 薄膜表面に多く存在するフッ素に由来する低摩擦性によるものであると考えられる。

以上の事情を踏まえ、本章では、LFM 測定にダイヤモンド製のカンチレバーチップを用いる。ダイヤモンドの表面自由エネルギーは、非常に小さく、吸着水やチップの汚染の影響を受けにくいと考えられ、さらに低摩擦性表面を持つ。

4.2. 実験

4.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定

アニソール

市販品（和光純薬、99%）を金属ナトリウム存在下で6時間還流し、減圧蒸留したものを使用した。

スチレン

市販品（和光純薬、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

2-ブロモイソ酪酸エチル(EB)

市販品（東京化成、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、MEK で希釈したものを使用した。

臭化銅 (CuBr)

市販品（Wako Pure Chemicals, 99.9%）を試験管に加え、酢酸中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回、その後、エタノール中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回行った後、室温で減圧乾燥を行うことで精製した。

イソプロパノール

市販品（関東化学、99%）を減圧蒸留して精製したものを使用した。

tris-(2-(dimethylaminoethyl)amine) (Me_6TREN)

既報¹に従って研究室にて合成されたものを使用した。

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定

装置は HLC-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、送液速度は 0.6 mL/min でカラムオープンに 40°C に設定して PS の分子量、分子量分布の測定を行った。

溶離液；THF

カラム；TSK gel super AW 4000 \times 2

標準サンプルは、PS ($M_n = 218800, 52200, 21000, 4920, 980$) を用いた。

示差走査熱量測定

PS のガラス転移温度を DSC により評価した。装置は EXSTAR6000 (SEIKO Instruments Inc.) を用い、測定温度範囲は 173 K から 473 K で、昇温速度 10°C/min で測定を行った。測定は3回測定を行い、3回目の曲線から T_g を決定した。

エリプソメトリーによる膜厚測定

薄膜の膜厚は、エリプソメトリーにより評価した。装置は Imaging Ellipsometer (日本レーザ電子 (株) 製) を用い、YAG レーザを光源とし、入射角 50° で測定を行った。膜厚の解析は、薄膜の屈折率を 1.59 として行った。

X 線光電子分光分析(XPS)

XPS 測定は、APEX (アルバック・ファイ(株)製)を用いて行った。X 線源に単色化 Al K α 線を使用し、加速電圧 14 kV (200 W)、X 線照射角 45° 、測定室内の圧力 10^{-8} – 10^{-9} Torr にて測定を行った。全範囲測定はステップ 1.0 eV、積算 32 回で行い、高分解能測定はステップ 0.05 eV、積算 64 回で行った。X 線ビームの直径はおよそ 0.2 mm^2 であり、元素組成比には、それぞれのピーク面積を感度因子によって校正した値を示した。

4.2.2. C11-ATRP initiator の Langmuir-Blodgett 膜調製

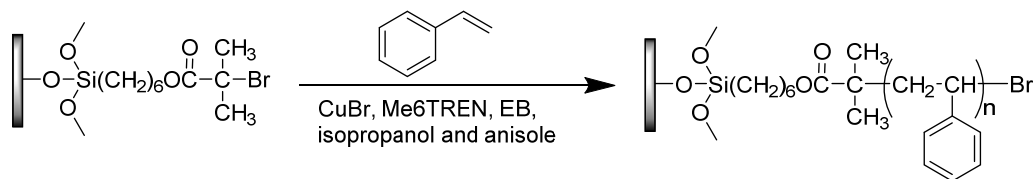
第三章と同じ条件で、シリコン基板上に LB 膜を一層固定化した。

4.2.3. 表面開始剤 ATRP 法によるポリスチレンブラシ薄膜調製

ベーキング処理を行った重合容器に C11-ATRP initiator を固定化したシリコン基板を加え、脱気および Ar 置換を 5 回繰り返した。その後、スチレンを加え、凍結脱気を 3 回繰り返した。また、ベーキング処理を行った試験管に臭化銅を加え、脱気および Ar 置換を 5 回繰り返した。その後、調製した EB/アニソール溶液および Me₆TREN/イソプロパノール溶液を加え、十分に攪拌した後、凍結脱気を 3 回繰り返した。その後、スチレン溶液の中に加え、凍結脱気を 10 回繰り返し、Ar 充填させた後、358 K 度において種々の時間反応させた。

反応終了後、重合管を十分に冷却して開管し、重合溶液に少量のアセトンを加えて重合を停止させた。重合溶液をメタノール中に注ぎ込むことでフリーポリマーを再沈殿させ、濾過により回収した。回収したポリマーは少量のベンゼンに溶かし、凍結乾燥させた。回収したシリコン基板は、ソックスレー抽出器を用いてトルエンで洗浄した。

調製したポリマーブラシの膜厚をエリプソメトリーにより測定した。また、フリーポリマーの分子量を GPC により測定した。得られたブラシ薄膜を減圧下、室温で 24 時間置いた後、398 K で 24 時間アニーリングを行った。



Scheme 5-1

4.2.4. PS スピンキャスト薄膜調製

PS ブラシ薄膜調製と同時に得られたフリーポリマーのトルエン溶液を調製し、フィルターを通し不溶のPS やごみなどを除去し、スピコート法によりシリコン基板上にPS フィルムを製膜した。シリコン基板はピラニア溶液に 373 K で 1 時間浸漬させ洗浄し、製膜直前に VUV を 10 分間照射したものを使用した。製膜後、得られたスピキャスト薄膜を減圧下、室温で 24 時間置いた後、398 K で 24 時間アニーリングを行った。

4.2.5. 水平力顕微鏡測定

PS ブラシ薄膜表面の分子鎖熱運動性を温度依存性 LFM 測定に基づき評価した。測定は、E-SWEEP (SPI4000) (SII Nano Technology Inc.) を用い、走査速度 $1.0 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、静的荷重 10 nN、昇温速度 $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行った。カンチレバーは、Advanced Diamond Technologies 社製 NaDiaProbes (ND-CTIR2M-5)、多結晶ダイヤモンド製、ノンコート (特注)、レクタングュラー型、バネ定数 $0.08 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ のものを使用した。探針の走査方向はカンチレバーの長軸方向に対して 90° とした。

さらに、PS ブラシ薄膜表面の分子鎖熱運動性を走査速度依存性 LFM 測定に基づき評価した。測定は、E-SWEEP (SPI4000) (SII Nano Technology Inc.) を用い、各測定温度において、静的荷重 5 nN の条件で行った。カンチレバーは、Advanced Diamond Technologies 社製 NaDiaProbes (ND-CTIR2M-5)、多結晶ダイヤモンド製、背面 Al コート、レクタングュラー型、バネ定数 $0.08 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ のものを使用した。探針の走査方向はカンチレバーの長軸方向に対して 90° とした。

4.3 結果および考察

4.3.1 LB法によって固定化した開始剤単分子膜から表面開始 ATRP によるポリスチレンブラシ薄膜調製

調製した PS ブラシ薄膜の数平均分子量とグラフト密度および分子量分布の関係を Figure 4-4 に示す。分子量が大きくなっても、 $0.6 \text{ chains nm}^{-2}$ 以上の高いグラフト密度であった。さらに、分子量分布も単分散のまま重合が進行していることが分かる。

Figure 4-5 は、PS ブラシ薄膜の膜厚と数平均分子量の関係である。図中に PS ブラシ鎖が *all-trans* となる場合、およびすべてランダムコイル構造となる場合の膜厚と数平均分子量の関係をそれぞれ実線で示す。それぞれ、式 (4-6)、式 (4-7) から計算した¹⁰。PS ブラシの膜厚は、*all-trans* の直線とランダムコイルの直線の間位置していることから、PS ブラシ鎖が基板に対して伸張した分子鎖凝集構造となっていると考えられる。

$$\text{Thickness}^{\text{all-trans}} = 0.254 \cdot N \quad (4-6)$$

$$\text{Thickness}^{\text{random coil}} = 2 \langle S^2 \rangle^{1/2} = 2 \left(\frac{Nb^2}{6} \right)^{1/2} \quad (4-7)$$

N : 重合度

b (statistical segment length) = 0.68

Table 4-1. Surface-initiated ATRP of styrene at 353 K.

<i>Run</i>	M_n^a g mol ⁻¹	M_w/M_n	<i>Thickness</i> ^b nm	<i>Graft density</i> chains nm ⁻²
1	15300	1.08	18.0	0.74
2	45000	1.19	51.7	0.73
3	77000	1.18	82.8	0.68
4	93300	1.23	87.5	0.60

^a The $M_n(\text{Obs})$ of free polystyrene was determined by GPC

^b Ellipsometry (Refractive index = 1.59)

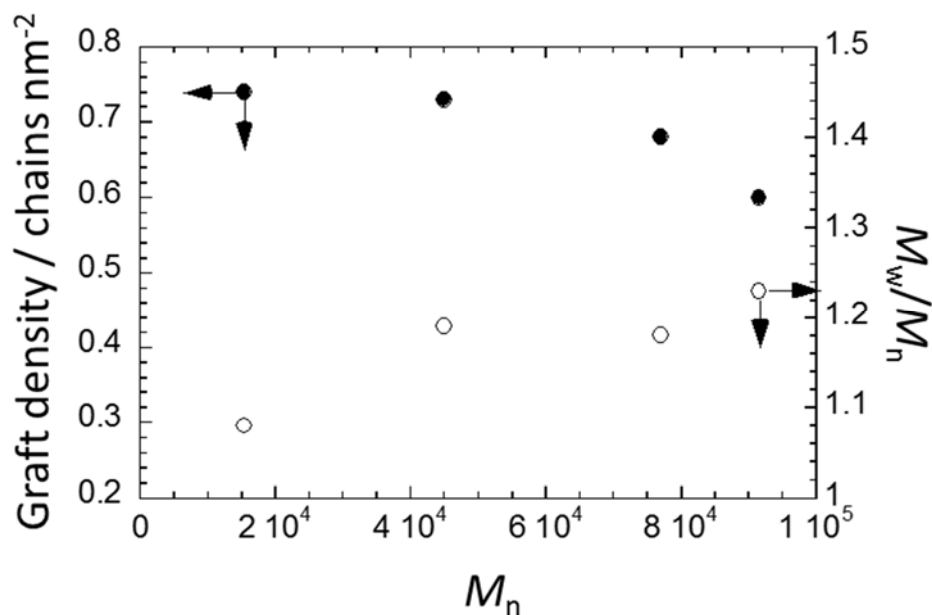


Figure 4-4. Relationship between M_n and layer thickness for the obtained PS brush. The solid line and curve are drawn in the context of all-*trans* and random coil conformations, respectively.

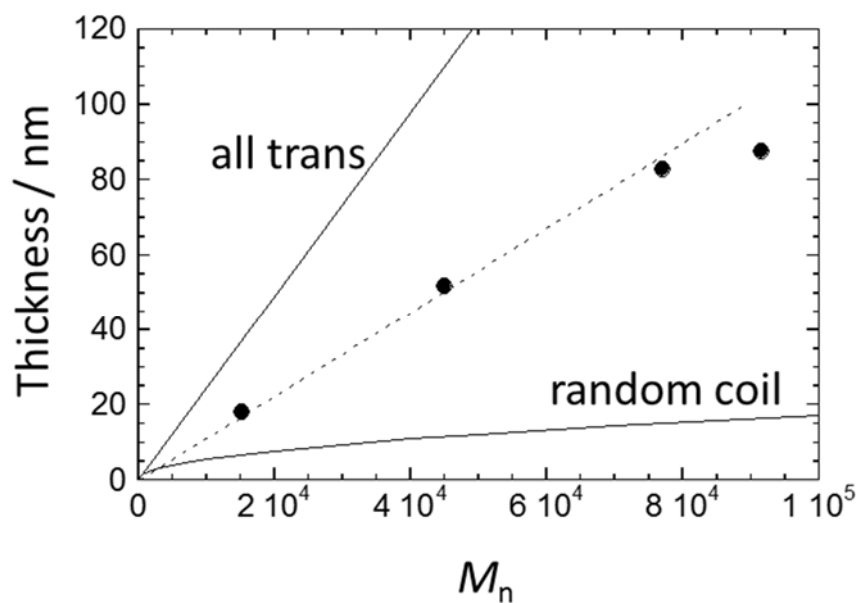


Figure 4-5. The apparent graft density variation with M_n and M_n dependent of M_w / M_n .

4.3.2. LFM 測定によるポリスチレンブラシの表面分子運動性評価

Figure 4-6 は、PS ブラシ薄膜および PS スピンキャスト薄膜表面における真空中での水平力の温度依存性である。前述のように、凝着力の温度依存性は無視できるので、摩擦力が測定温度に大きく依存する²。PS ブラシ薄膜、PS スピンキャスト薄膜いずれにおいても、水平力増大の変曲点が 320 K に観測された。この変曲点は薄膜表面の高分子鎖の緩和に起因するものであり、表面のガラス転移温度 (T_g^s) と見なせる。 T_g^s には明確な差異が見られなかったが、ブラシ薄膜のピークトップは高温側にシフトしており、薄膜表面においても分子鎖熱運動性が異なることが示唆される。

Figure 4-7 (a)は、種々の測定温度における PS ブラシ薄膜における走査速度依存性である。こちらも凝着力の温度依存性は無視できるので、摩擦力が走査速度に大きく依存することを示している。測定温度 318 K~343 K において、水平力の走査速度依存性が観測された。測定温度 318 K において、早い走査速度が大きい領域では水平力の走査速度依存性は見られないが、小さい領域において走査速度の低下とともに水平力が大きくなった。つまり、318 K における PS ブラシ薄膜表面は、速い走査速度でガラス状態にあり、遅い走査速度ではガラス - ゴム転移状態にあることを示している。測定温度 323 K において、水平力 - 走査速度曲線上に明確なピークが現れた。このピークは、測定温度の上昇とともに高走査速度側にシフトした。また、このピークよりも低走査速度側にショルダー型ピークが現れた。このピークも測定温度の上昇とともに高走査速度側にシフトした。

一方、Figure 4-7 (b)は、種々の測定温度における PS スピンキャスト薄膜における走査速度依存性である。測定温度 318 K~338 K において、水平力の温度依存性が観測された。測定温度 323 K において、不明瞭であるが水平力 - 走査速度曲線上にピークが現れた。このピークは、測定温度の上昇とともに高走査速度側にシフトした。PS ブラシ薄膜に見られたショルダー型のピークは、観測されなかった。

Figure 4-8 は、WLF 式を用いて Figure 4-7 の各曲線の走査速度に移行因子 a_T をかけることで、各曲線をマスターカーブ上に乗せたものである。PS ブラシ薄膜には明確なピークとショルダー型ピーク、PS スピンキャスト薄膜には明確なピークが存在していることが分かる。

ここで、それぞれの薄膜表面の PS 鎖の活性化エネルギー ΔH について議論する。表面における ΔH は、式 (5-4) によって算出することができる。

$$\ln(a_T) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5-4)$$

Figure 4-9 は、それぞれ、PS ブラシ鎖の主鎖緩和、PS 鎖の主鎖緩和、さらに PS ブラシ鎖の二つ目の緩和に対する $\ln(a_T)$ と温度の逆数の関係を示すアレニウスプロットである。PS ブラシ鎖の主鎖緩和の ΔH は、 $271 \pm 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ と見積もられ、すでに報告されている

バルク PS の ΔH である $360\sim 880 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも十分に小さいことがわかる^{11,12}。

一方、PS 鎖の主鎖緩和の ΔH は $284\pm 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、PS ブラシ薄膜と PS スピンキャスト薄膜の表面分子鎖熱運動性に明確な差異がないことが分かった。また、PS ブラシ鎖の二つ目の緩和の ΔH は $141\pm 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、PS ブラシ鎖の主鎖緩和の ΔH に比べると非常に小さいことが分かった。Illers と Jenckel (1959) らは、バルク PS の β 緩和であるフェニル基の回転の ΔH について $146.4\sim 167.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と報告しており、PS ブラシ鎖の二つ目の緩和の ΔH はこれと非常に近い値となった。従って、ショルダー型のピークは表面に存在する PS ブラシ鎖の β 緩和由来であると示唆される。

しかしながら、PS スピンキャスト薄膜には、このショルダー型ピークが観測されなかった。Buchdahl と Nielsen らは、末端の構造がかさ高い場合や低分子量成分が存在している系では β 緩和を観測できたと報告している。ATRP 法で調製した PS ブラシ鎖の末端は臭素が含まれる開始基であり、主鎖よりもかさ高い構造を持つ。さらに、臭素の表面自由エネルギーが小さいことにより、末端が表面濃縮されることが予想される。したがって、PS ブラシ薄膜表面の β 緩和が観測できたと予想できる。PS 鎖の末端は、一方が開始基であるが、もう一方がスチレンモノマーであり、PS ブラシ鎖に比べると開始基末端の表面濃縮の進行があまり進まなかったと考えられる。

また、水平力の温度依存性には、 β 緩和が現れなかった。これは、温度依存性、走査速度依存性のそれぞれを評価したときのカンチレバーの違いによるものであると思われる。高いレーザーの反射強度を得るためにカンチレバー背面に Au や Al でコートしたものをを用いる場合があるが、温度依存性を評価する場合、カンチレバー背面ともう一方で熱膨張係数が変わってしまうため使えない。一方、走査速度依存性を評価する際は、温度一定で測定するため、高い S/N 比で測定が可能であり、 β 緩和が観測されたと思われる。さらに、Illers と Jenckel らは、測定の際の周波数（走査速度）が大きすぎると、 β 緩和ピークが α 緩和ピークに重なるため、観測ができないと報告している。温度依存性を評価した際の走査速度は 10^3 nm s^{-1} であり、Figure 4-7 に示す β 緩和ピークが現れた走査速度よりも速いため、 β 緩和ピークが α 緩和ピークに重なった可能性がある。

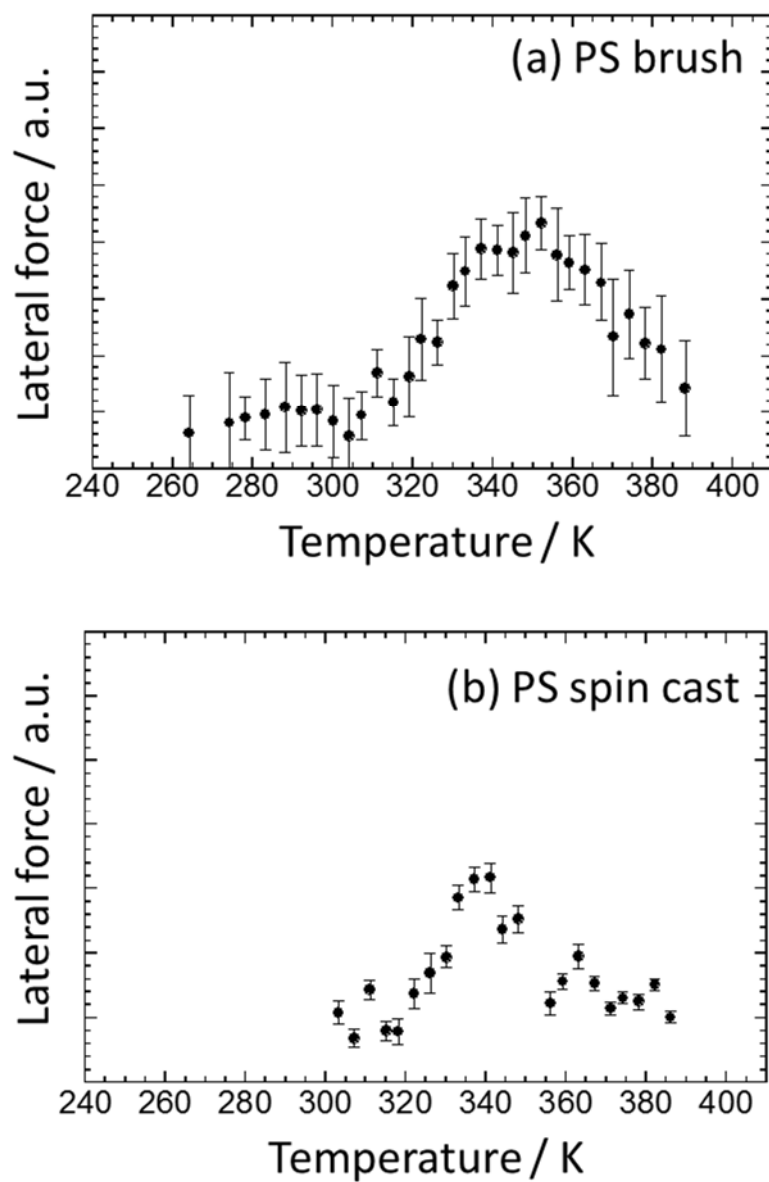


Figure 4-6. Typical lateral force-temperature curves for (a) the brush film and (b) the spin cast film of PS at scanning rate of 10^3 nm s^{-1} .

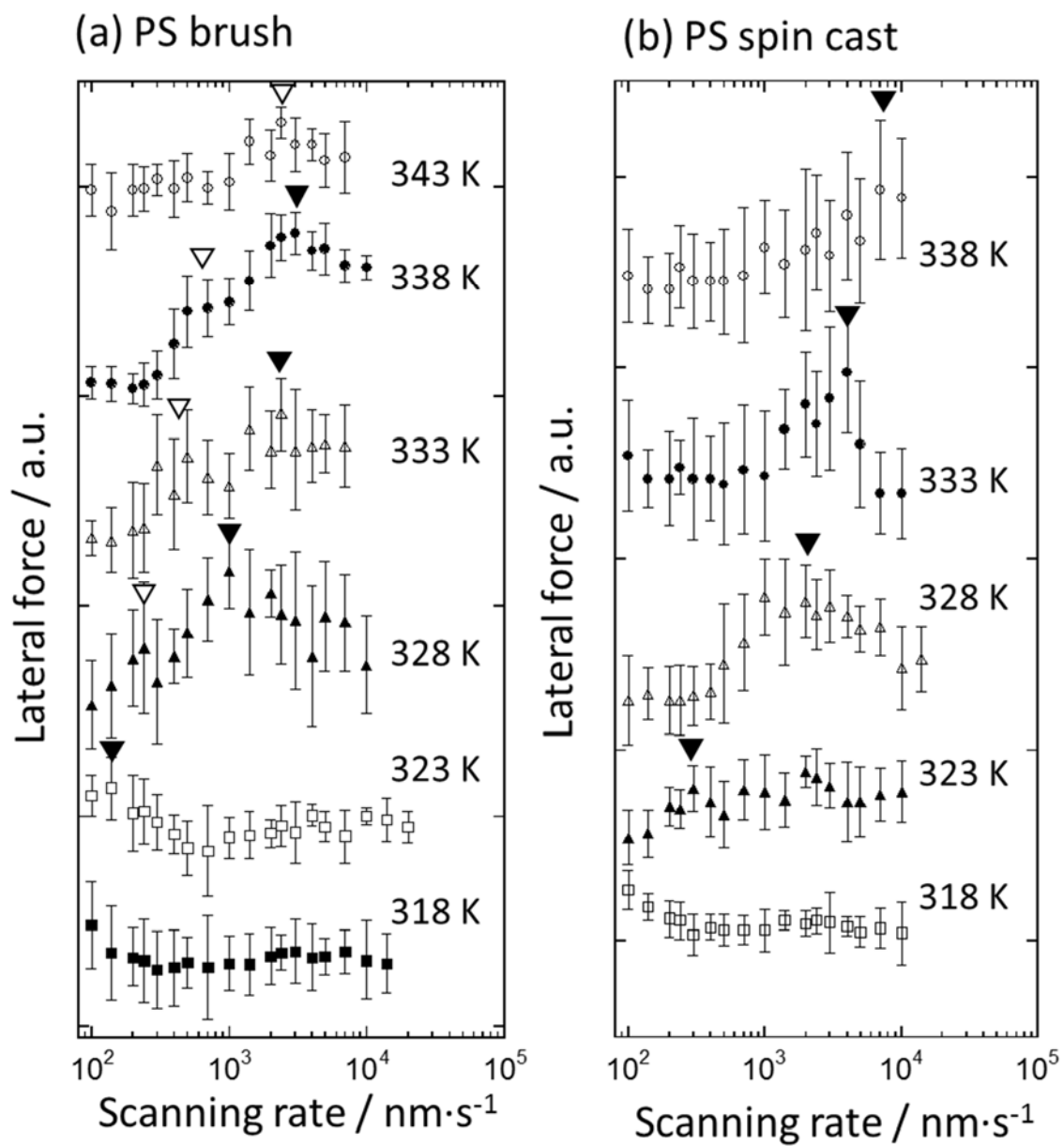


Figure 4-7. Scanning rate dependence of the lateral force with various temperatures for (a) the PS brush film and (b) the PS spin cast film.

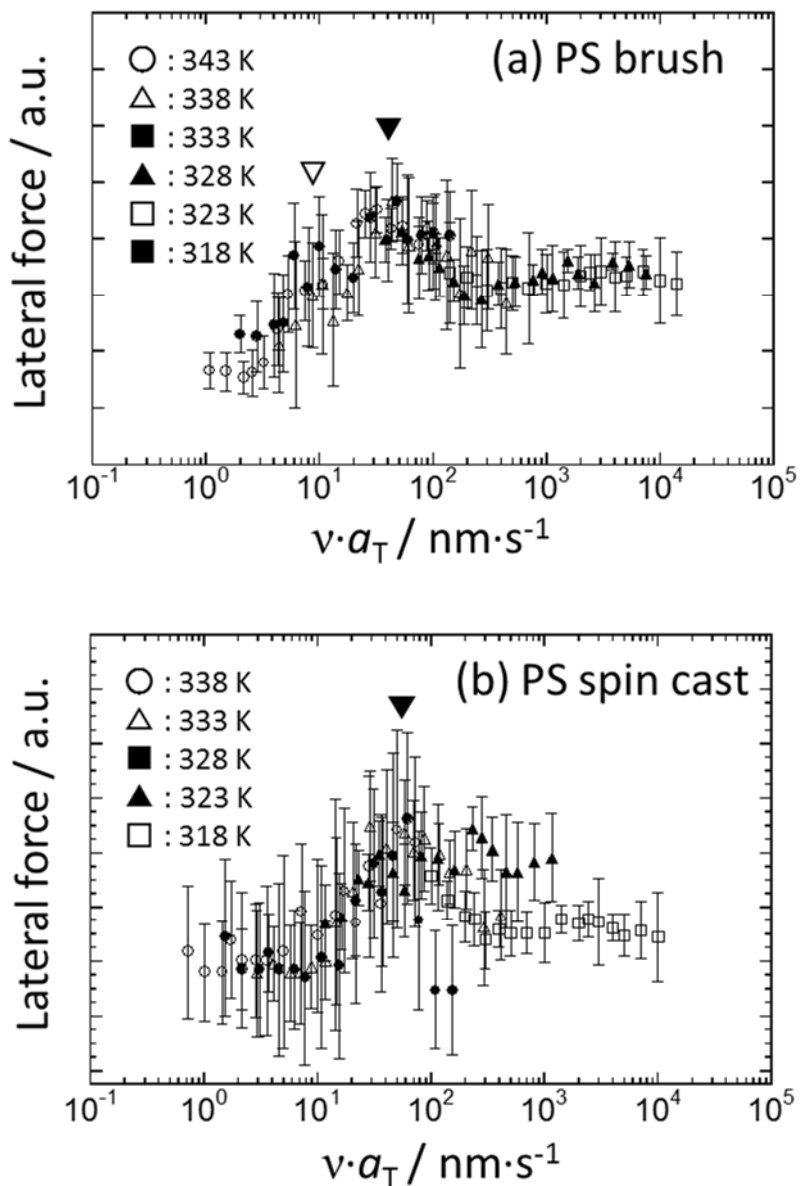


Figure 4-8. Master curves of the scanning rate-lateral force relationship for (a) the PS brush film and (b) the PS spin cast film drawn from the each curve in Figure 4-7. Reference temperatures of 318 K was used for the PS brush film and the PS spin cast film.

Table 4-2. α -relaxation of hPS brush chain.

T/K	$10^3 \cdot T^{-1}/K^{-1}$	a_T	$\ln a_T$
318	3.144	1.000	0.000
323	3.096	0.2959	-1.218
328	3.049	0.01991	-3.913
333	3.003	0.009103	-4.699
338	2.959	0.004855	-5.328
343	2.915	0.001617	-6.403

Table 4-3. β -relaxation of hPS brush chain.

T/K	$10^3 \cdot T^{-1}/K^{-1}$	a_T	$\ln a_T$
328	3.049	1.000	0.000
333	3.003	0.4570	-0.7803
338	2.959	0.2442	-1.411
343	2.915	0.08320	-2.486

Table 4-4. α -relaxation of hPS chain.

T/K	$10^3 \cdot T^{-1}/K^{-1}$	a_T	$\ln a_T$
318	3.144	1.000	0.000
323	3.096	0.1164	-2.151
328	3.049	0.02933	-3.529
333	3.003	0.01552	-4.166
338	2.959	0.007200	-4.934

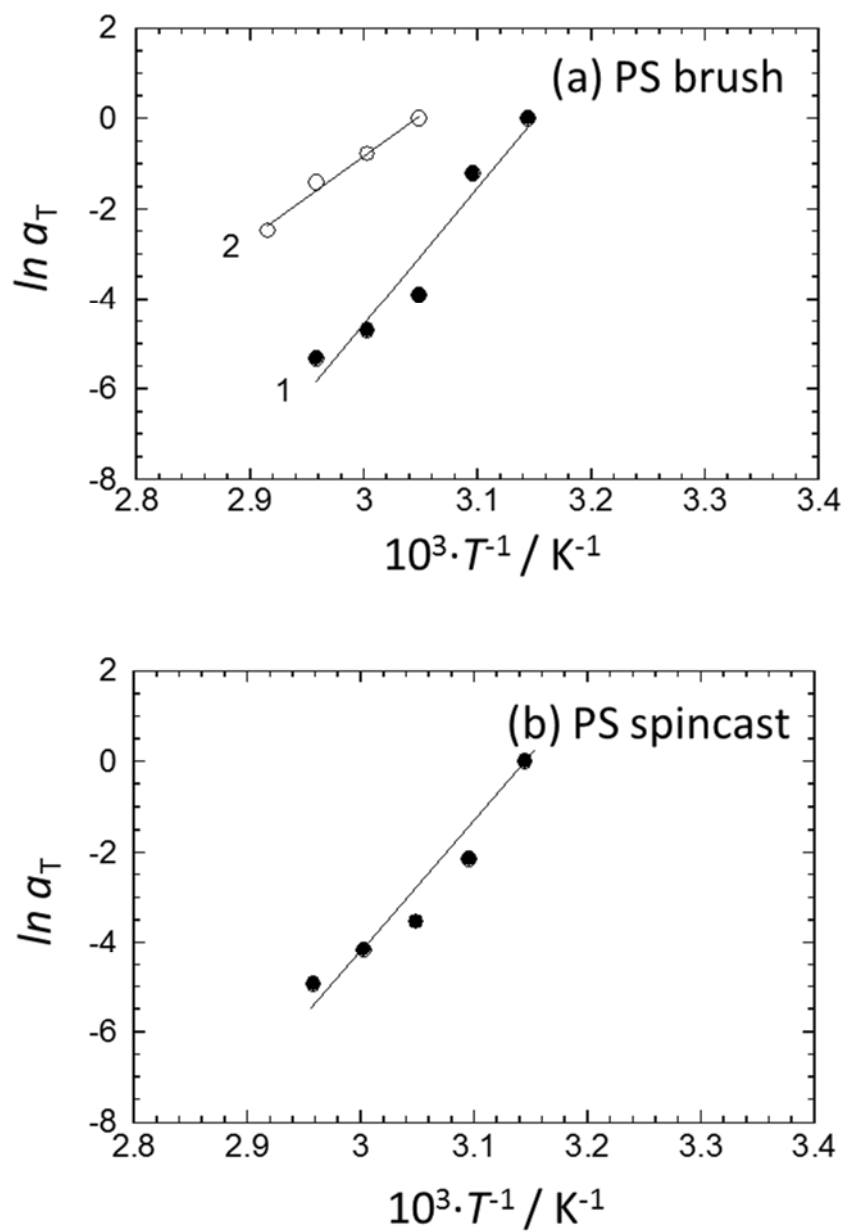


Figure 4-9. Semilogarithmic plots of shift factor, a_T , vs reciprocal absolute temperature for the PS films with (a) the PS brush film and (b) the PS spincast film.

4.4. 結言

PS ブラシ薄膜および PS スピンキャスト薄膜表面における真空中での水平力の温度依存性を評価し、 T_g^s を算出すると、両者ともに 320 K に存在することが明らかとなった。 T_g^s に明確な差異は見られなかったが、ブラシ薄膜のピークトップが高温側にシフトしており、薄膜表面においても分子鎖熱運動性が異なることが示唆される。

また、PS ブラシ薄膜表面の ΔH を見積もると、PS ブラシ鎖の α 緩和の ΔH は、 271 ± 49 KJ mol⁻¹と見積もられ、バルク PS の ΔH である 360~880 KJ mol⁻¹よりも十分に小さいことがわかった。PS スピンキャスト薄膜表面の ΔH と比較すると 284 ± 66 KJ mol⁻¹であり、PS ブラシ薄膜と PS スピンキャスト薄膜の表面分子鎖熱運動性に明確な差異がないことが分かった。また、PS ブラシ薄膜表面には β 緩和由来のショルダー型ピークが観測され、 ΔH は 141 ± 13 KJ mol⁻¹と見積もられた。PS スピンキャスト薄膜表面には β 緩和は見られなかった。これは、表面における末端基の濃縮によって説明できると仮定して、PS ブラシ鎖に比べると開始基末端の表面濃縮の進行があまり進まなかったと予想した。ポリマーブラシの水平力の走査速度依存性およびポリマーブラシ表面の活性化エネルギーの議論は、本研究が初めてである。

4.5. 参考文献

1. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Satomi, N.; Takahara, A., Surface relaxation process of monodisperse polystyrene film based on lateral force microscopic measurements. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5150-5151.
2. Kajiyama, T.; Tanaka, K.; Takahara, A., Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene films. *Macromolecules* **1997**, *30* (2), 280-285.
3. Satomi, N.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Determination of surface glass transition temperature of monodisperse polystyrene based on temperature-dependent scanning viscoelasticity microscopy. *Macromolecules* **1999**, *32* (13), 4474-4476.
4. Tanaka, K.; Kojio, K.; Kimura, R.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Surface relaxation processes of poly (methyl methacrylate) brushes prepared by atom transfer radical polymerization. *POLYMER JOURNAL-TOKYO-* **2003**, *35* (1), 44-49.
5. 藤井義久, 学位論文. **2008**.
6. Koleske, D.; Lee, G.; Gans, B.; Lee, K.; DiLella, D.; Wahl, K.; Barger, W.; Whitman, L.; Colton, R., Design and calibration of a scanning force microscope for friction, adhesion, and contact potential studies. *Review of scientific instruments* **1995**, *66* (9), 4566-4574.
7. 田中敬二, 学位論文. **1997**.
8. Grosch, K., The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1963**, *274* (1356), 21-39.
9. Haugstad, G.; Gladfelter, W. L.; Weberg, E. B.; Weberg, R. T.; Jones, R. R., Probing molecular relaxation on polymer surfaces with friction force microscopy. *Langmuir* **1995**, *11* (9), 3473-3482.
10. Schelten, J.; Ballard, D.; Wignall, G.; Longman, G.; Schmatz, W., Small-angle neutron scattering studies of molten and crystalline polyethylene. *Polymer* **1976**, *17* (9), 751-757.
11. McCrum, N.; Read, B.; Williams, G., Anelastic and dielectric effects in solid polymers. Dover: New York: 1991.
12. Santangelo, P.; Roland, C., Molecular weight dependence of fragility in polystyrene. *Macromolecules* **1998**, *31* (14), 4581-4585.

第5章

ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価

5.1. 緒言

第4章では、ポリスチレンブラシ薄膜表面の分子鎖熱運動性を評価した。ポリスチレンブラシ薄膜表面には、側鎖であるフェニル基の回転由来であると考察される低い活性化エネルギーをもつ運動モードがあることが明らかとなり、ポリスチレンスピんキャスト薄膜にそれは見られなかった。これは、空気界面に存在するポリスチレンブラシ鎖が、同じく空気界面に存在するフリーポリスチレンよりも高い分子鎖熱運動性を有していることを示す。また、第3章では、ポリスチレン/多分散ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合が非対称に進行することを示し、工業的応用のための材料設計指針を得た。

本章では、ポリスチレンマトリックス界面でのポリスチレンブラシ薄膜の分子運動性を評価することを目的とする。まず、ポリマーマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法について検討し、実際に分子鎖熱運動性の評価を行った。

5.1.1. 中性子反射率法によるポリスチレンマトリックス界面におけるポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法

既に説明したとおり、中性子反射率法は、ソフトマター同士の界面における拡散・混合挙動評価に非常に有効な手法であるといえる。ここで、フリーポリマーマトリックス界面に存在するポリマーブラシ鎖を考える。フリーポリマーの T_g が、ポリマーブラシの T_g よりも十分に小さいとき、昇温にともないフリーポリマーが先に動きだし、その後ポリマーブラシが動き始める。 χ パラメータが 0 であれば、ポリマーブラシが動き始めた際に界面混合が生じると考えられる。つまり、ポリマーブラシの分子量よりも十分に小さいフリーポリマーを用いれば、界面厚の時間発展の温度依存性を評価することで、ポリスチレンマトリックス界面におけるポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性を評価することが可能であるといえる。

フリーポリマーマトリックスとポリマーブラシの界面での分子鎖混合挙動は、Dry-Wet ブラシの理論で予想できることを第2章で説明した。本章では、単分散ポリスチレンブラシ薄膜とポリスチレンマトリックスとの界面における分子鎖混合から分子鎖熱運動性を評価するため、dPS/hPS ブラシ二層膜を Wet ブラシの関係となるようにサンプル調製する必要がある。濃厚ブラシ状態のまま、Wet ブラシの関係を達成するために、分子量の小さい dPS スピんキャスト薄膜 (M_n : 2,200, M_w/M_n : 1.07, Thickness: 100 nm) と hPS ブラシ薄膜 (M_n : 77,000, M_w/M_n : 1.18, thickness: 82.8 nm, graft density: 0.68 chains nm^{-2}) の二層膜を用いる。この二層膜は、Figure 5-1 に示すとおり、Wet ブラシの関係にある。

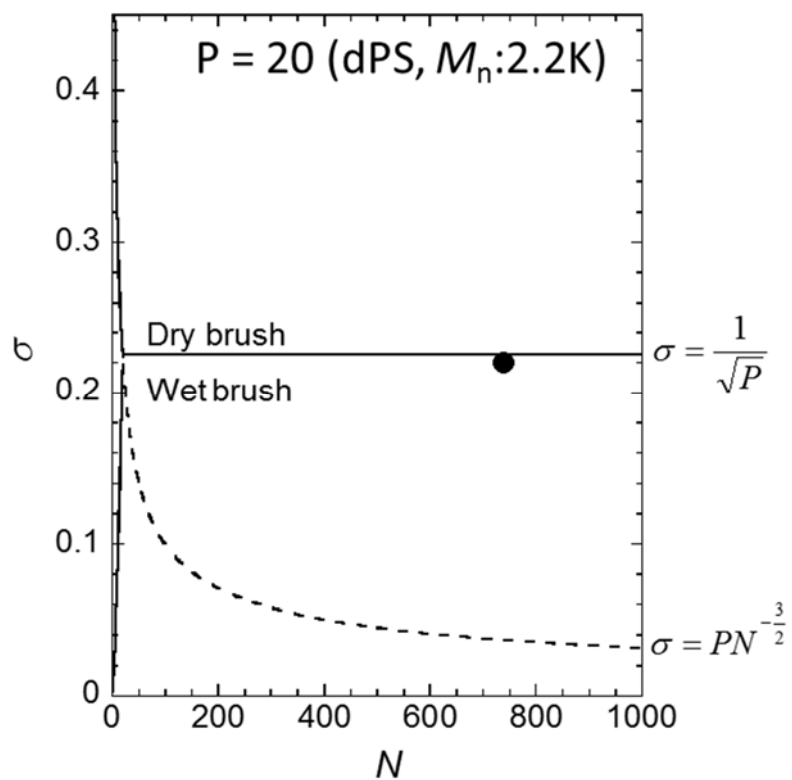


Figure 5-1. Phase diagram of polymer brush state ($P = 20$).

5.2. 実験

5.2.1. 使用試薬の合成・精製および使用した測定

アニソール

市販品（和光純薬、99%）を金属ナトリウム存在下で6時間還流し、減圧蒸留したものを使用した。

スチレン

市販品（和光純薬、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留して精製したものを使用した。

2-ブロモイソ酪酸エチル(EB)

市販品（東京化成、99%）を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、MEK で希釈したものを使用した。

臭化銅 (CuBr)

市販品（Wako Pure Chemicals, 99.9%）を試験管に加え、酢酸中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回、その後、エタノール中での攪拌（攪拌後、上澄み溶液を除去）を10回行った後、室温で減圧乾燥を行うことで精製した。

イソプロパノール

市販品（関東化学、99%）を減圧蒸留して精製したものを使用した。

tris-(2-(dimethylaminoethyl)amine) (Me_6TREN)

既報¹に従って研究室にて合成されたものを使用した。

重水素化ポリスチレン (dPS)

d-PS は、Polymer Source Inc. から購入したものを、そのまま使用した。

(M_n :2,200、 M_w/M_n = 1.07)

示差走査熱量測定

PS のガラス転移温度を DSC により評価した。装置は EXSTAR6000 (SEIKO Instruments Inc.) を用い、測定温度範囲は 173 K から 473 K で、昇温速度 10 °C/min で測定を行った。測定は3回行い、3回目の曲線から T_g を決定した。

エリプソメトリーによる膜厚測定

薄膜の膜厚は、エリプソメトリーにより評価した。装置は Imaging Ellipsometer（日本

レーザ電子（株）製）を用い、YAG レーザーを光源とし、入射角 50° で測定を行った。膜厚の解析は、薄膜の屈折率を 1.59 として行った。

X 線光電子分光分析(XPS)

XPS 測定は、APEX (アルバック・ファイ(株)製)を用いて行った。X 線源に単色化 Al $K\alpha$ 線を使用し、加速電圧 14 kV (200 W)、X 線照射角 45° 、測定室内の圧力 10^{-8} – 10^{-9} Torr にて測定を行った。全範囲測定はステップ 1.0 eV、積算 32 回で行い、高分解能測定はステップ 0.05 eV、積算 64 回で行った。X 線ビームの直径はおよそ 0.2 mm^2 であり、元素組成比には、それぞれのピーク面積を感度因子によって校正した値を示した。

5.2.2. ポリスチレンブラシ調製

第 4 章で LFM 測定に用いた PS ブラシ薄膜を使用した($M_n=77,000$, Thickness= 82.8 nm , $M_w/M_n=1.18$, Graft density= 0.68 chains/nm^2)。

5.2.3. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜および重水素化ポリスチレン／ポリスチレン二層膜調製

調製した PS ブラシ薄膜上に、第 2 章で示した手法で dPS スピンキャスト薄膜 ($M_n=2,200$, Thickness= $\text{ca.} 100 \text{ nm}$, $M_w/M_n=1.07$)を移し取り、dPS/hPS ブラシ二層膜とした。

($M_n=2,200$ の PS は、絡み合い点間分子量よりもかなり小さいため、膜がもろいので注意が必要である。)

PS スピンキャスト薄膜は、第 5 章と同様に 4 inch、厚み 0.5 mm の Si 基板に製膜した後、 $40 \times 15 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出し調製した($M_n=77,000$, Thickness= 83.0 nm , $M_w/M_n=1.18$)。その後、第 2 章で示した手法で dPS スピンキャスト薄膜($M_n=2,200$, Thickness= $\text{ca.} 100 \text{ nm}$, $M_w/M_n=1.07$)を移し取り、dPS/hPS 二層膜とした。

5.2.4. 重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ二層膜および重水素化ポリスチレン／ポリスチレン二層膜の中性子反射率測定

第 2 章とほぼ同条件で測定を行った。熱処理は、真空中、それぞれ 323 K、333 K、343 K、353 K、363 K にて種々の時間行った。

測定が終了した後、dPS/hPS ブラシ二層膜は、ソックスレー抽出器を用いてトルエンで洗浄して dPS を取り除き、真空中、403 K で熱処理しながら乾燥させた。その後、再び dPS/hPS ブラシ二層膜を調製し、NR 測定を行った。

界面厚は、散乱長密度プロファイルの深さに対する微分値をとり、それがガウス関数と仮定したときの標準偏差の二倍と定義した。

5.3. 結果および考察

5.3.1. Wet ブラシ関係にある重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面における分子鎖混合挙動

dPS および hPS ブラシ薄膜調製時に同時に得られたフリー-hPS の DSC 測定を行うと、それぞれのバルク T_g は、343.4 K、370.0 K であった。dPS/hPS ブラシ界面に付近における T_g も、dPS のほうが hPS ブラシよりも低温側に存在することが予想でき、§5.2 で説明した hPS ブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法を dPS/hPS ブラシ二層膜に適用できるといえる。

dPS/hPS ブラシ薄膜を 323 K、333 K、343 K、353 K、363 K で熱処理し、中性子反射率測定を行った。それぞれの NR 曲線と界面付近における hPS ブラシ体積分率プロファイルを Figure 5-2、Figure 5-3、Figure 5-4、Figure 5-5、Figure 5-6 に示す。323～343 K で 60 分間熱処理しても、NR 曲線に大きな変化が無く、明瞭なフリンジが見られる (Figure 5-2(a)、Figure 5-3(a)、Figure 5-4(a))。さらに、hPS ブラシ体積分率プロファイルにも、熱処理前後で明確な差異は見られなかった (Figure 5-2(b)、Figure 5-3(b)、Figure 5-4(b))。しかしながら、353 K で熱処理すると、NR 曲線の High q 側に見られたフリンジが次第に不明瞭となり、界面における分子鎖混合も確認された (Figure 5-5)。さらに、高温の 363 K で熱処理すると、その傾向は顕著に現れ、バルクポリスチレンの T_g である 373 K よりも低い温度で界面における分子鎖混合が生じたことが明らかとなった。

dPS/hPS 薄膜についても同様の実験を行った。323～343 K 熱処理しても界面における分子鎖混合は起こらず、353～363 K で熱処理すると分子鎖混合によって界面層を形成した。したがって、dPS/hPS ブラシ薄膜と同様にバルクポリスチレンの T_g である 373 K よりも低い温度で界面における分子鎖混合が生じたことが明らかとなった。

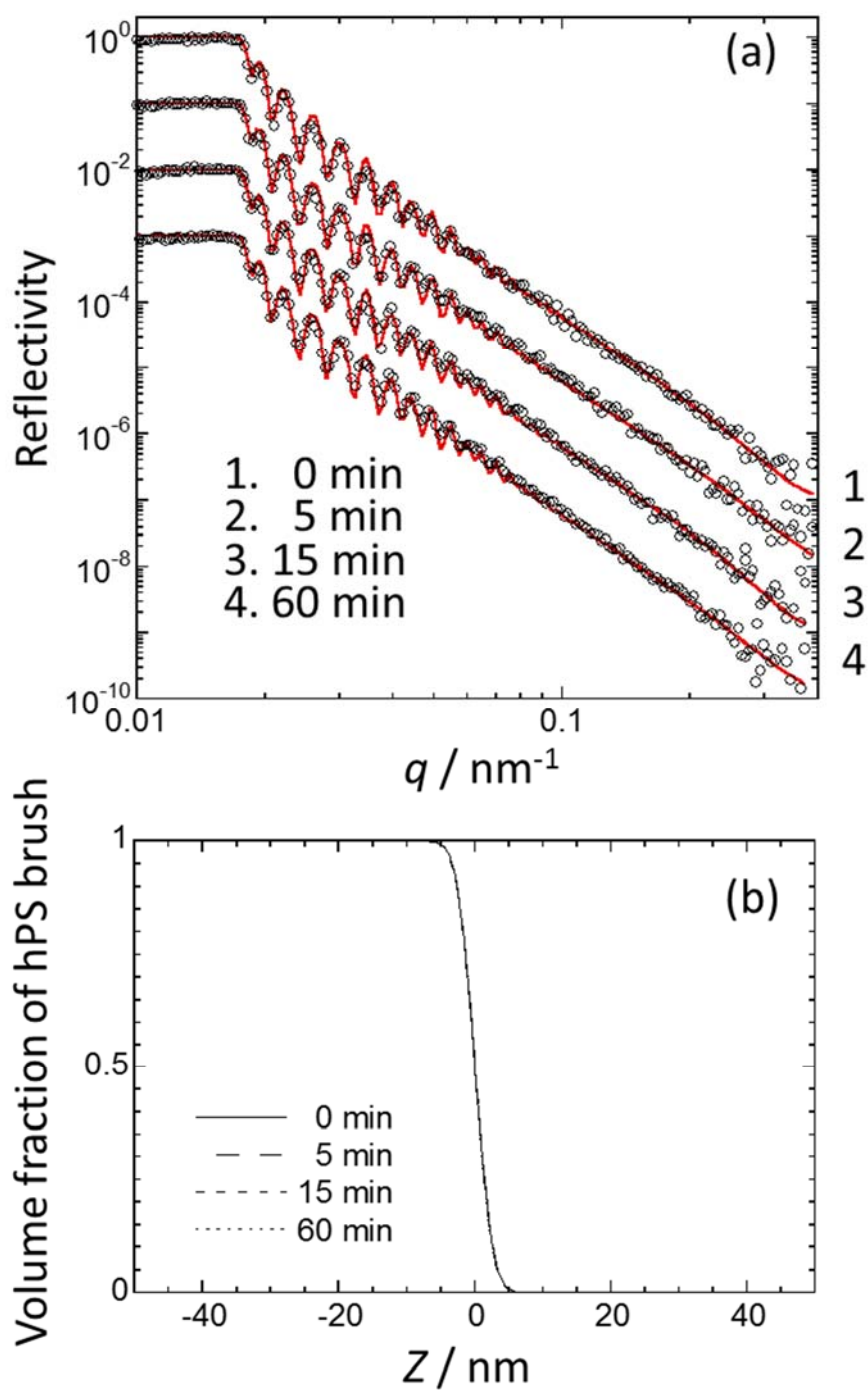


Figure 5-2. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 323 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS brush at the interface between dPS and hPS brush.

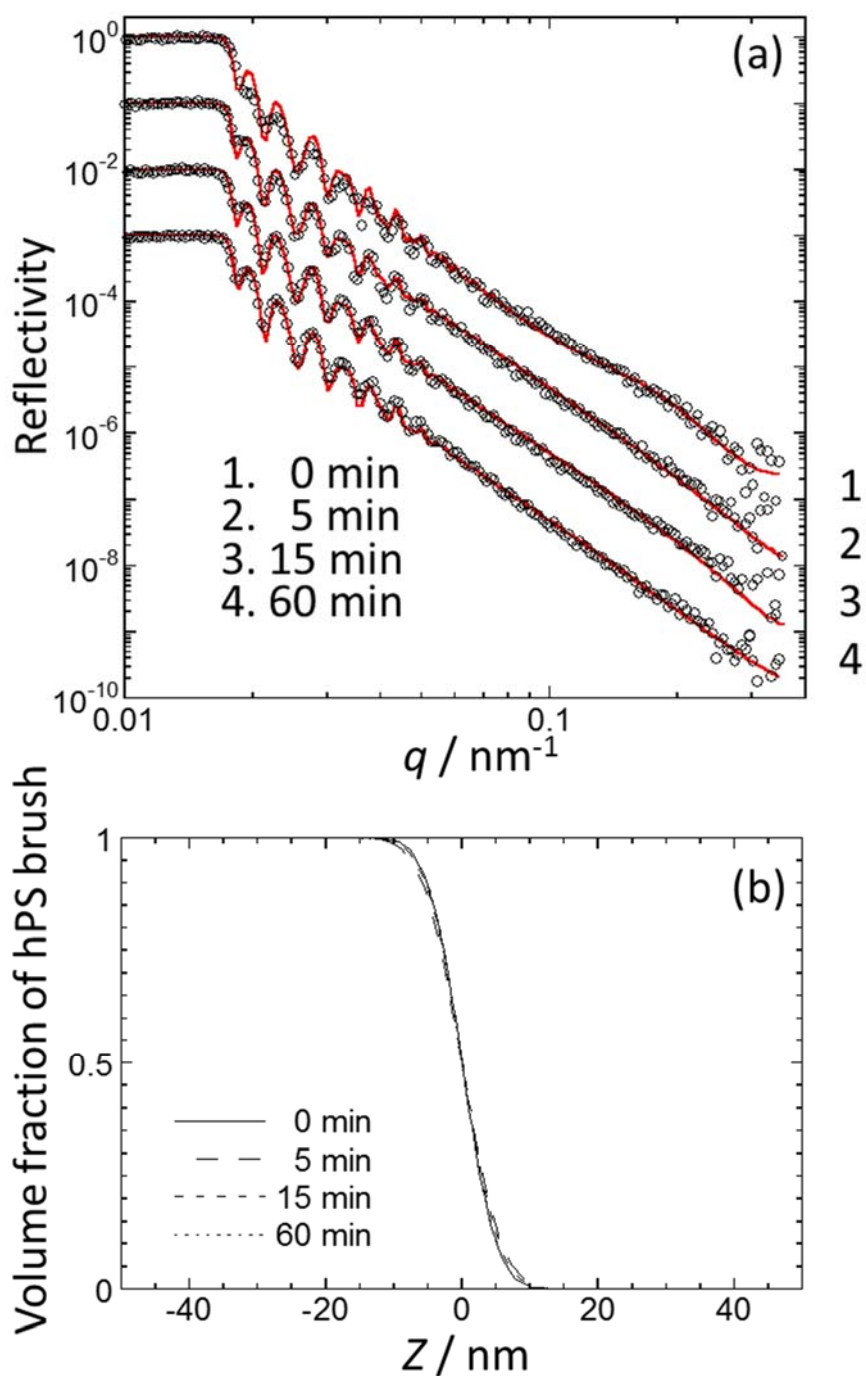


Figure 5-3. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 333 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS brush at the interface between dPS and hPS brush.

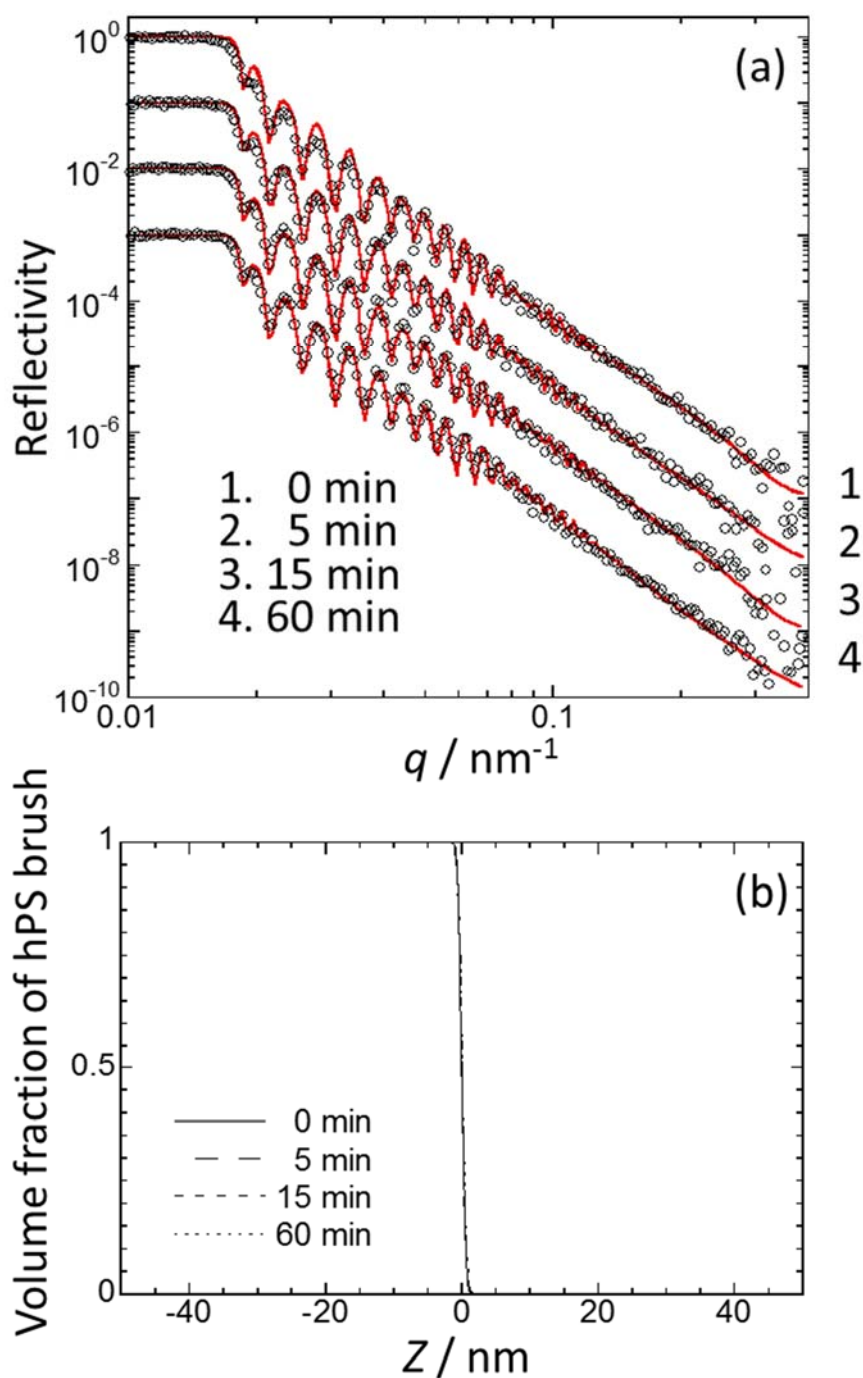


Figure 5-4. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 343 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS brush at the interface between dPS and hPS brush.

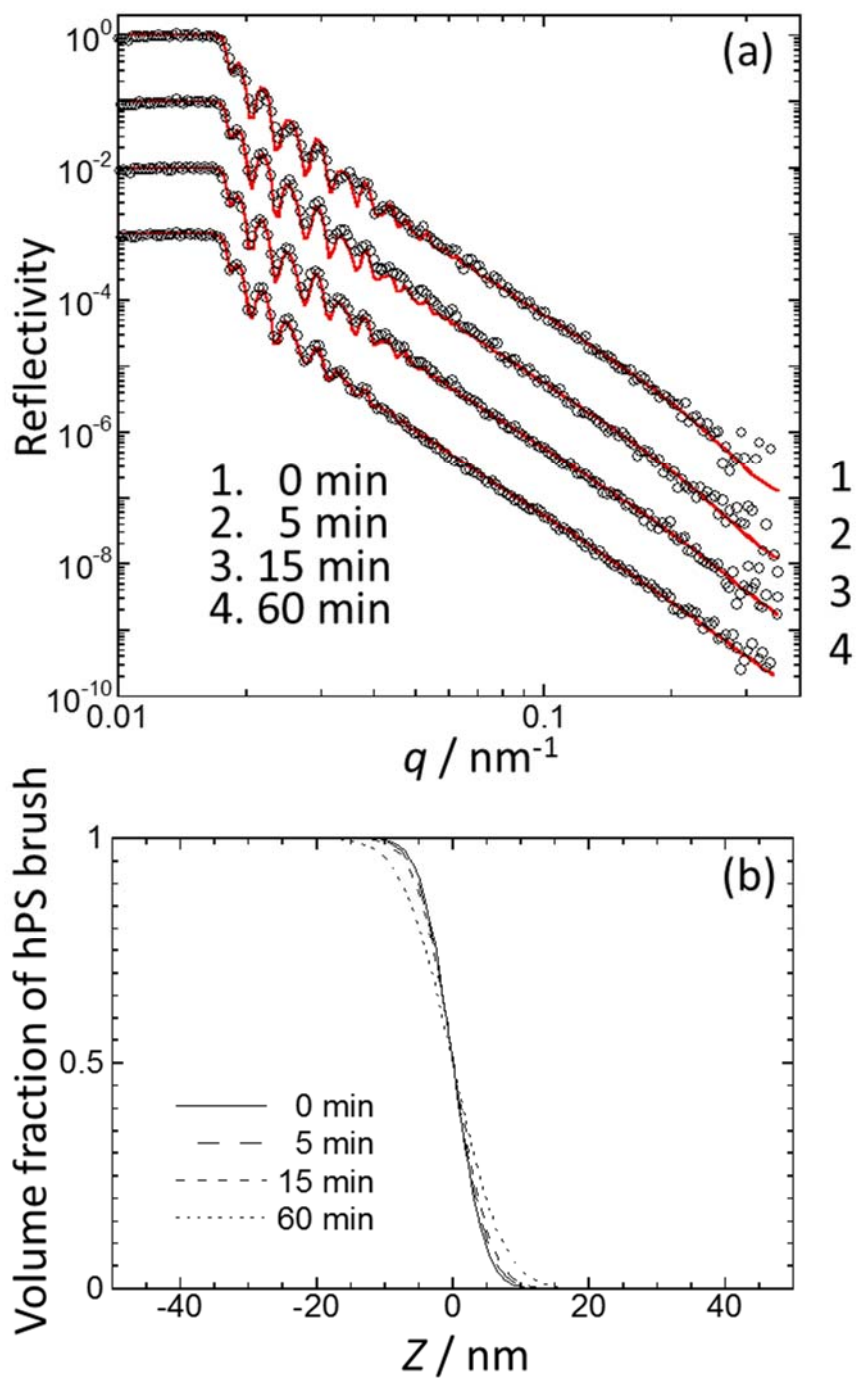


Figure 5-5. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 353 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS brush at the interface between dPS and hPS brush.

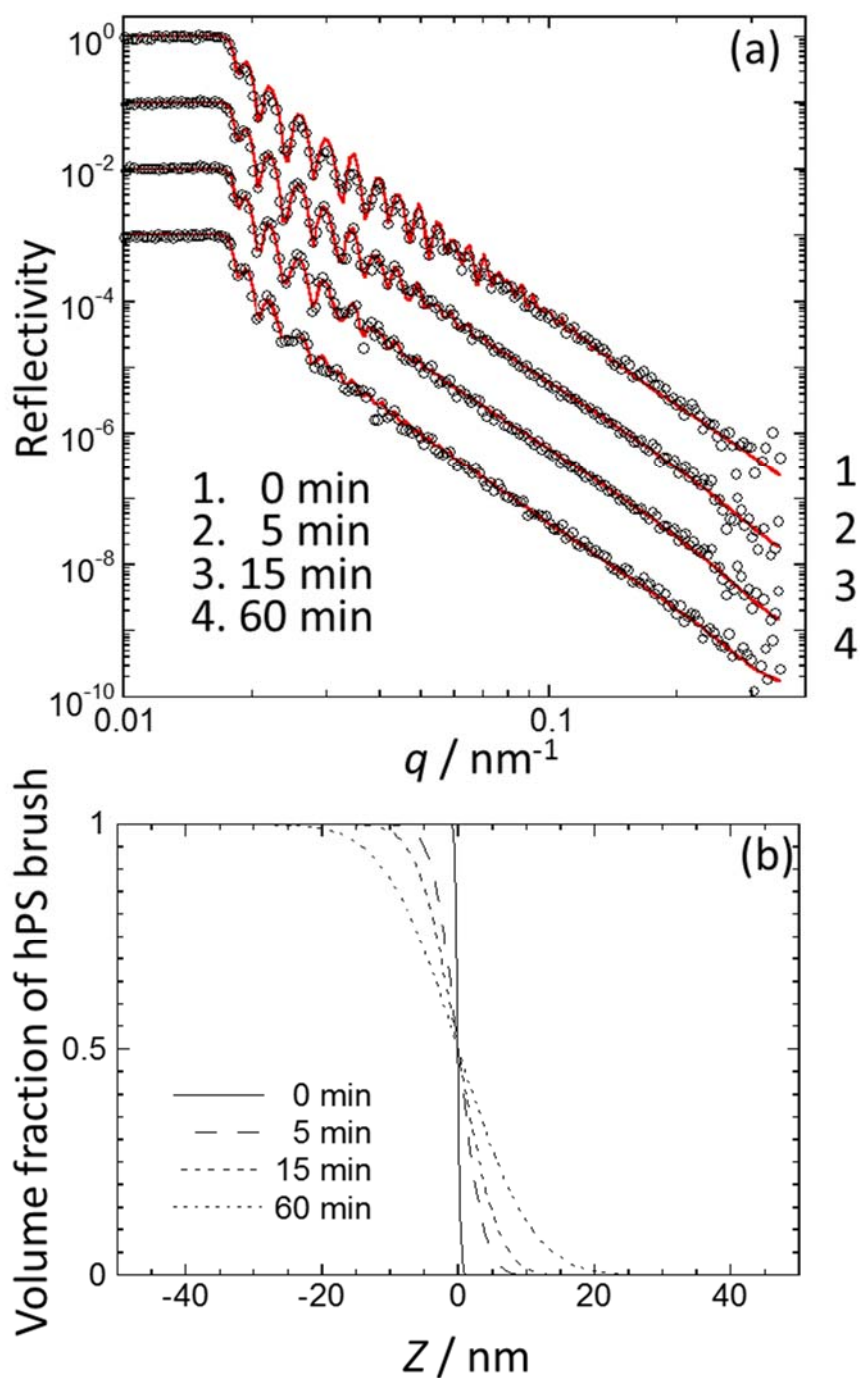


Figure 5-6. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 363 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS brush at the interface between dPS and hPS brush.

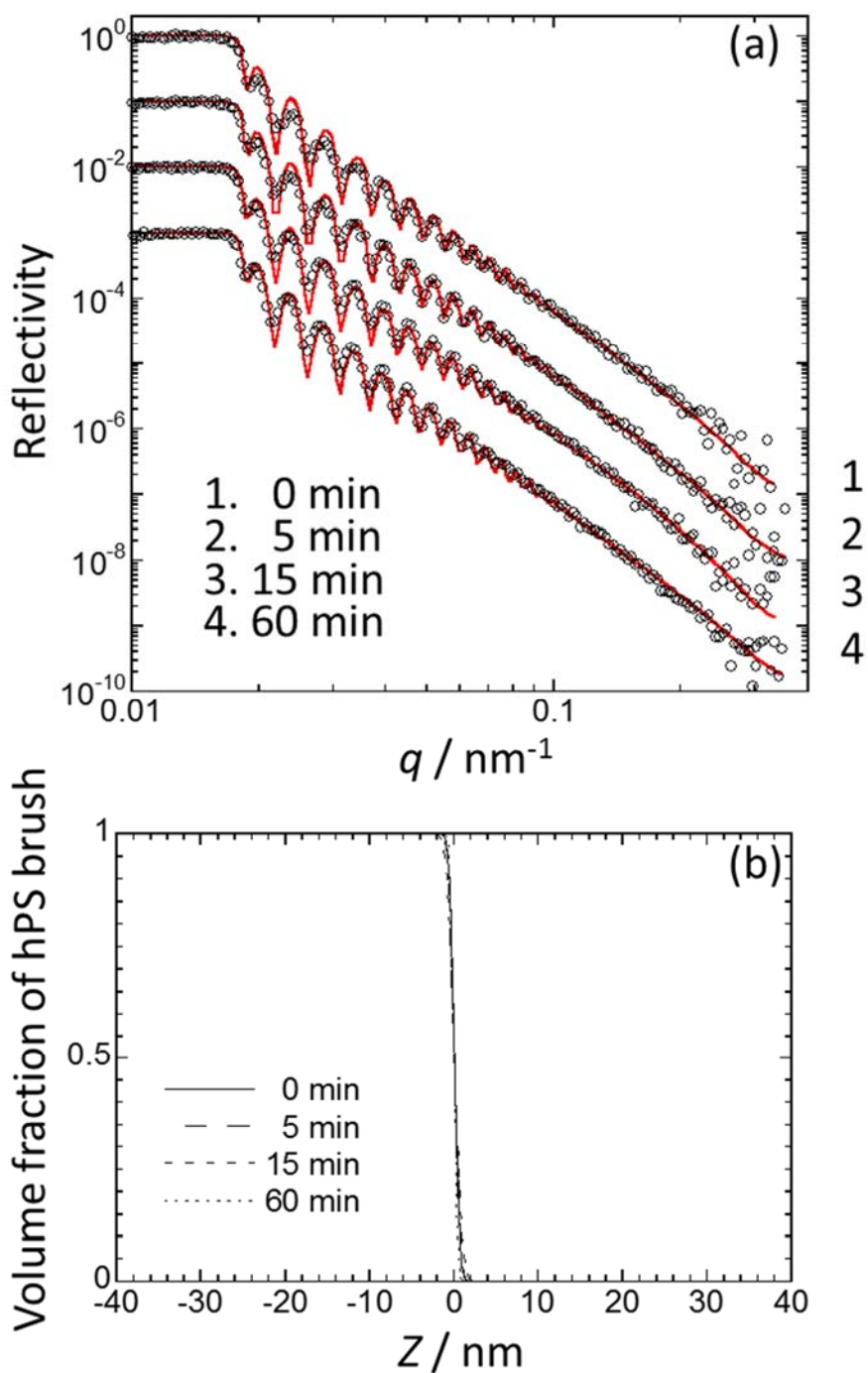


Figure 5-7. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 333 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

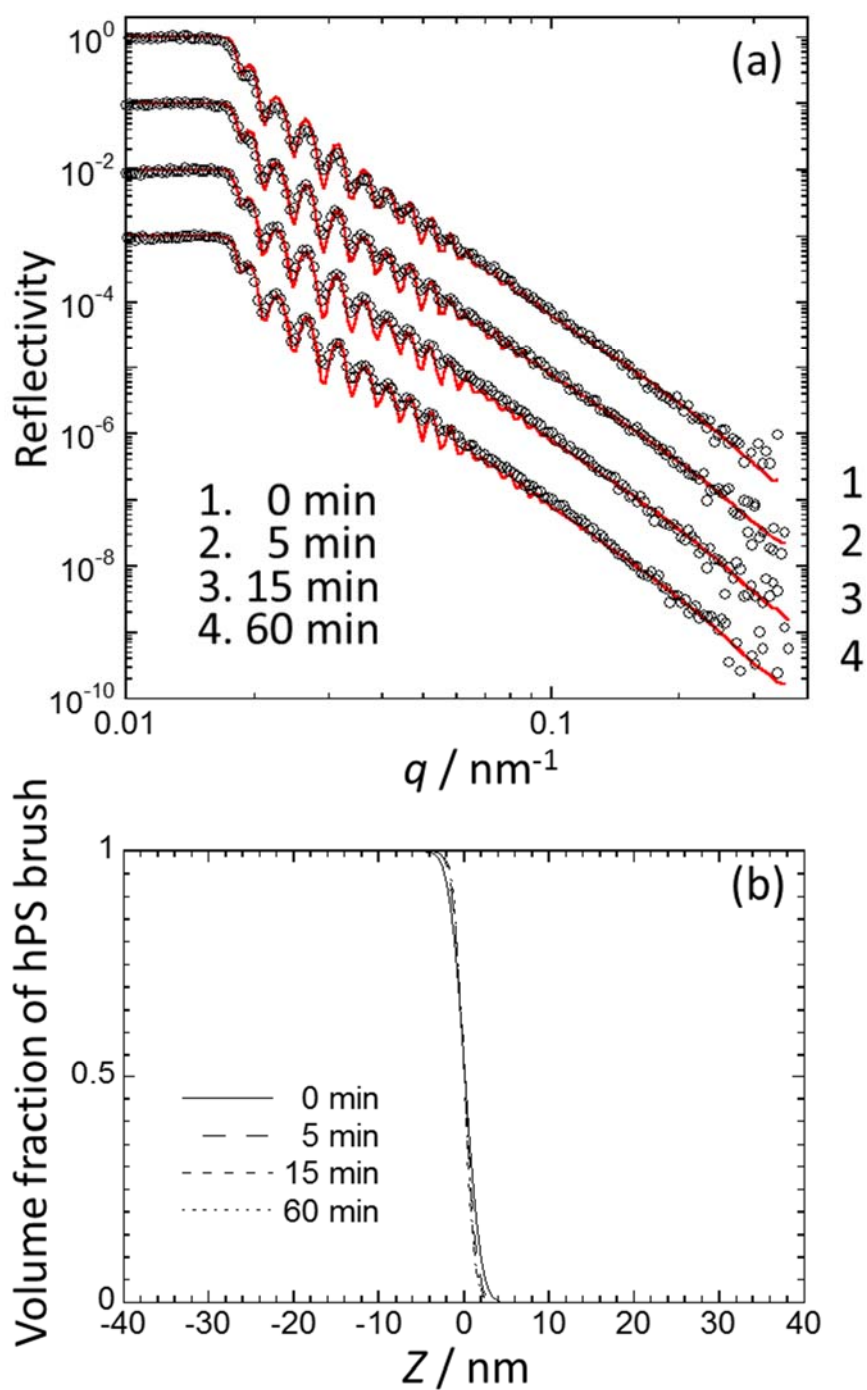


Figure 5-8. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 343 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

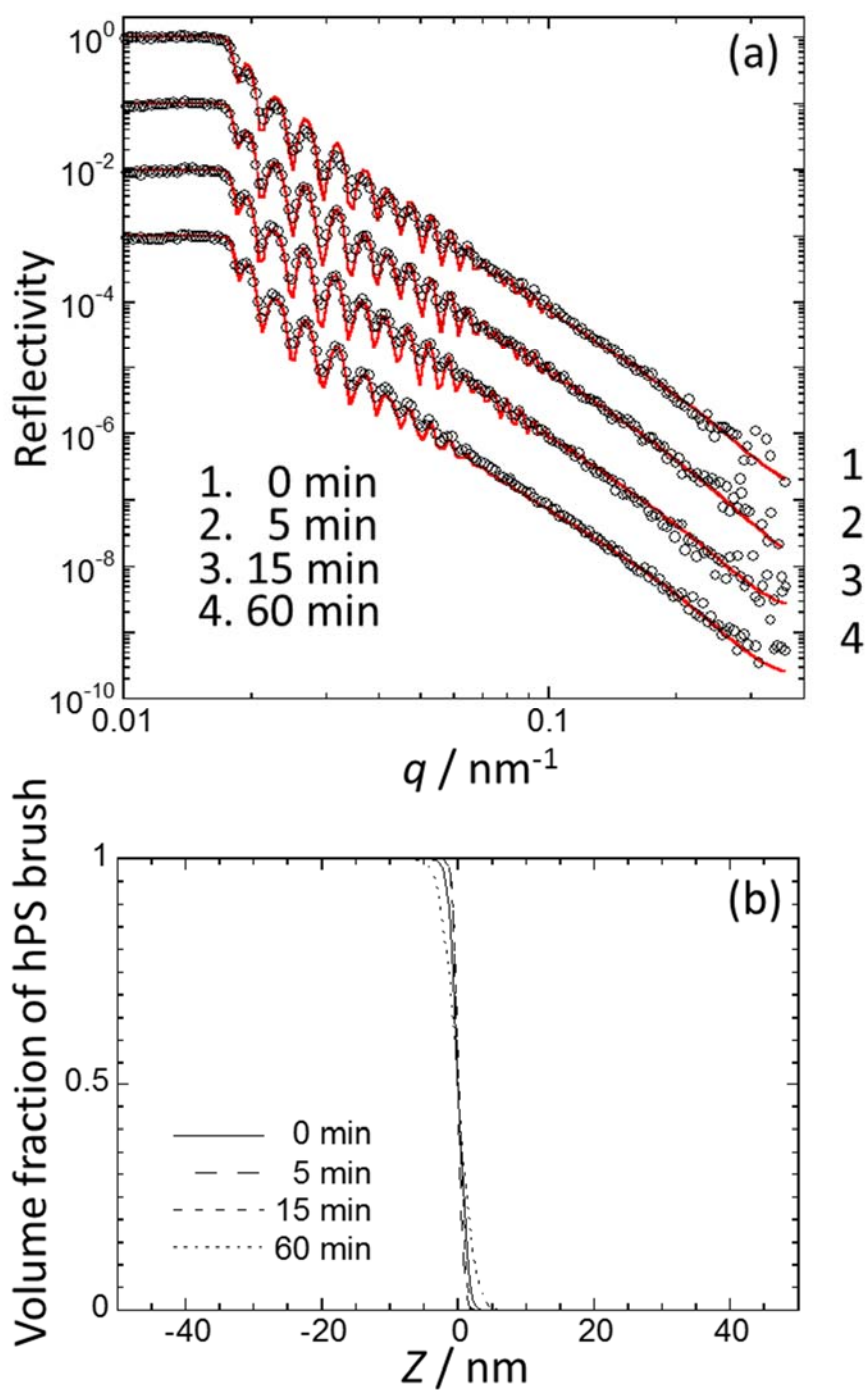


Figure 5-9. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 353 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

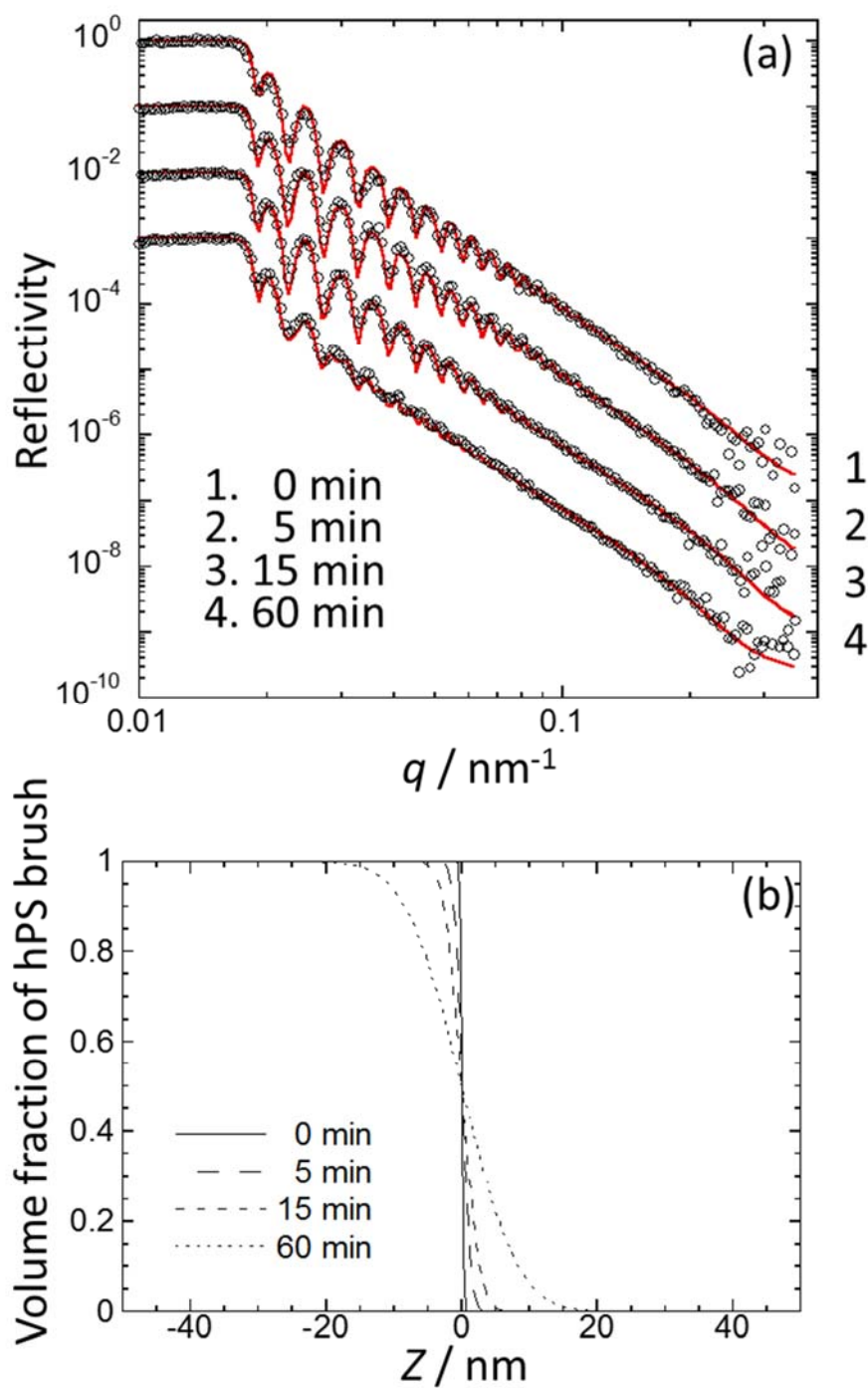


Figure 5-10. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) of dPS (M_n : 2,200) / hPS (M_n : 77,000) bilayer film annealed at 363 K for 0, 5, 15 and 60 min, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface. (b) Annealing time dependence of the volume fraction of hPS at the interface between dPS and hPS.

5.3.2. ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価

第3章では、Dry ブラシの関係にある dPS/多分散 hPS ブラシ界面での分子鎖混合が、非対称に進行することを明らかにした。しかし、本章では、dPS/hPS ブラシ界面での分子鎖混合が対称で進行するモデルを用い、得られた NR 曲線に対しフィッティングを行い、良好に一致した。そのため、dPS/hPS ブラシ界面の散乱長密度プロファイルの深さに対する微分値をとって得られたプロファイルは、ガウス関数で良く表すことができ、界面厚を求めることが出来た。

Figure 5-11 は、60 分間の熱処理後の界面厚の温度依存性である。図中に示すように各直線の交点を、dPS マトリックス界面における hPS ブラシ鎖もしくは hPS 鎖が動き出す温度であると考え、hPS ブラシ鎖もしくは hPS 鎖の界面ガラス転移温度 " T_g^i " と定義する。ここで、 T_g^i とは、今回用いた dPS フリーポリマーに対する値であり、普遍的なものではないことを強調しておく。Figure 5-11 から見積もられる hPS ブラシ鎖の T_g^i は、349.7 K であるのに対し、hPS 鎖の T_g^i は 351.8 K と 2 K 高温側に存在することが分かった。したがって、dPS マトリックス界面に存在する hPS ブラシ鎖は、hPS 鎖よりも動きやすいことになる。hPS ブラシの分子量分布は 1.18 と比較的単分散であるが、それでも長い hPS ブラシ鎖が界面に存在している。第3章で考察したように、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞うことが示唆されるため、高い分子鎖熱運動性を持つ。そのため、hPS ブラシ鎖の T_g^i がより低温に現れたと示唆される。

Figure 5-12 は、dPS/hPS ブラシ二層膜を 353 K および 363 K で熱処理した際の界面厚の時間発展である。353 K で熱処理すると、界面厚は、時間の 1/2 乗に比例して発展したことが分かる。これは、フィックの第二法則に従っており、分子鎖熱運動がラウス模型で説明できると思われる。熱処理時、初めに dPS/hPS ブラシ界面に存在する長い hPS ブラシ鎖が混合すると考えられるが、実際の分子量よりも小さい、つまり絡み合い点間分子量よりも小さいポリマーとして振舞うため、ラウス模型で説明できると考えられる。

一方、363 K で熱処理した場合、界面厚は時間の 1/4 乗に比例して発展した。レプテーション模型で説明される拡散（混合）は、絡み合いが起こる場合に見られ、時間の 1/4 乗に比例して、拡散（混合）が発展する。つまり、さらに分子鎖混合が発展すると、絡み合い点間分子量よりも大きいポリマーとして振舞うようになるために、界面での分子鎖混合がレプテーション模型で説明することができると考えられる。

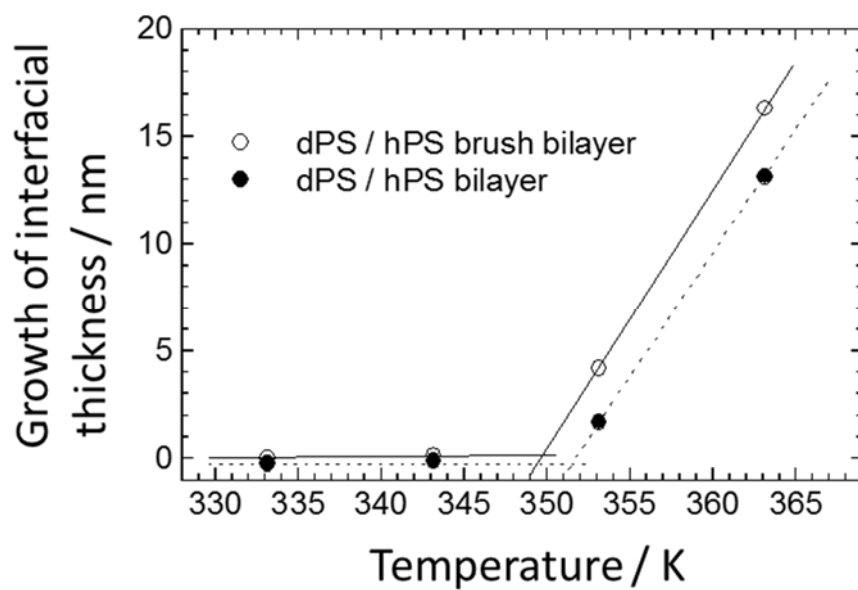


Figure 5-11. Temperature dependence of interfacial thickness growth of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film and dPS (M_n : 2,200) / hPS (M_n : 77,000) bilayer films.

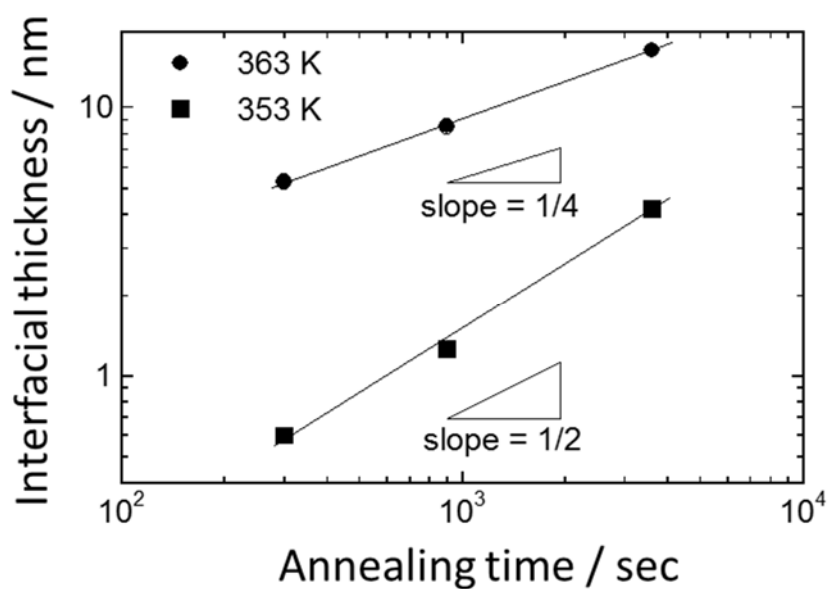


Figure 5-12. Time evolution of interfacial thickness of dPS (M_n : 2,200) / hPS brush (M_n : 77,000) bilayer film.

5.3.3. ポリスチレンマトリックス界面に存在するポリスチレンブラシ鎖の界面分子鎖混合挙動と *minor chain* の影響

Kim と Wool は、ポリマー同士の界面における分子鎖拡散について、“*minor chain*” を用いて理論的に議論している¹。管の中に入っている高分子鎖が抜け出すとき、まず末端付近が動きだし、分運動鎖熱運動はレプテーション模型の管の直径よりも大きくなっている。この動き出した末端付近の分子鎖のことを *minor chain* と呼ぶ (Figure 5-13)^{2, 3}。

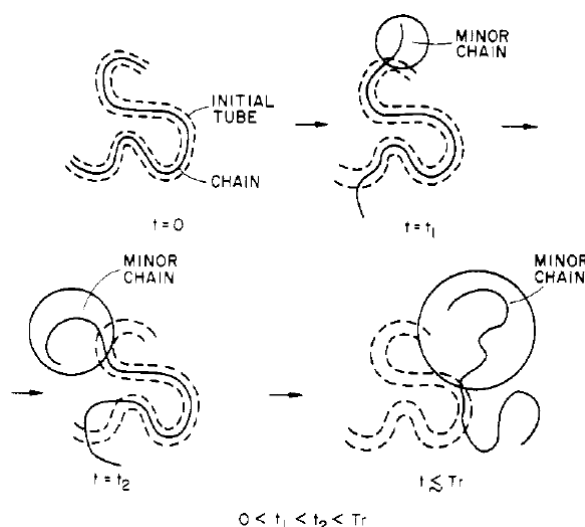


Figure 5-13. Disengagement of chain from its initial tube. The emergence and growth of minor chains are also shown. T_r is the tube renewal time, reported by Kim and Wool.

また、緩和時間について、 τ_e と τ_r を用いて議論している。 τ_e は、*minor chain* 形成のために必要な時間であり、 τ_r はレプテーション時間と考えればよい。この *minor chain* の理論は、ラウス模型、レプテーション模型と並び、高分子の分子鎖熱運動性の理解に役立つ。

界面での分子鎖拡散・混合において *minor chain* の理論は、非常に有効である。フリーポリマー同士の界面拡散において、 τ_r 以上の時間域では、Figure 5-14 に示すように分子鎖が混合する。緩和時間が τ_r よりも短い時間域にて、ポリマー界面に存在するフリーポリマーの分子鎖熱運動を *minor chain* を用いて説明すると、Figure 5-15 のように *minor chain* が形成されることによって高分子鎖末端から拡散が進行すると説明することができる。

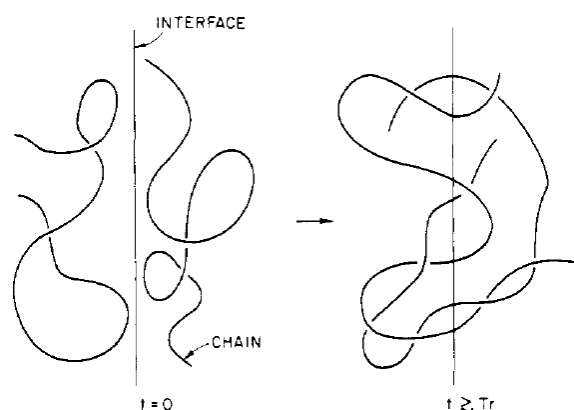


Figure 5-14. Conformations of two chains at the interface before and after the stages of diffusion and randomization. reported by Kim and Wool.

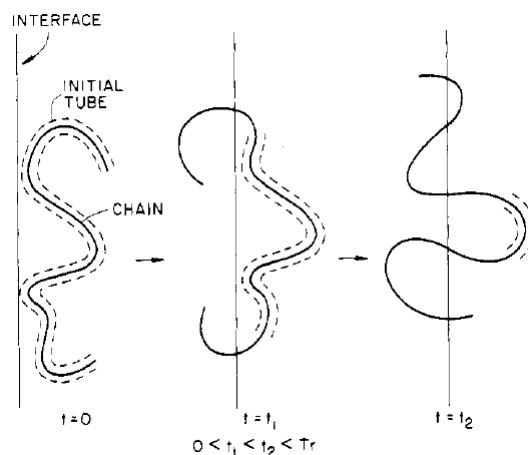


Figure 5-15. Disengagement of a chain from its initial tube near the interface. Only portions of the initial tube that still confines part of the chain are shown. reported by Kim and Wool.

Genes らは、この τ_e および τ_r と分子量の関係について、式 (5-1)、(5-2) を用いて説明している⁴。

$$\tau_e \propto M^2 \quad (5-1)$$

$$\tau_r \propto M^3 \quad (5-2)$$

本章で用いた dPS/hPS ブラシ二層膜のそれぞれのポリマーの分子量は、大きく異なり、hPS ブラシ鎖だけの τ_e および τ_r を十分に評価できると思われる。

Figure 5-11 に示したように、333 K および 343 K で 60 min 熱処理しても、界面厚の増大は観測されなかった。Figure 5-11 から見積もった hPS ブラシ鎖の T_g^i である 349.7 K よりも、低温で熱処理した場合、 τ_e が熱処理時間 $t = 60$ min よりも短いために、界面混

合が生じなかったと考えられる。また、353 K で熱処理した場合、界面混合がフィックの第二法則に従ったことから、分子鎖熱運動がラウス模型で説明できると思われ、ブラシ鎖末端に *minor chain* が形成され、界面混合が生じたと考えられる。つまり、353 K において t (5~60 min) は、 $\tau_e < t < \tau_r$ であると思われる。更に高温の 363 K で熱処理した場合、界面混合はレプテーション模型で説明でき、 $\tau_r < t$ となった。界面における分子鎖混合は、Figure 5-16 の模式図の様に進行すると予想できる。

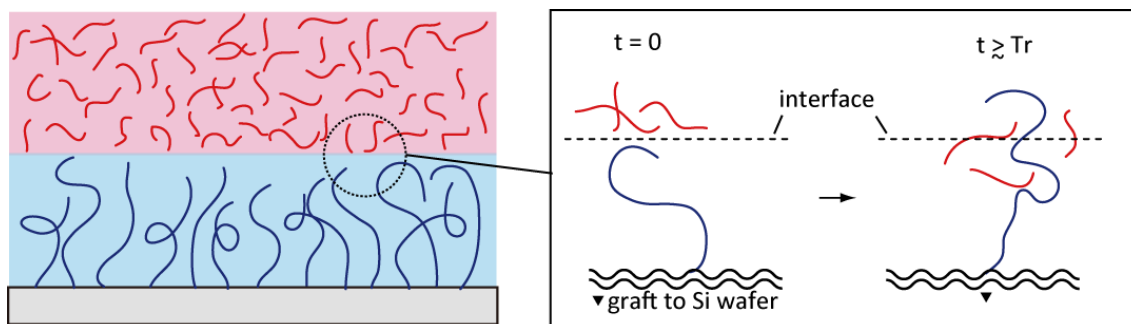


Figure 5-16. Conformations of dPS and hPS brush chain at the interface before and after the stages of intermixing.

以上の結果より、dPS マトリックス界面に存在する hPS ブラシ鎖は、 τ_r 以下の時間域においても Figure 5-17 に示すような高い分子鎖熱運動性を持つことが示唆される。

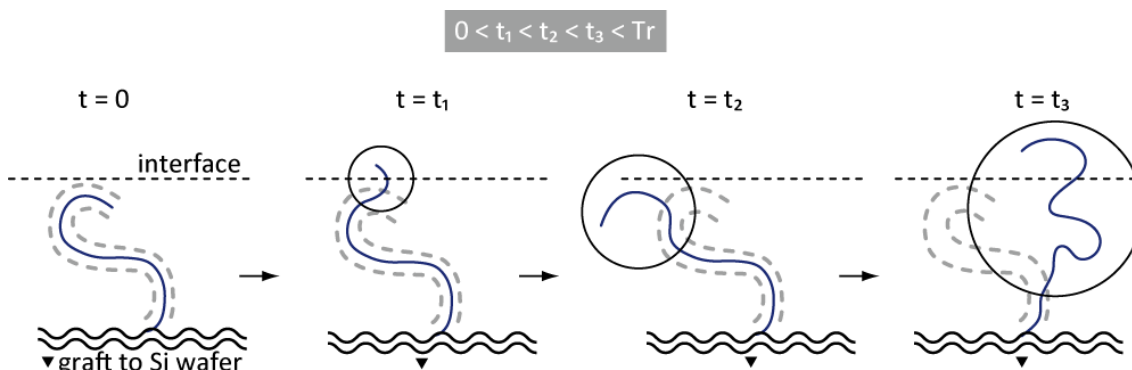


Figure 5-17. Disengagement of the hPS brush chain from its initial tube near the dPS matrix interface. Only portions of the initial tube that still confines part of the chain are shown.

5.4. 結論

dPS/hPS ブラシ界面における hPS ブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法として、Wet ブラシの関係にある二層膜の界面厚の温度依存性評価を提案した。dPS マトリックス界面における hPS ブラシ鎖もしくは hPS 鎖が動き出す温度として、界面ガラス転移温度“ T_g^i ”を定義し、hPS ブラシ鎖の方が hPS 鎖よりも 2 K 高温側に T_g^i が存在した。これは、長い hPS ブラシ鎖が界面に存在しており、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞うため、hPS ブラシ鎖の T_g^i がより低温に現れたと考察した。すなわち、dPS マトリックス界面において、hPS 鎖よりも hPS ブラシ鎖の方が、高い分子鎖熱運動性を有していると結論した。

dPS/hPS ブラシ二層膜を hPS バルク T_g 以下の 353 K および 363 K で熱処理した際の界面厚の時間発展は、353 K で熱処理すると時間の 1/2 乗に比例、363 K で熱処理すると界面厚は時間の 1/4 乗に比例して発展した。本章によって得られた知見から、ポリマーマトリックス界面におけるポリマーブラシの分子鎖熱運動性を、ラウス模型、レプテーション模型に加え、*minor chain* の理論で説明した。

5.5. 参考文献

1. Kim, Y. H.; Wool, R. P., A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules* **1983**, *16*(7), 1115-1120.
2. Zhang, H.; Wool, R. P., Concentration profile for a polymer-polymer interface. 1. Identical chemical composition and molecular weight. *Macromolecules* **1989**, *22* (7), 3018-3021.
3. Whitlow, S. J.; Wool, R. P., Diffusion of polymers at interfaces: a secondary ion mass spectroscopy study. *Macromolecules* **1991**, *24* (22), 5926-5938.
4. De Gennes, P., Toughness of glassy polymers: a tentative scheme. *EPL (Europhysics Letters)* **1991**, *15* (2), 191.

第6章

水面上圧縮過程における有機無機層状
ペロブスカイト薄膜の形成過程、
その界面構造および分子運動性の評価

6.1. 緒言

有機無機層状ペロブスカイト型化合物は、絶縁体の有機層と半導体の無機層が交互に積層された超格子構造を有し、無機層を構成する無機ハライドの種類により低次元半導体、磁性体、発光体として興味深い物性を有している。Figure 6-1 に示すように、この化合物は二次元的に連なった金属ハライドイオン MX_6^{2-} からなる無機井戸層と有機アンモニウムイオンからなる有機バリア層で構成され、八面体構造の金属ハライド MX_6 が角を共有することにより各層が交互に積層された量子井戸構造を自己組織的に形成する。この量子閉じ込め構造に起因する大きな励起子束縛エネルギーにより、室温でも安定な励起子を形成する。この励起子発光特性から、有機無機層状ペロブスカイト化合物は有機 EL や非線形光学素子への応用が期待されている。

有機無機層状ペロブスカイト構造は、Langmuir-Blodgett (LB) 法、スピコート法、インターカレーション法を用いて薄膜形状で形成できることが報告されている^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 7, 8, 9, 10, 11}。その中でも LB 法は、薄膜の組成や厚み等の構造制御が分子レベルで可能であり、疎水・親水・発色団部位が類別された機能性分子の導入も可能なため、新規な光学特性を有する有機無機層状ペロブスカイト薄膜の作成に適した手法であると考えられる¹²。

この有機無機層状ペロブスカイト LB 膜を光学デバイス材料として応用するには、単分子層レベルで膜厚や構造を厳密に制御出来る技術を確認することが重要であり、そのためには水面上圧縮過程における層状ペロブスカイト構造の形成機構を解明することが必要である。いくつかの報告がなされているが形成過程を断定するまでには至っていない。本章は、脂肪族アンモニウム臭化物単分子膜を用いてペロブスカイト構造を形成させ、気-水界面における層状ペロブスカイト構造の形成機構を明らかにすることを目的とした。さらに、層状ペロブスカイト構造解析および分子熱運動性、熱安定性の評価を検討し、材料設計の新たな指針を得ることを目的とした。

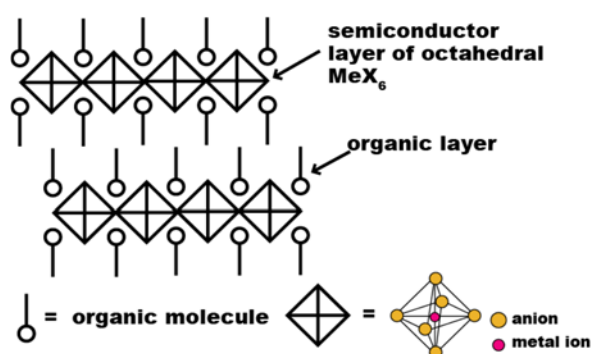


Figure 6-1. Schematic structure of metal-halide layered perovskite with alkylammonium layer.

6.1.1. Langmuir 膜¹³

両親媒性化合物は、水に不溶な大きな疎水基と、強い親水基を分子内に併せ持つ。その様な分子が水面に置かれた場合、その分子は親水基を水面に、疎水基を外側に水から遠ざけるような配向をとる。そして、その物質における水に対する付着力がそれ自身の凝集力より大きく、かつ物質の量に比べて水面が十分に広いと、すべての分子が水面に引きつけられて、そこにできる膜は物質分子が一層だけ並んだ膜、すなわち単分子膜となる。特に水面上の単分子膜を Langmuir 膜という。

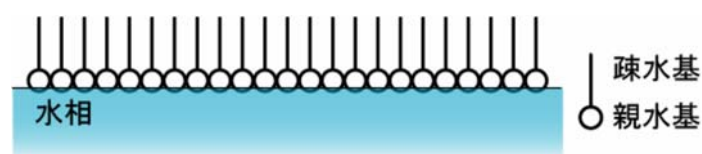


Figure 6-2. Schematic image of Langmuir films.

水または有機溶媒に膜物質を溶かして水面上に滴下すると Figure 6-3 のように(a)~(b)の過程を経て単分子膜(e)ができる。このとき用いた溶媒を展開(溶)媒、溶液を展開(溶)液という。膜を支えている水は下相液と呼ばれる。

膜分子は、両親媒性物質の中でも親水基の水相への溶解性と疎水基の凝集性のバランスが良いものが用いられる (Table 6-1)。このような分子は、大部分が三次元凝集物を形成することなく水相表面に存在することが出来る。溶媒は、膜分子を均一に溶解させることが可能で、展開時に水相に溶解することなく、水相界面に薄く拡散するのに十分な拡散係数を持つものが用いられる。

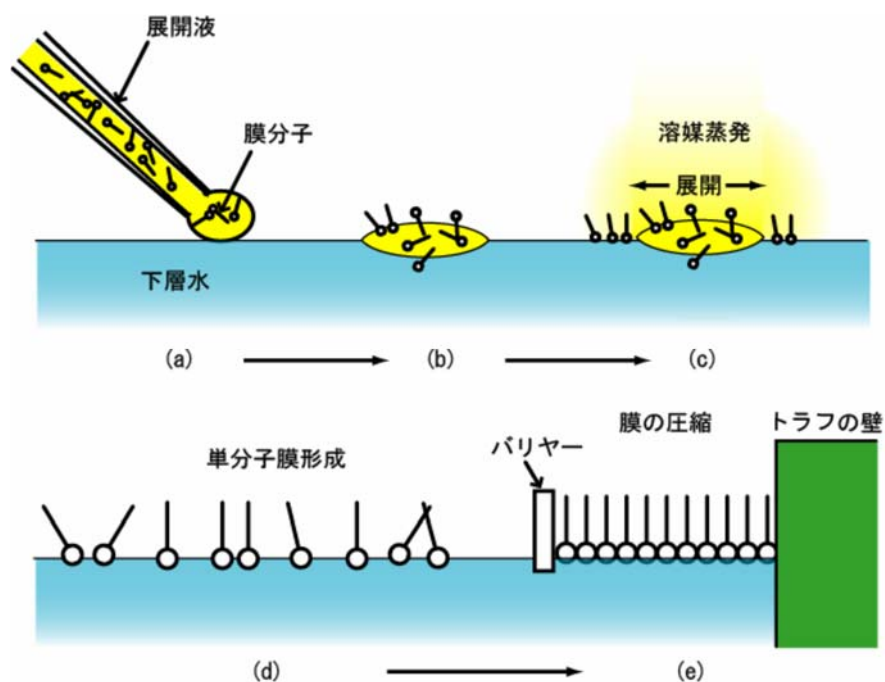


Figure 6-3. Formation process of Langmuir films.

Table 6-1. General membrane molecules and solvents for Langmuir films.

膜分子	溶媒
脂肪酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n=14\sim 24$)	トルエン、ヘキサン、
脂肪族アミン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n=16\sim 24$)	クロロホルム、ベンゼン
リン脂質 (DMPC など) etc	混合有機溶媒 (例 ; クロロホルム/DMF(9:1))

6.1.2. 表面圧測定

清浄な水面に油など水に不溶性の液体を 1 滴置くと、レンズ状に浮かんで広がらない、あるいは水面上で拡散し薄膜を形成するという二つの場合が起こる。Figure 6-4 のように水の表面張力を γ_w 、油の表面張力を γ_o 、水と油の界面張力を γ_{wo} とすると、式(6-1)の時、滴は広がって薄膜となる。

$$\gamma_w \geq \gamma_o + \gamma_{wo} \quad (6-1)$$

清浄な水面に不溶性単分子膜を広げると表面張力は γ_w から γ に低下する。この差を表面圧と呼び、式(6-2)で表す。

$$\pi = \gamma_w - \gamma \quad (6-2)$$

これは膜が広がるための二次元的な圧力に相当する。 π は膜物質の表面濃度によって異なるので、不溶性単分子膜では表面圧-表面積曲線 (π -A 曲線) で示される。 π は慣例として 10^{-3} Nm^{-1} で表される。A は膜面積を構成する分子の数で割って得られる 1 分子当りの占有面積を nm^2 で表す。

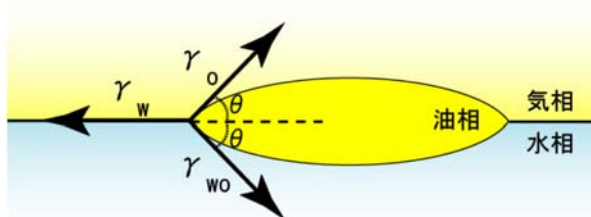


Figure 6-4. Schematic illustration of surface tension.

Wilhelmy 法 (または垂直板法) は、Figure 7-5 のように薄い板を液体中に吊るして、上向きの力 P を直接測定するものである。上向きの力は張力 P と浮力 B 、下向きの力は板の重量 M と、表面張力 $L\gamma$ であって、釣り合いの状態では下の式(6-3)が成り立つ。

$$P + B = Mg + L\gamma \quad (6-3)$$

L は板の水平断面の周囲の長さであり、 B は $B = Sh\rho g$ (S : 板の水平断面積、 h : 板の水に浸かっている深さ、 g : 重力加速度、 P : 上向きの力) である。一般には、図のように浮力のはたらかない条件で測定を行うのがよい。液体の板に対する接触角が 0° となるように、板としては清浄なカバーガラス、表面を粗くした白金板、濾紙などが用いられる。

希薄溶液の表面張力を測定する場合、まず表面張力 γ_0 の純粋な水について h と P の間の関係を求めておき、次に試料溶液を同じ液面の位置において、板の深さ h' に対する張力 P' を測定する。 h と P の関係から h' に相当する張力 P_0 を求めると、式(6-4)により表される。

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{P_0 - P'}{L} \quad (6-4)$$

Wilhelmy 法は、水面上の不溶性単分子膜の圧縮などの表面張力が時間的に変化するような溶液の測定に適している。

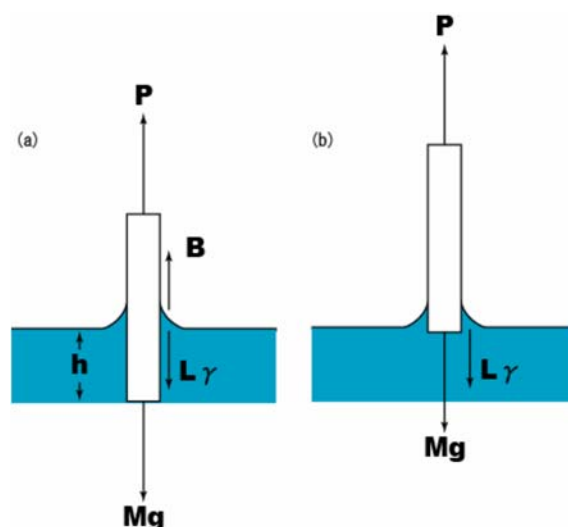


Figure 6-5. Wilhelmy method.

当研究室では、濾紙を切り出してそれを板に用いているがその大きさは厳密には一定ではない。そのため板の大きさにより表面圧が異なるため補正を行わなければならない。この操作をキャリブレーションという。ステアリン酸単分子膜の変曲点は 24 mN m^{-1} であり、このときのキャリブレーション値を 1 とした状態でステアリン酸単分子膜の表面圧を測定し、これを 3 回繰り返すその変曲点の値が 24 mN m^{-1} となるような値で割る。

$$\text{キャリブレーション値} = \frac{\pi}{24} \quad (6-5)$$

6.1.3. 単分子膜調製装置 (LB トラフ)

単分子膜は、Figure 7-6 のような長方形の浅い水槽の縁までいっぱい水を満たし、その表面に細長い短冊形の仕切り板 (バリアー) を 2 枚置き、その間に溶液を展開して調整する。仕切り板は水平方向に動かすことで水表面の面積を自由に変えることができる。

溶液展開後、短時間で平衡に達するような単分子膜の場合には、展開液が蒸発した後、数分待つだけで仕切り板を移動し、面積を圧縮してもよいが、タンパク質などの高分子の単分子膜では平衡に達するまでに長時間待たねばならない場合もある。また、平衡に達した膜を圧縮する場合でも一般にはできるだけ低速である方が再現性もあり、単分子膜の平衡状態としての性質を正しく反映する。これらの条件は個々に異なるので、測定の再現性をめやすにして定める。

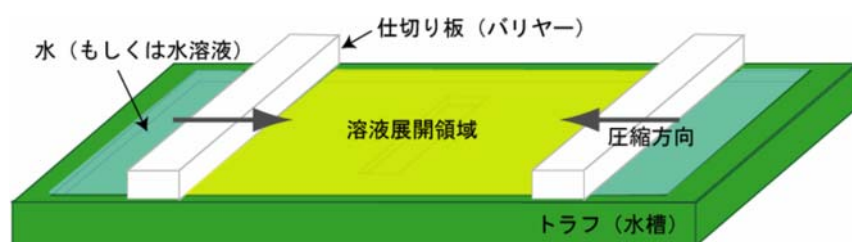


Figure 6-6. Schematic illustration of Langmuir trough.

6.1.4. 表面圧－面積曲線 (π -A 曲線)

表面圧 π と面積 A の関係は三次元における圧力と体積の関係に対応するものであり、 π -A 曲線 (等温線) の一般的な型は Figure 6-7 のようになる。面積が十分大きい ab の領域は、水面上の分子がまばらで気体膜と呼ばれ、極限においては三次元の理想気体の式と同等の式(6-6)が成り立つ。

$$\pi A = kT \quad (6-6)$$

ただし、 A は普通 1 分子当たりの面積を表すから、 k はボルツマン定数である。水面上の単分子膜の場合、理想気体として扱える物質はほとんどないが、分子が実際に占める面積 A_0 を補正した式(6-7)はかなり多くの物質の挙動を近似し得る。

$$(A - A_0)\pi = kT \quad (6-7)$$

bc の領域では二次元的な液化が起こり、このときの表面積は二次元の飽和蒸気圧である。 c から f にいたる間は液体に相当する部分があるが、これはさらにいくつかの相に区別され、 cd の領域を液体膨張膜、 de の領域の領域を中間膜、 ef の領域を液体凝縮膜と呼ぶ。液体膨張膜や中間膜は三次元ではみられない二次元に特有な状態である。液体膨張膜では式(6-8)が成り立つ。

$$(\pi - \pi_c)(A - A_0) = kT \quad (6-8)$$

ここで、 π_c は炭化水素鎖間の凝集力に起因する表面圧の補正項(負値)である。この状態は、極性基が水面で自由に運動するのに対し、炭化水素鎖間の引力は膜を凝集状態に保とうとする二重膜の性格をもつと考えられている。さらに圧縮すると凝集膜になるが、この状態では炭化水素鎖が水面にほぼ垂直に並んで分子が密に充填している。ただし、 ef の領域がなお二次元的な流動性を示し液体であるのに対し、 fg の領域は弾性や剛性を示し固体膜と呼ばれる。凝縮膜では一般に π と A の間にほぼ直線関係があり、この直線部分を $\pi \rightarrow 0$ に補外した値 $A_{\pi \rightarrow 0}$ は、極限面積と呼ばれて膜中の分子の断面積に相当し、その値は分子の構造と密接に関係する。気体膜から液体膜への変化のように、 π -A 曲線にプラトー領域 (面積の不連続的变化) が現れる場合には、一次の相変化が明瞭であるが、曲線の屈曲点では、その微分係数である圧縮率 $\sigma = -(1/A)(dA/d\pi)$ の不連続性が相転移の指標となる。

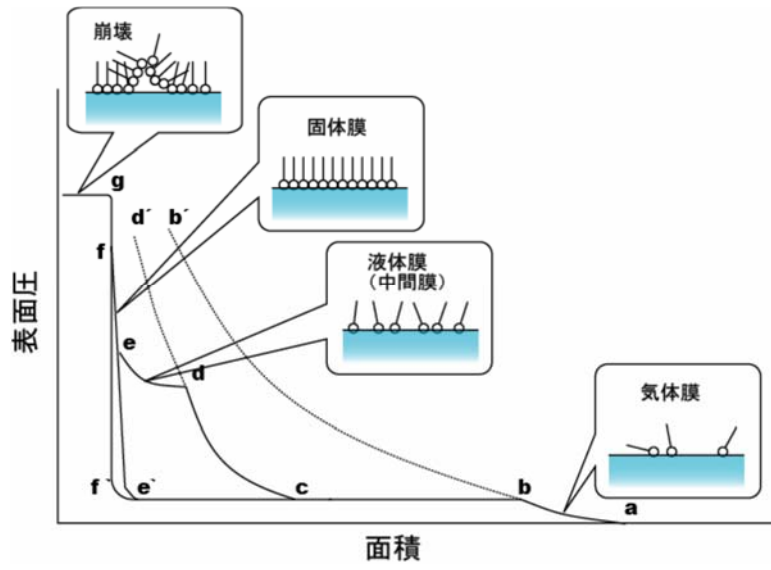


Figure 6-7. A π -A isotherm and corresponding molecular arrangements on water subphase.

6.1.5. Langmuir Blodgett (LB)膜

前述した Langmuir 膜を、固体基板上に移し取って得られる膜が Langmuir Blodgett (LB) 膜である。このようにして形成される LB 膜は膜厚を分子レベルで一定に制御でき、機能性部分の配向を制御、分子間の比較的弱い相互作用に基づく自己組織化能を生かした構造の構築ができる等の特徴がある。

LB 膜を作成するには、水面上に単分子膜をつくり、一定の表面圧になるまで表面圧を圧縮し、基板に移し取る。基板に移し取る方法を大別すると、垂直浸漬法、水平付着法、水平引き上げ法に分かれる。

垂直浸漬法 (Figure 6-8) は膜面を通過して基板を垂直に上下しながら、1層ずつ累積していく方法であり、水平付着法 (Figure 6-9) は水平に支えた基板を膜面に接触させて移し取る。

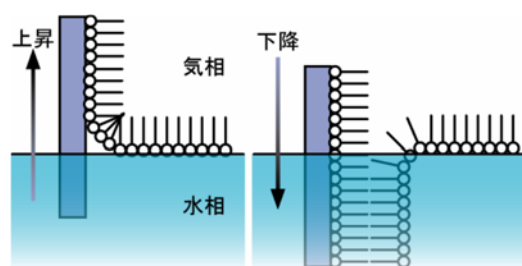


Figure 6-8. Schematic image of LB method.

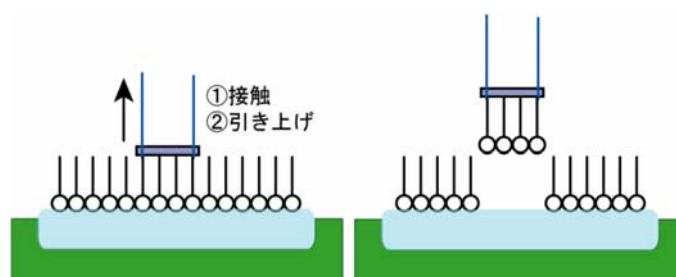


Figure 6-9. Schematic image of horizontal deposition method.

あらかじめ親水性の基板を浸漬しておいた状態で、単分子膜をゆっくり上昇させていく。このとき基板には親水基が付着し、1層目の膜が移し取られる。次に基板に下降させていくと、疎水基相互間の付着が起こり、2層目が累積させる。これを繰り返すことにより多層累積膜が形成される。

基板表面と膜物質の組み合わせによっては、(a)のように下降、上昇どちらによっても膜を移し取ることができるが、一般には次の三通りの場合が考えられる。

- (a) 下降・上昇両工程で、膜が累積されるもの (Y 累積)。作られた膜を Y 膜という。
- (b) 膜が下降時にのみ累積されるもの (X 累積)。作られた膜を X 膜という。
- (c) 膜が上昇時にのみ累積されるもの (Z 累積)。作られた膜を Z 膜という。

水平引き上げ法は、Figure 6-10 に示すように、水相にあらかじめ基板を水平に沈めておき、それを垂直方向に引き上げることで裏表両面に単分子膜を累積するものである¹⁴。通常の LB 法で用いられる累積法は高表面圧でのみ用いられるのに比べ、0 mN/m のような低表面圧でも累積が可能である。

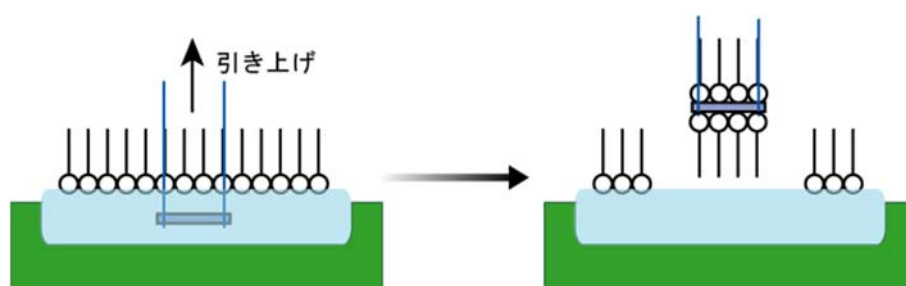


Figure 6-10. Schematic image of horizontal LB method.

また、単分子膜の累積時の膜の状態や占有面積の変化を示す指標として、累積比³¹⁾がある。累積比 ρ は式(6-9)によって定義される。

$$\rho = \frac{\text{膜単分子の面積減少分}}{\text{累積基板に移し取れた膜の面積}} \quad (6-9)$$

したがって、単分子膜が水面にある状態と同じ占有面積のままで平滑な基板に移し取られた場合には累積比が 1.0 となる。累積比によってすべてをいうことはできないが、累積膜の状態についてもかなり多くのことが類推できるので、Table 6-2 に示した。

分子の状態を示す指標としては分子占有面積の方が重要であるが、累積過程の完成度の指標としては累積比の方が適している。

Table 6-2. The condition of LB films by the ratio of deposition.

累積比	累積状態
$\rho < 0$	基板上の膜が水面に押し出されている。
$\rho = 0$	基板の上に全く累積されていない。ただし、板の前面では累積していて、裏面では、はげ落ちていれば同様の結果となる。
$0 < \rho < 1$	膜が不完全ながら累積されている。膜が間伸びしながら付いているのか、部分的についでいるのかのいずれかである。
$\rho = 1$	単分子膜が、ほぼ完全に基板の上に押し取られている。
$\rho > 1$	基板表面の凸凹等により、実面積が大きくなっているか、膜が重なりながら累積されていることが考えられる。

6.2. 実験

6.2.1. 脂肪族アンモニウム臭化物単分子膜の π -A 曲線測定および反射スペクトル測定

Docosyl ammonium bromide (DAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CONH}_3\text{Br}$) を N,N -ジメチルホルムアミド 2.5 ml、クロロホルム 22.5 ml の混合溶媒に溶解させて展開溶液 (1.0×10^{-4} M) を調製するために、当研究室で調製された DAB 約 1.011 mg を秤量し、25 ml メスフラスコにて 8 割程度の溶媒で満たし 30 分間の超音波処理を行った。その後一晩放置し、メスアップした後、再度 15 分間の超音波処理を行った。

臭化鉛及び臭化メチルアミン水素酸塩水溶液（臭化鉛； 1.0×10^{-2} M, 臭化メチルアミン水素酸塩； 1.0×10^{-3} M） 1 dm^3 を調製するために臭化鉛 3.670 g と当研究室で調製された臭化メチルアミン水素酸塩 0.112 g を秤量した。瑪瑙乳鉢で臭化メチルアミン水素酸塩を磨り潰し、そこに臭化鉛を加えて混ぜながら十分に磨り潰した。1 L メスフラスコにて混合粉末を入れ 8 割ほどの超純水を加え、数時間超音波処理を行った。処理後、十分に溶液がさめてからメスアップをし、再度超音波処理を行った。使用直前にも 30 分間の超音波処理を行った。

水相温度 293 K、室温 293 K の条件下で、水面上に展開溶液を $300 \mu\text{m}$ 展開して 60 分間放置した後、単分子膜調製装置（横 215 mm × 縦 75 mm ）を用いて速度 $3.13 \times 10^{-4} \text{ nm}^2/(\text{molecule} \cdot \text{sec})$ で圧縮し、Wilhelmy 法を用いて π -A 曲線測定を行った。

単分子膜の紫外可視反射スペクトル測定は、Miniature Fiber Optic Spectrometer (Ocean optics S2000) を用い重水素ランプを光源とし、 π -A 曲線測定と同時に水面上で行った。反射 (ΔR) は単分子膜/副相界面の反射 R_m と空気/副相界面の反射 R_s の間の差で (6-10) 式のように表される。 R_s 一定と仮定する臭化鉛を含んだ水相は紫外および可視領域に全く吸収を示さない。そのため、反射 ΔR は水相上の単分子膜の吸収 A_m に比例する。

$$\Delta R = (R_m - R_s) = A_m \sqrt{R_s} \quad (6-10)$$

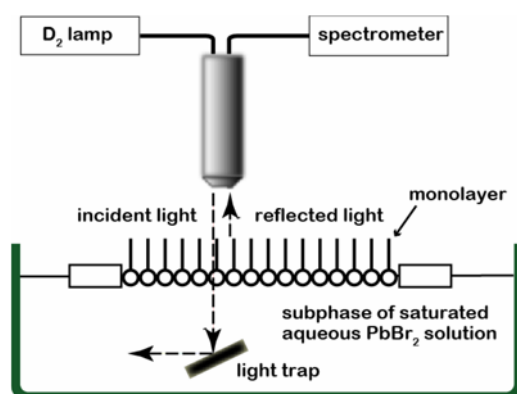


Figure 6-11. Experimental set up of reflection spectroscopy of monolayers.

6.2.2. Langmuir Blodgett 膜調製

DAB 水面上単分子膜を目的の表面圧まで圧縮し、表面圧を維持したまま、LB 膜累積装置を用いて、水平引き上げ法により、あらかじめ水中に沈めておいたマイカ基板に 0.1 mm/s の速さで単分子膜を 1 層移し取り、表面形態観察用試料とした。また、膜構造解析用サンプルは、垂直引き上げ法により、あらかじめ水中に沈めておいたシリコン基板に 5 mm/s の速さで単分子膜を 1 層移し取った。両サンプルとも、累積後、デシケータ一中にて室温で 1 日間静置した。

6.2.3. 原子間力顕微鏡による表面形態観察

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面形態観察を行った。カンチレバーは、オリンパス社製 OMCL-RC800-PB1 (バネ定数 0.11 N/m、 Si_3N_4 製) を用いた。測定は、コンタクトモードで行った。

6.2.4. ステアリン酸 Langmuir 膜および LB 膜調製と中性子反射率測定

ステアリン酸 Langmuir 膜の中性子反射率測定を、J-PARC の MLF に設置してある SOFIA 中性子反射率計を用いて行った。第二章、Figure 2-5 に示すサンプルステージ上に水平に LB トラフを設置した (山田悟史 KEK 物構研助教が作成したものをお借りした)。水相には重水を用いた。Langmuir 膜の散乱長密度が、重水および空気に対して十分なコントラストとなるように、それぞれステアリン酸と重水素化ステアリン酸の 1.0×10^{-2} M トルエン溶液を調製し、1:1 で混合して展開溶液とした。測定は、水相温度 293 K の条件下で、重水界面上にステアリン酸トルエン溶液を展開し、Figure 7-12 に示すように、中性子を通るためのアルミニウムの窓付きのカバーで密閉した。10 分間放置後、圧縮速度 $3.13 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ で圧縮し、Wilhelmy 法を用いて π -A 測定を行った。その後、表面圧 20 mN/m で保持し、NR 測定測定を行った。また、重水素化ステアリン酸 LB 膜は、表面圧 20 mN/m で水平引き上げ法により、重水素化ステアリン酸 Langmuir 膜一層をシリコン基板上に累積することで調製した。

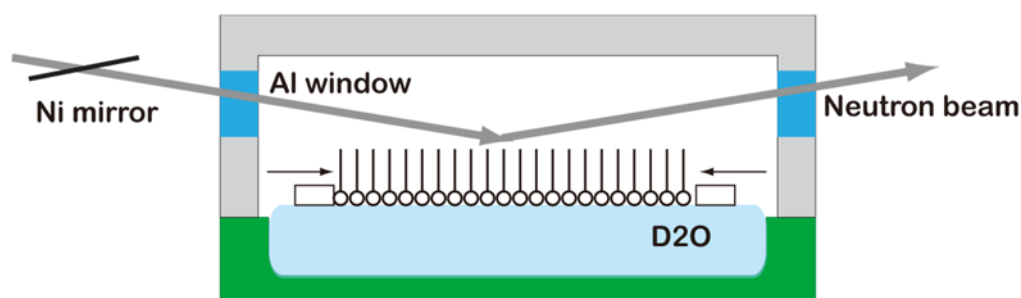


Figure 6-12. Schematic image of LB trough for neutron reflectivity.

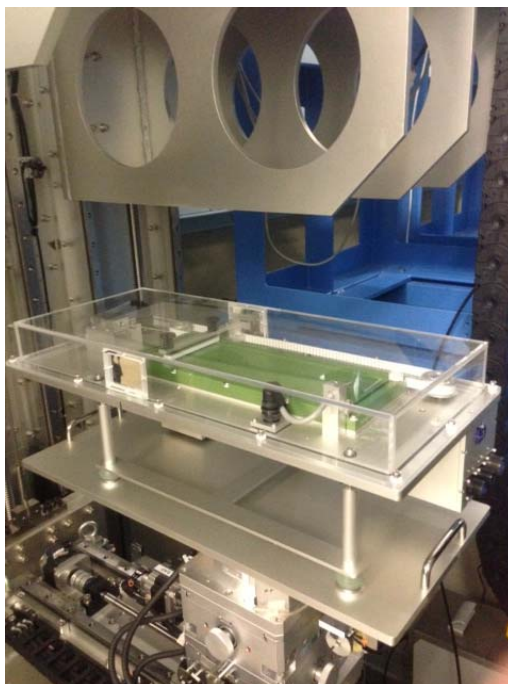


Figure 6-13. LB trough setup for neutron reflectivity at SOFIA.

6.2.5. X線反射率測定による薄膜の構造解析

X線反射率（XR）測定は、Rigaku R-AXIS-IVを用いて行った。X線源はCu-K α で、50 kV、250 mAの定格出力で測定を行った。データ解析およびモデル計算は、RigakuのGlobalFitを用いて行った。

6.2.6. 層状ペロブスカイト薄膜の水平力顕微鏡測定

層状ペロブスカイト薄膜表面の分子運動性をLFM測定に基づき評価した。測定は、SPI4000(SII Nano Technology Inc.)を用い、速度0.5 K \cdot min $^{-1}$ で昇温し各温度にて5 min保持した後、温度を保持したまま走査速度1.0 μ m \cdot s $^{-1}$ 、静的荷重5 nNの条件で水平力測定を行った。カンチレバーはSi $_3$ N $_4$ 製、ノンコート、トライアングル型、バネ定数0.10 N \cdot m $^{-1}$ のものを使用した。探針の走査方向はカンチレバーの長軸方向に対して90 $^\circ$ とした。

6.3. 結果および考察

6.3.1. DAB 単分子膜の π -A 曲線と反射スペクトル

Figure 6-14 は、水面上 DAB 単分子膜の π -A 曲線と各表面圧での反射スペクトルである。表面圧は、圧縮に伴い分子占有面積 $0.34 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ 付近から増大し始めた。さらに、プラトー領域が、分子占有面積 $0.25\text{-}0.26 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ よりも低面積側に観測された。このプラトー領域の出現に伴い、反射スペクトルには、 390 nm 付近に励起子吸収ピークが観測され、圧縮によって次第に大きくなった。励起子吸収ピークは、量子井戸構造、つまり Pb-Br^4 の二次元半導体層が水面上にて形成されたことを意味する。このプラトー領域および励起子吸収ピークは、純水上 DAB 単分子膜には観測されなかった。プラトー領域では、膜の状態が変化していることが示唆され、プラトー領域での圧縮によって励起子吸収ピークが増大したことから、圧縮によって加えられたエネルギーによって層状ペロブスカイト構造形成が進行したと予想できる。したがって DAB 単分子膜の水面上圧縮過程によって層状ペロブスカイト構造が形成されることが明らかになった。

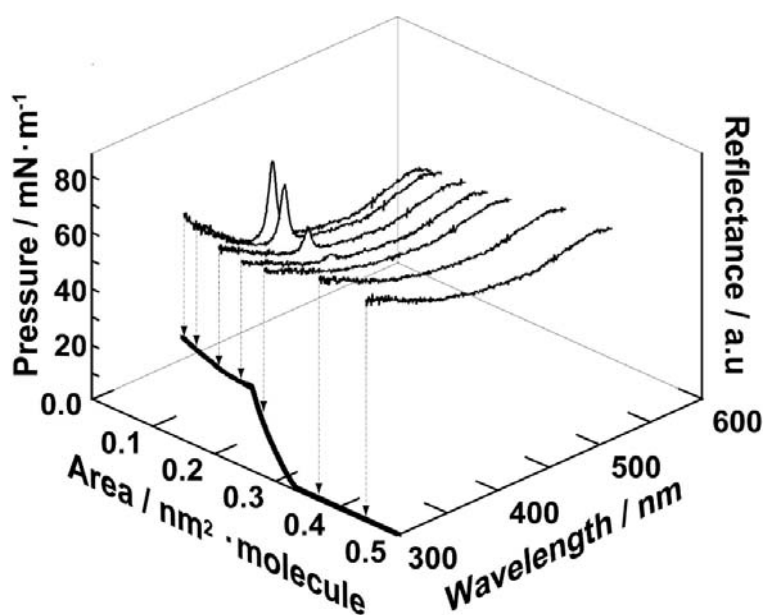


Figure 6-14. A π -A isotherm of DAB monolayer and the reflection spectra at different surface areas.

6.3.2. 原子間力顕微鏡による DAB LB 膜の表面形態観察

Figure 6-15 は、それぞれ 0.31 、 0.26 、 0.25 、 $0.20 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ でマイカ基板上に水平引き上げ法によって累積した LB 膜の AFM 像である。明るい部分および暗い部分は、それぞれ高さが高い領域、低い領域に対応する。Figure 6-15 (d)には、画像中に示す白線上の高さ情報も示す。分子占有面積 $0.31 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ (Figure 6-15 (a)) は、直径約 $0.5 \mu\text{m}$ 、深さ約 1 nm の孔が見られた以外は、均一な表面形態だった。この孔は、おそらく水面上展開直後に出来た DAB の空隙で、圧縮しても残ったものであると考えられる。さらに $0.26 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ まで圧縮すると、空隙は消失して膜全体が均一となり、薄膜の均一化が圧縮によって進行したことが分かった (Figure 6-15 (b))。

一方、Figure 6-15 (c)-(d)には、表面にまばらに高い領域が観察された。最も高い領域と低い領域の高低差は、 4.2 nm だった。これは、多層 LB 膜の X 線回折測定によって得られた層間隔に近い値であった。Figure 6-15 (d)で見られた高い領域は、Figure 7-15 (c)で見られるものよりも広範囲に存在することが分かる。これらの結果から、プラトー領域での圧縮によって層状ペロブスカイト構造が形成し、有機無機層状ペロブスカイト構造形成に伴う励起子吸収ピークが観測されたことが分かった。

水面上圧縮過程における単分子膜の崩壊は、圧縮に対して垂直方向に起こる。Ries らは、水面上単分子膜の崩壊のメカニズムに関して、膜の弱体化、畳み込み、折り重なり、そして崩壊という段階で進行すると報告している¹⁵。水面上 DAB 単分子膜の圧縮によって均一な表面形態となり、プラトー領域でさらに圧縮するとまばらに高い領域が見られ、その高さは二つの DAB 層と無機層の膜厚の合計に相当するといえる。したがって、膜の崩壊メカニズム過程とかなり類似して、 PbBr_2 水相上脂肪族アンモニウムの圧縮に伴う膜の折りたたみにより、二次元無機層が二つの脂肪族アンモニウム層で挟まれた層状ペロブスカイト構造が形成されたことが示唆される。

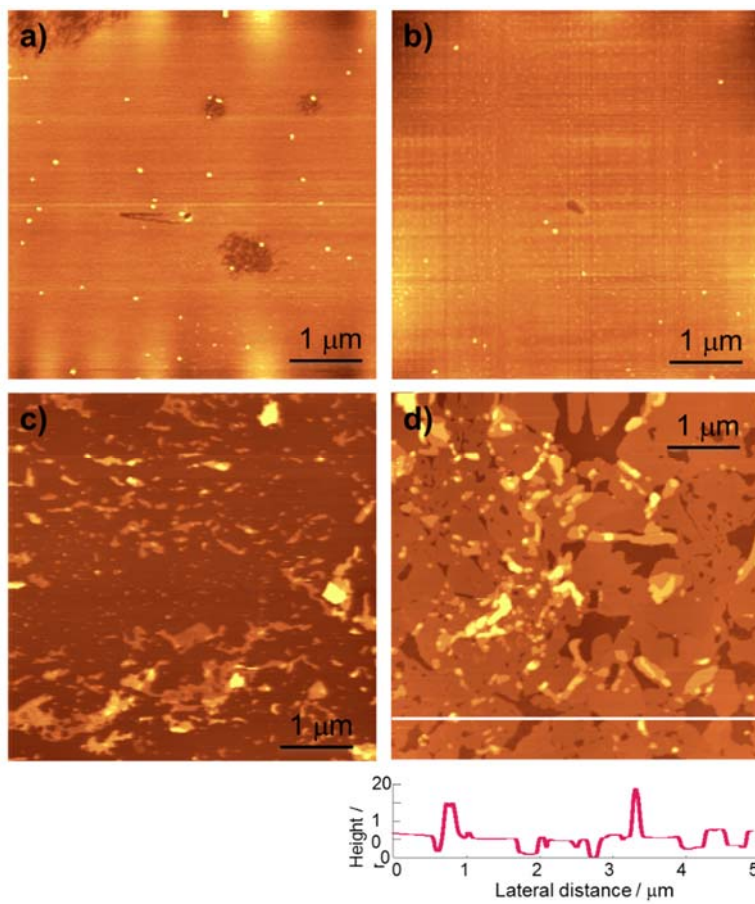


Figure 6-15. AFM image of DAB monolayers at (a) 0.31, (b) 0.26, (c) 0.25 and (d) 0.20 $\text{nm}^2/\text{molecule}$.

6.3.3. 中性子反射率測定によるステアリン酸 Langmuir 膜および水平引き上げ法によって調製したステアリン酸 LB 膜の構造評価

Figure 6-16 に、ステアリン酸 Langmuir 膜および水平引き上げ法によって調製したステアリン酸 LB 膜の NR 曲線を示す。実線は、水面またはシリコン基板に対して垂直方向の散乱長密度分布を仮定したモデルを計算し、実験値に対してベストフィットさせたものである。実験値に対してフィッティング曲線が良い一致を示したことから、仮定した散乱長密度分布は実際の構造をよく表現しているといえる。見積もられたステアリン酸 Langmuir 膜およびステアリン酸 LB 膜の膜厚は、それぞれ 2.17 nm、2.20 nm であり、水平引き上げ法によって、ステアリン酸 Langmuir 膜をシリコン基板上に累積しても膜構造が変化しないことが示唆される。

以上の結果は、Figure 6-15 で示した層状ペロブスカイト構造が累積時に膜の崩壊によって形成されたものではなく、水面上圧縮過程による層状ペロブスカイト構造形成を支持する結果である。

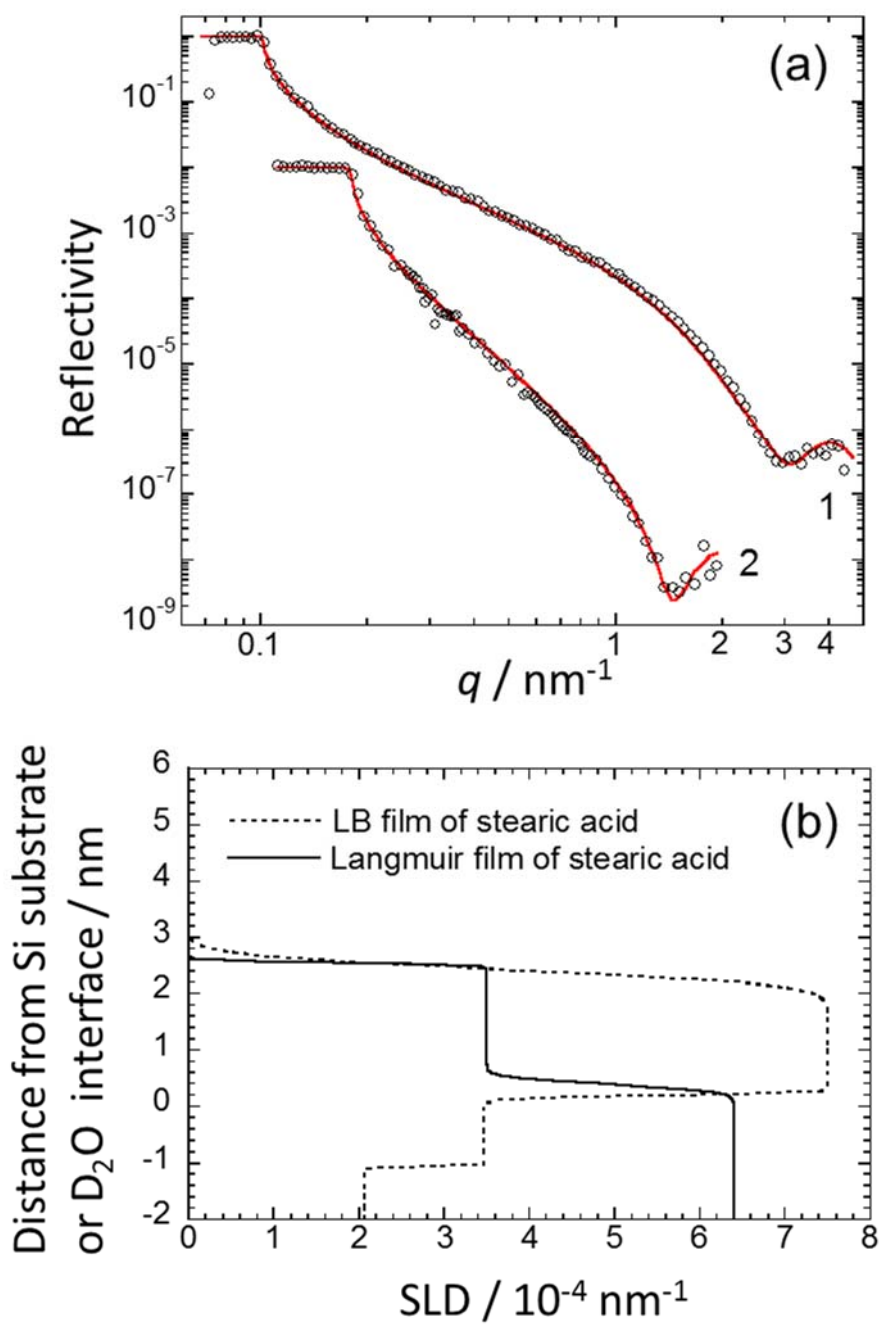


Figure 6-16. (a) Neutron reflectivity curves (open circles) stearic acid LB film and Langmuir film, and the corresponding fit (red line) calculated on the basis of (b) the scattering length density profiles along with distance from the silicon surface or D_2O surface.

6.3.4. X線反射率法による DAB LB 膜の構造解析

Figure 6-17 (a)は、層状ペロブスカイト構造が形成されていると予想される分子占有面積 $0.20 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ で累積した DAB 単分子膜の XR 曲線である。実線は、基板に対して垂直方向の電子密度プロファイルを仮定したモデルを計算し、実験値に対してベストフィットさせたものである。ベストフィットさせるためには、二つの界面層を過程する必要があったため、ペロブスカイト構造を二つの界面層 (Br および NH_3^-) および中心層 (Pb^{2+} および Br^-) に分けて計算を行った。Figure 6-17 (b)は、モデル電子密度プロファイルから作成したシリコン基板上 DAB 単分子膜の模式図である。実験値に対してフィッティング曲線が良い一致を示したことから、この模式図は層状ペロブスカイト構造を形成している DAB 単分子膜の構造をよく表現していると言える。各層の膜厚は基板側から、 3.24 nm 、 0.22 nm 、 0.26 nm 、 0.23 nm 、 1.63 nm と見積もられ、それぞれ、二つの DAB 層、界面層 (Br^- および NH_3^-)、 PBr_4 、界面層 (Br^- および NH_3^-)、DAB 層に対応する。DAB 単分子膜の膜厚を $3.24/2 \text{ nm}$ と仮定すれば、二次元無機層と二つの有機層からなると予想される層状ペロブスカイトの膜厚は、 $3.96 (1.63+0.23+0.26+0.22+3.24/2) \text{ nm}$ となり、この結果は、AFM 観察から得られた 4.2 nm とほぼ一致した。

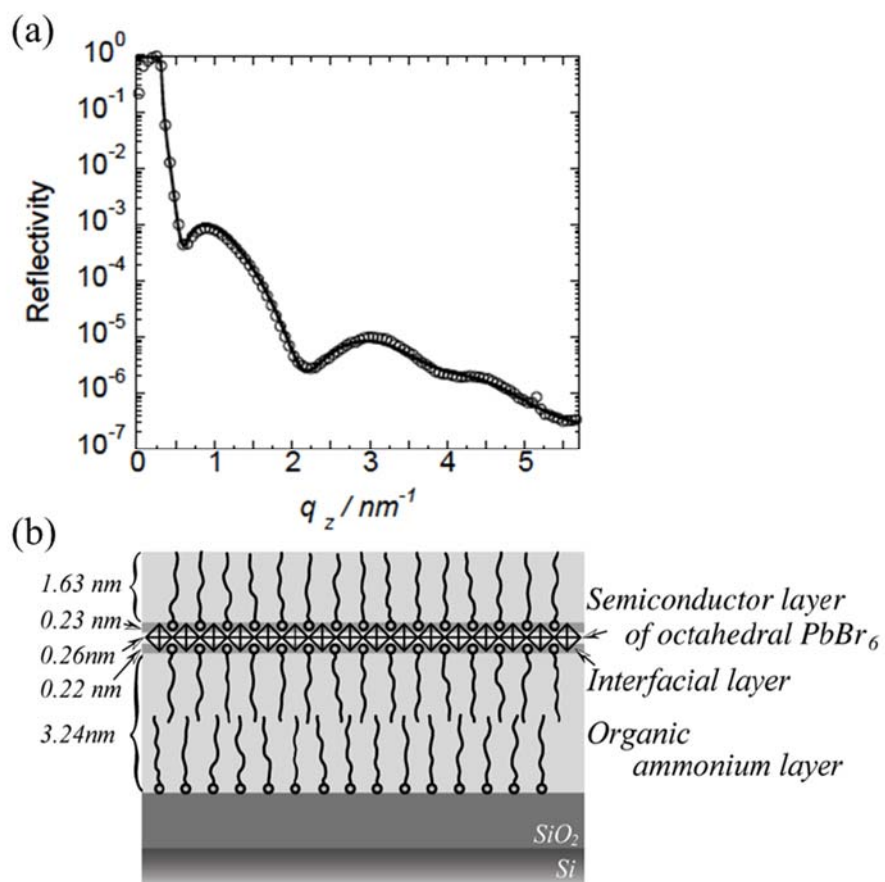


Figure 6-17. XR profiles of DAB monolayer transferred at $0.20 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ and the model to fit experimental reflectivity.

6.3.5. LFM によるペロブスカイト薄膜表面の分子運動性評価

Kojio らは、有機シラン LB 膜の分子凝集状態および結晶状態を水平力の温度依存性から評価できることを報告した¹⁶。層状ペロブスカイト薄膜の表面分子運動性を明らかにするために、水平力の温度依存性を評価した。Figure 6-18 は、層状ペロブスカイト薄膜の水平力の温度依存性である。水平力は、170 K 付近から 240 K 付近にかけて次第に減少した。これらの温度域において分子凝集状態が変化していると考えられる。Figure 6-17 に示すように PbBr_x が配位しているため DAB 単体の細密パッキングに比べ離れている。したがって、DAB のアルキル鎖のコンフォメーションは、ゴーシュ優位となっていると予想できる。つまり、昇温によって一部のアルキル鎖がゴーシュからトランスへと転移する過程で、分子鎖熱運動性が活性化され水平力が低下したと考えられる。また、240 K 付近から 340 K 付近において、DAB のアルキル鎖のコンフォメーションは、ゴーシュからトランスへの転移は平衡となっているため、水平力の変化が観測されなかったと予想できる。

Figure 6-19 は、AFM によって観察した層状ペロブスカイト薄膜表面の形状像の温度依存性である。装置の熱ドリフトや昇温に伴って、若干観察中心がずれているが、Figure 6-18 中に示す a~d の位置での AFM 像には明確な差異がないことが分かる。さらなる高温領域である 338 K で測定した Figure 6-19 (e) と 349 K で測定した Figure 6-19 (f) の間には明確な形状像の違いが見られた。Figure 6-20 は、層状ペロブスカイトの面積比の温度依存性である。DAB の融点近くで劇的に面積減少していることが分かる。これは、分子鎖熱運動性が過剰に活性化され、シリコン基板に対する層状ペロブスカイト LB 膜の拡散係数が著しく低くなり、層状ペロブスカイト薄膜の脱濡れが生じたと示唆される。

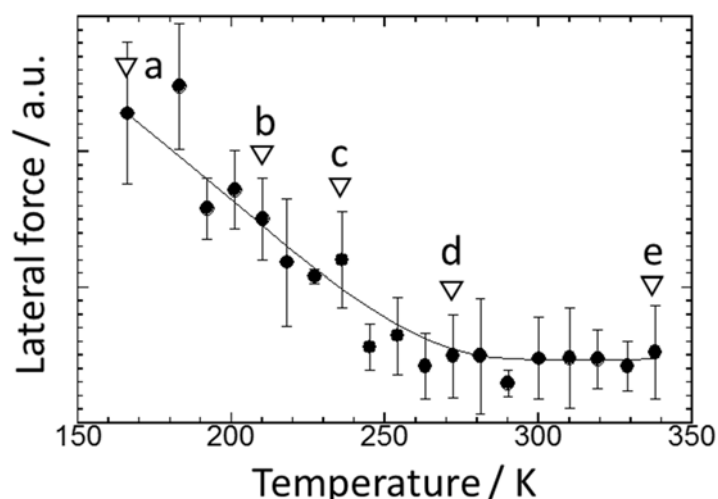


Figure 6-18. Temperature dependence of the lateral force of the layered perovskite film measured at a scanning rate of $10 \mu\text{m sec}^{-1}$.

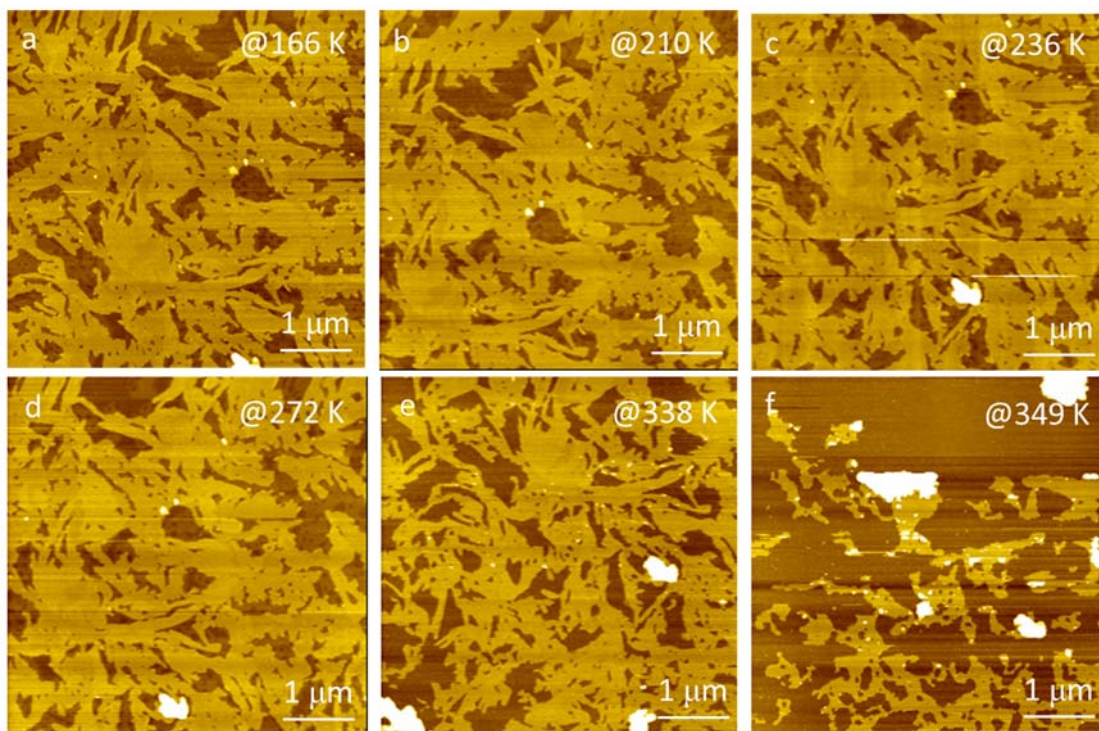


Figure 6-19. AFM image of layered perovskite film at (a) 166 K, (b) 210 K, (c) 236 K, (d) 272 K, (e) 338 K and (f) 349 K.

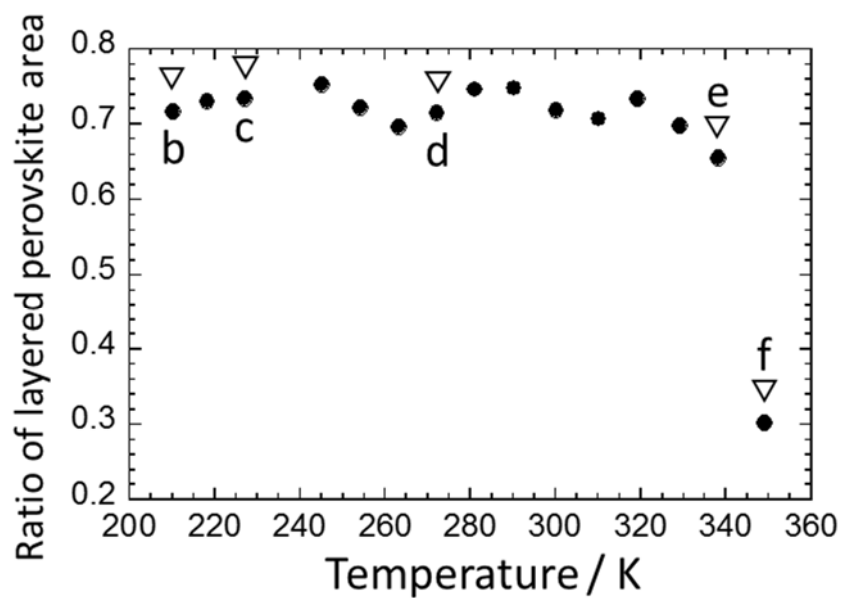


Figure 6-20. The ratio of layered perovskite area which is calculated from AFM image showed in Figure 6-19.

6.4. 結言

水面上圧縮過程における単分子膜の崩壊は、圧縮に対して垂直方向に起こる。Riesらは、水面上単分子膜の崩壊のメカニズムに関して、膜の弱体化、畳み込み、折り重なり、そして崩壊という段階で進行すると報告している。Figure 6-3~5 で示した結果は、水面上 DAB 単分子膜の圧縮によって均一な表面形態となり、プラトー領域でさらに圧縮するとまばらに高い領域が見られ、その高さは二つの DAB 層と無機層の膜厚の合計に相当することが分かった。したがって、膜の崩壊メカニズム過程とかなり類似して、 PbBr_2 水相上脂肪族アンモニウム層の圧縮に伴う膜の折りたたみにより、二次元無機層が二つの脂肪族アンモニウム層で挟まれた層状ペロブスカイト構造が Figure 7-21 のような過程で形成されたことが明らかになった¹⁷。

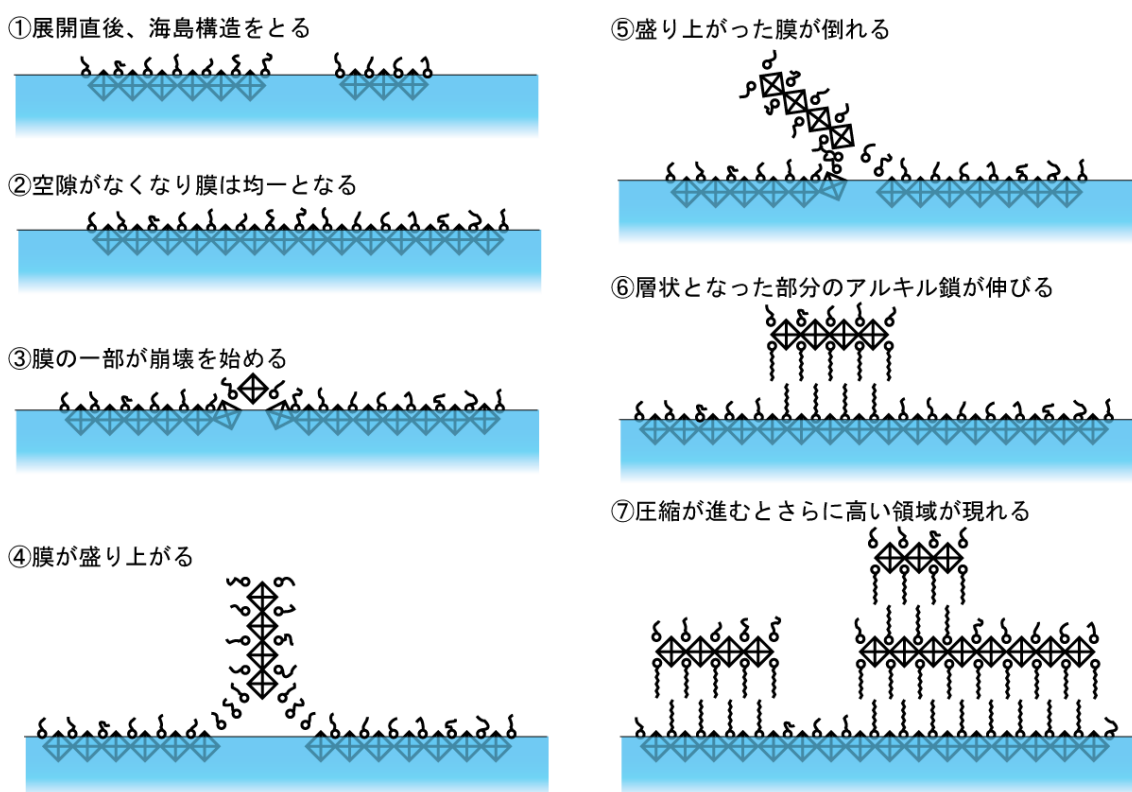


Figure 6-21. A layered perovskite structure formation process on water surface.

層状ペロブスカイト薄膜の表面分子運動性を LFM 測定によって評価すると、170 K 付近から 240 K 付近にかけて分子凝集状態の変化もしくは分子運動性の活性化に由来する水平力の減少がみられた。さらに、338 K よりも高温での熱処理によって、層状ペロブスカイト薄膜の脱濡れが起こることが明らかになった。

本章から得られた知見から、材料設計の指針を考える。LB 法による層状ペロブスカイト薄膜調製は、非常に簡便に広面積に調製することができる。水面上 DAB の圧縮過

程における DAB 単分子膜の崩壊によって、Figure 6-17 のような層状ペロブスカイト構造が形成されることが明らかになった。今後、さらに均一な層状ペロブスカイト LB 膜を調製するためには、DAB 単分子膜の崩壊を制御する必要があるといえる。そのためには、(1) 崩壊点となるような分子を導入、(2) DAB 単分子膜圧縮過程では崩壊させず LB 膜調製時に崩壊させる、等が考えられる。さらに、層状ペロブスカイト LB 膜の分子鎖熱運動性評価から室温付近（例えば 0~40 °C）において安定な光学物性を示すと思われる。また、70 °C になると脱濡れによって層状ペロブスカイト LB 膜が不安定となることも分かった。デバイスとして応用すれば、高温条件下での使用は避けられない。この脱濡れ現象は、DAB の融点以上の条件で観測されたため、絶縁体層（有機層）に高融点の両親媒性分子、例えばポリマー等を応用することで解決できると考えられる。

6.5. 参考文献

1. Era, M.; Hattori, T.; Taira, T.; Tsutsui, T., Self-organized growth of PbI-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition. *Chemistry of materials* **1997**, *9*(1), 8-10.
2. Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., Organic - inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. *Applied physics letters* **1994**, *65*(6), 676-678.
3. Hattori, T.; Taira, T.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S., Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound. *Chemical physics letters* **1996**, *254*(1), 103-108.
4. Era, M.; Oka, S., PbBr-based layered perovskite film using the Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **2000**, *376*(1), 232-235.
5. Era, M.; Maeda, K.; Tsutsui, T., Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure. *Chemical physics letters* **1998**, *296*(3), 417-420.
6. Era, M.; Maeda, K.; Tsutsui, T., Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide-based layer perovskite. *Thin solid films* **1998**, *331*(1), 285-290.
7. Era, M.; Kobayashi, T.; Noto, M., PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having hole-transporting carbazole chromophore in organic layer. *Current Applied Physics* **2005**, *5*(1), 67-70.
8. Era, M.; Miyake, K.; Yoshida, Y.; Yase, K., Orientation of azobenzene chromophore incorporated into metal halide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure. *Thin solid films* **2001**, *393*(1), 24-27.
9. Era, M.; Yoneda, S.; Sano, T.; Noto, M., Preparation of amphiphilic poly (thiophene)s and their application for the construction of organic-inorganic superlattices. *Thin solid films* **2003**, *438*, 322-325.
10. Era, M.; Shimizu, A., Incorporation of bulky chromophore into PbBr-based layered perovskite organic/inorganic superlattice by mixing of chromophore-linked ammonium and alkyl ammonium molecules. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, *371*(1), 199-202.
11. Ema, K.; Inomata, M.; Kato, Y.; Kunugita, H.; Era, M., Nearly perfect triplet-triplet energy transfer from Wannier excitons to naphthalene in organic-inorganic hybrid quantum-well materials. *Physical review letters* **2008**, *100*(25), 257401.

12. Era, M.; Higashiuchi, T.; Yaso, K.; Kuramori, M.; Oishi, Y., Formation of lead bromide-based layered perovskite monolayer having organic–inorganic quantum-well structure at air–water interface. *Thin solid films* **2006**, *499*(1), 49-53.
13. 日本化学会編, 新実験化学講座 18 界面とコロイド. **1977**.
14. Oishi, Y.; Kuri, T.; Takashima, Y.; Kajiyama, T., How to transfer monolayer maintaining its crystallographic structure on the water surface by the horizontal drawing-up method. *Chemistry Letters* **1994**, *23*(8), 1445-1446.
15. Ries, H. E., Stable ridges in a collapsing monolayer. *Nature* **1979**, *281* (5729), 287-289.
16. Kojio, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T., Molecular aggregation state and molecular motion of organosilane monolayers prepared at the air/water interface. *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9314-9320.
17. Arita, H.; Hiramatsu, K.; Narita, T.; Takahara, A.; Era, M.; Oishi, Y., Formation of layered perovskite structure by folding monolayer during compression. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2012**, *12*(10), 8094-8097.

第7章

総括

7.1. 総括

以下に各章で得られた結論を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的、本論文の構成について述べた。

第2章では、重水素化ポリスチレン／ポリスチレンブラシ界面の分子鎖混合挙動に及ぼすグラフト密度および分子量分布の影響について検討した (Figure 8-1)。重水素化ポリスチレンとポリスチレンブラシ薄膜の界面における分子鎖混合挙動は、ポリマーブラシの分子量分布が小さいほど理論に従った。しかしながら、分子量分布が広いポリマーブラシの場合、理論的に Dry ブラシの関係にあっても、界面において分子鎖混合が確認され、界面分子鎖混合においてポリマーブラシの分子量分布は無視できないことを示している。分子量分布の大きい PS ブラシ薄膜の表面 (界面) 層に存在する“長いブラシ鎖”の分子鎖凝集構造は、マッシュルーム構造に近いと予想され、フリーポリマーマトリックスとの界面に存在するブラシ鎖は、あたかも“Wet ブラシ”として振舞っていると予想される。さらに、フリーポリマー／多分散ポリマーブラシ界面における分子鎖混合は、Wet ブラシの関係にあるフリーポリマーとポリマーブラシの界面分子鎖混合に比べて、グラフト密度が大きいため絡み合う分子鎖の数が多く、高強度の界面構造を形成することが可能であると考えられる。これらより、分子量分布の広いポリマーブラシは、基板とポリマーマトリックスの間の高強度接着に応用が可能である期待される。さらに、PS ブラシ薄膜上 PS 薄膜は、PS/PS ブラシ界面での分子鎖混合によって脱濡れが生じにくいことが明らかになった。

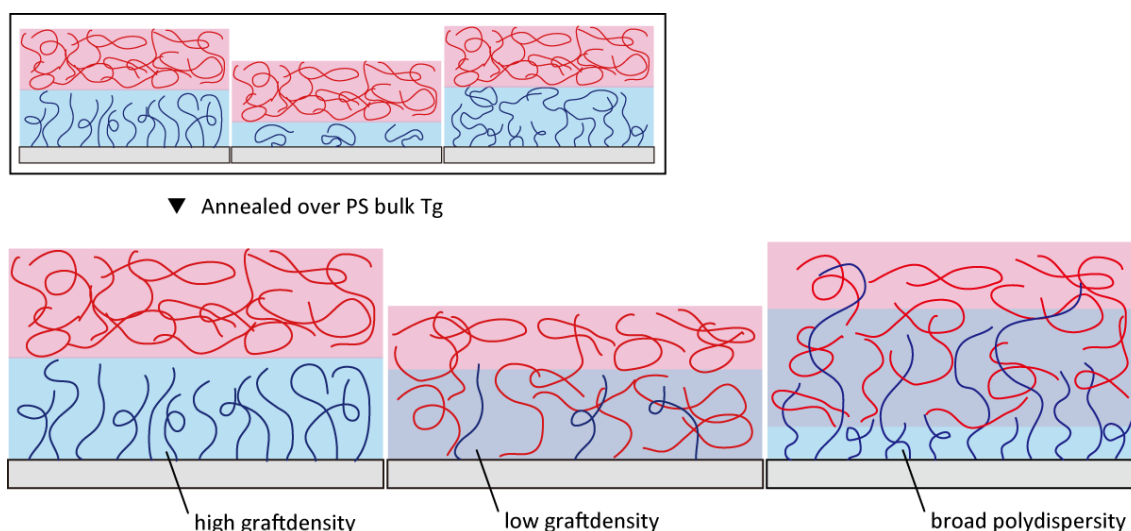


Figure 8-1. A diagram of chapter 2 in this study.

第3章では、精密構造制御したポリマーブラシ調製と重水素化ポリスチレン／多分散ポリスチレンブラシ界面の分子鎖熱運動性および界面構造について検討した (Figure 8-2)。安定な Langmuir 膜を形成することができる ATRP 表面開始剤を合成し、シリコン

基板上に固定化した。表面開始 ATRP 法によって得られた PS ブラシ薄膜の膜厚は 150 nm 以上を達成し、高膜厚の PS ブラシ調製を達成した。さらに、膜表面はマクロのスケールで非常に均一であった。本章で報告した手法は、非常に簡便である点で価値があると思われる。また、dPS/多分散 hPS ブラシ界面における分子鎖混合によって、hPS ブラシ鎖がより dPS 層へ入り込んだ非対称な界面構造を形成することが分かった。さらに、分子鎖混合によって界面位置が hPS ブラシ側に移動していることがわかったことから、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞うことが示唆された。

ポリマーブラシの運動性に限定して議論を行うため、ブラシ鎖がフリーポリマー層へ入り込んだ量を直接評価ことにし、hPS ブラシ鎖の dPS 層への入り込み量 $P_{\text{hPS brush}}$ を提案した。熱処理温度の違いによる入り込み速度の違いは確認できなかったが、高温で熱処理を行うほど、入り込み量が大きくなっていることが分かった。各温度の入り込み量は、式 (3-2) のような WLF 式で整理できることが分かった。さらに、hPS ブラシ鎖の入り込み量は、時間の 1/8 乗に比例していることが分かり、熱処理温度 383 K~393 K の条件で起こる dPS/多分散 hPS ブラシ界面における分子鎖混合は、レプテーション時間よりもかなり遅いラウス時間からラウス緩和時間の間で起こると予想した。さらに dPS/hPS ブラシ界面における hPS ブラシ鎖の活性化エネルギーを求めると、388~535 KJ であり、PS バルクの α 緩和の活性化エネルギーと同等であることが分かった。

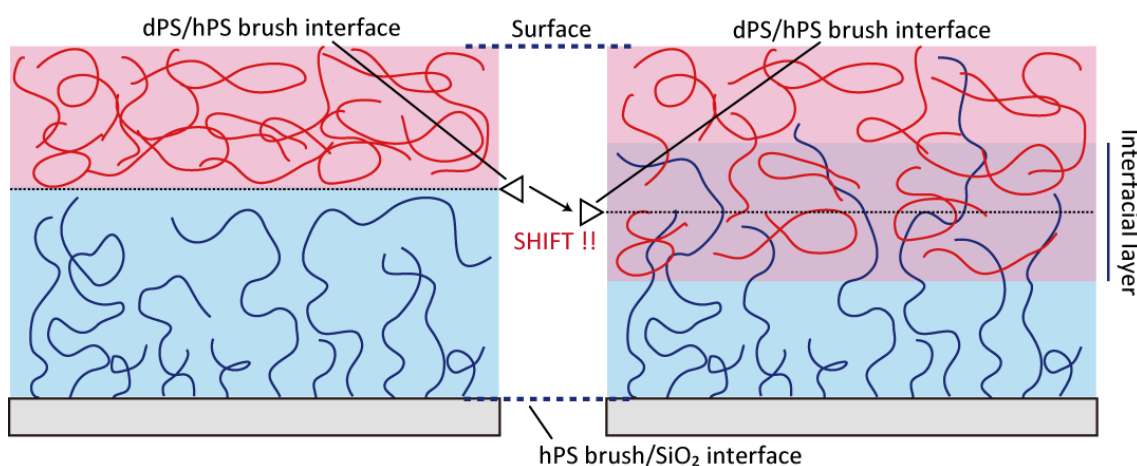


Figure 8-2. A diagram of chapter 3 in this study.

第4章では、水平力顕微鏡測定によるポリスチレンブラシ薄膜表面の分子鎖熱運動性について検討した。PS ブラシ薄膜および PS スピンキャスト薄膜表面における真空中での水平力の温度依存性を評価し、 T_g^s を算出すると、両者ともに 320 K に存在することが明らかとなった。 T_g^s に明確な差異は見られなかったが、ブラシ薄膜のピークトップが高温側にシフトしており、薄膜表面においても分子鎖熱運動性が異なることが示唆さ

れる。

また、PS ブラシ薄膜表面の ΔH を見積もると、PS ブラシ鎖の α 緩和の ΔH は、 271 ± 49 KJ mol^{-1} と見積もられ、バルク PS の ΔH である $360 \sim 880$ KJ mol^{-1} よりも十分に小さいことがわかった。PS スピンキャスト薄膜表面の ΔH と比較すると 284 ± 66 KJ mol^{-1} であり、PS ブラシ薄膜と PS スピンキャスト薄膜の表面分子鎖熱運動性に明確な差異がないことが分かった。また、PS ブラシ薄膜表面には β 緩和由来のショルダー型ピークが観測され、 ΔH は 141 ± 13 KJ mol^{-1} と見積もられた。PS スピンキャスト薄膜表面には β 緩和は見られなかった。これは、表面における末端基の濃縮によって説明できると仮定して、PS ブラシ鎖に比べると開始基末端の表面濃縮の進行があまり進まなかったと予想した。ポリマーブラシの水平力の走査速度依存性およびポリマーブラシ表面の活性化エネルギーの議論は、本研究が初めてである。

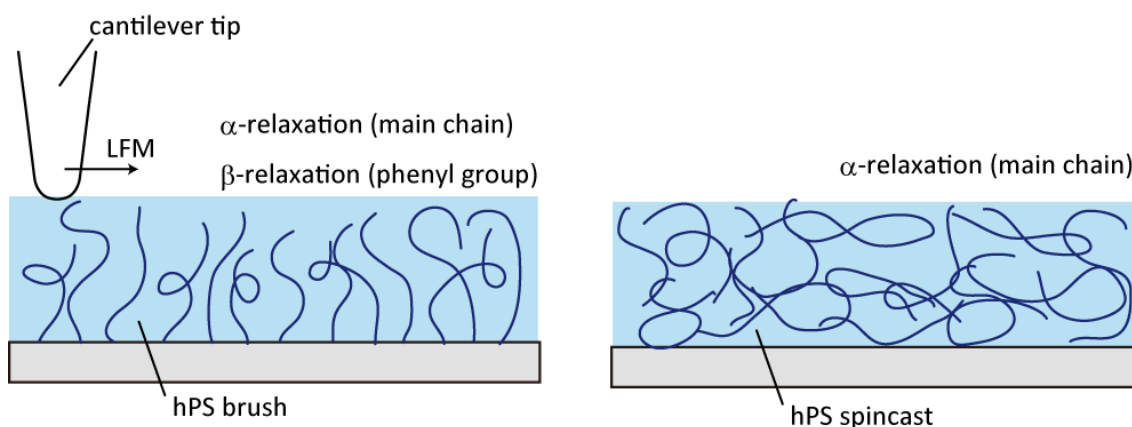


Figure 8-3. A diagram of chapter 5 in this study.

第5章では、Wet ブラシの関係にある重水素化ポリスチレン/ポリスチレンブラシ界面におけるブラシ鎖の分子鎖熱運動性について検討した。dPS/hPS ブラシ界面における hPS ブラシ鎖の分子鎖熱運動性評価法として、Wet ブラシの関係にある二層膜の界面厚の温度依存性評価を提案した。dPS マトリックス界面における hPS ブラシ鎖もしくは hPS 鎖が動き出す温度として、界面ガラス転移温度 “ T_g^i ” を定義し、hPS ブラシ鎖の方が hPS 鎖よりも 2 K 高温側に T_g^i が存在した。これは、長い hPS ブラシ鎖が界面に存在しており、表面（界面）に存在する長いブラシ鎖は、実際の分子量よりも小さいポリマーとして振舞うため、hPS ブラシ鎖の T_g^i がより低温に現れたと考察した。すなわち、dPS マトリックス界面において、hPS 鎖よりも hPS ブラシ鎖の方が、高い分子鎖熱運動性を有していると結論した。

dPS/hPS ブラシ二層膜を hPS バルク T_g 以下の 353 K および 363 K で熱処理した際の界面厚の時間発展は、353 K で熱処理すると時間の 1/2 乗に比例、363 K で熱処理すると界面厚は時間の 1/4 乗に比例して発展した。本章によって得られた知見から、ポリ

マトリックス界面におけるポリマーブラシの分子鎖熱運動性を、ラウス模型、レプテーション模型に加え、*minor chain* の理論で説明した。

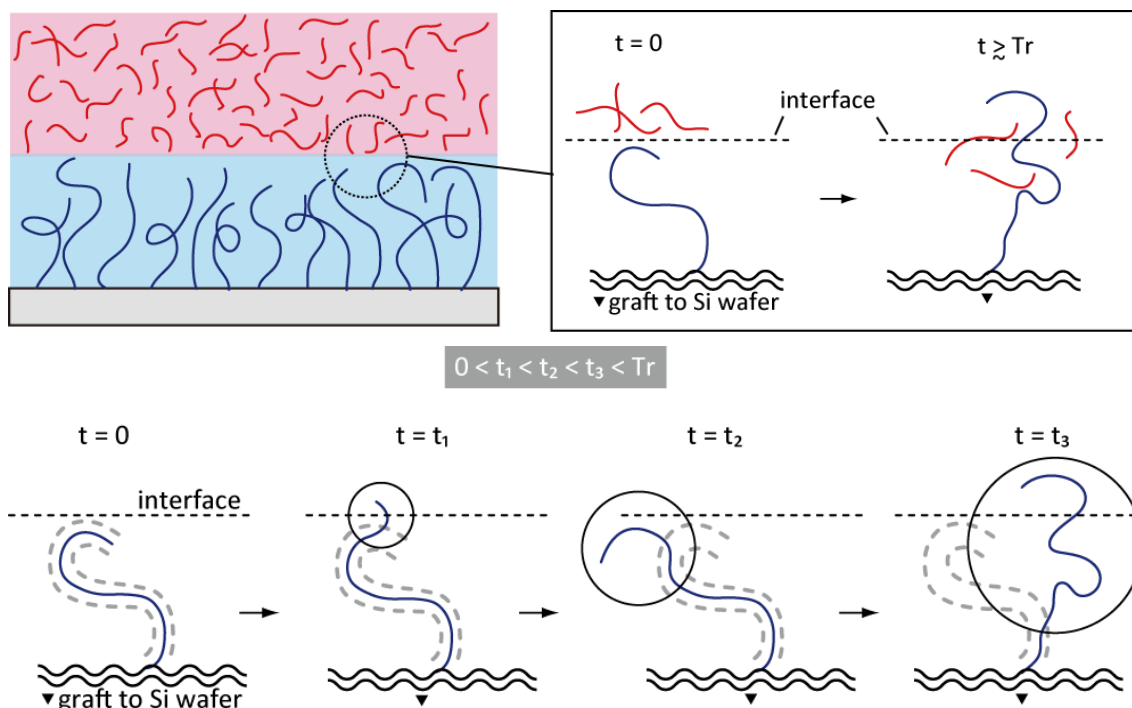


Figure 8-4. A diagram of chapter 6 in this study.

第4、5章で得られたポリマーブラシのダイナミクスに関する知見は、ポリマーブラシ鎖ダイナミクスにおける時空間の階層性に関して Figure 8-6 に示す領域に貢献すると確信している。黄色で示す領域は表面に存在するポリマーブラシ鎖のダイナミクス、赤色で示す領域はポリマーマトリックス界面に存在するポリマーブラシ鎖のダイナミクスである。

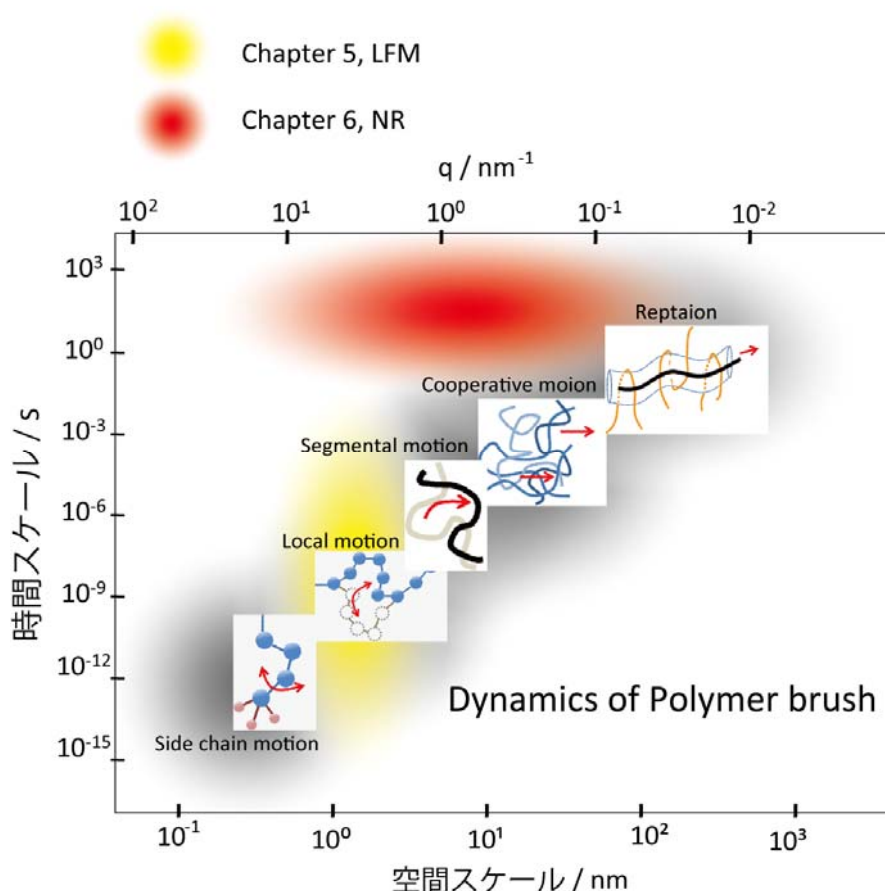


Figure 8-5. A diagram of chapter 4 and 5 in this study.

第6章では、水面上圧縮過程における有機無機ペロブスカイト薄膜の形成過程、その界面構造および分子運動性について検討した (Figure 8-6)。水面上圧縮過程における単分子膜の崩壊は、圧縮に対して垂直方向に起こる。Ries らは、水面上単分子膜の崩壊のメカニズムに関して、膜の弱体化、畳み込み、折り重なり、そして崩壊という段階で進行すると報告している。Figure 6-3~5 で示した結果は、水面上 DAB 単分子膜の圧縮によって均一な表面形態となり、プラトー領域でさらに圧縮するとまばらに高い領域が見られ、その高さは二つの DAB 層と無機層の膜厚の合計に相当することが分かった。したがって、膜の崩壊メカニズム過程とかなり類似して、 PbBr_2 水相上脂肪族アンモニウムの圧縮に伴う膜の折りたたみにより、二次元無機層が二つの脂肪族アンモニウム層で挟まれた層状ペロブスカイト構造が形成されたことが明らかになった。層状ペロブスカイト薄膜の表面分子運動性を LFM 測定によって評価すると、170 K 付近から 240 K 付近にかけて分子凝集状態の変化もしくは分子運動性の活性化に由来する水平力の減少がみられた。さらに、338 K よりも高温での熱処理によって、層状ペロブスカイト薄膜の脱濡れが起こることが明らかになった。

本章から得られた知見から、材料設計の指針を考える。LB法による層状ペロブスカイト薄膜調製は、非常に簡便に広面積に調製することができる。水面上DABの圧縮過程におけるDAB単分子膜の崩壊によって、Figure 6-17のような層状ペロブスカイト構造が形成されることが明らかになった。今後、さらに均一な層状ペロブスカイトLB膜を調製するためには、DAB単分子膜の崩壊を制御する必要があるといえる。そのためには、(1)崩壊点となるような分子を導入、(2)DAB単分子膜圧縮過程では崩壊させずLB膜調製時に崩壊させる、等が考えられる。さらに、層状ペロブスカイトLB膜の分子鎖熱運動性評価から室温付近(例えば0~40℃)において安定な光学物性を示すと思われる。また、70℃になると脱濡れによって層状ペロブスカイトLB膜が不安定となることも分かった。デバイスとして応用すれば、高温条件下での使用は避けられない。この脱濡れ現象は、DABの融点以上の条件で観測されたため、絶縁体層(有機層)に高融点の両親媒性分子、例えばポリマー等を応用することで解決できると考えられる。

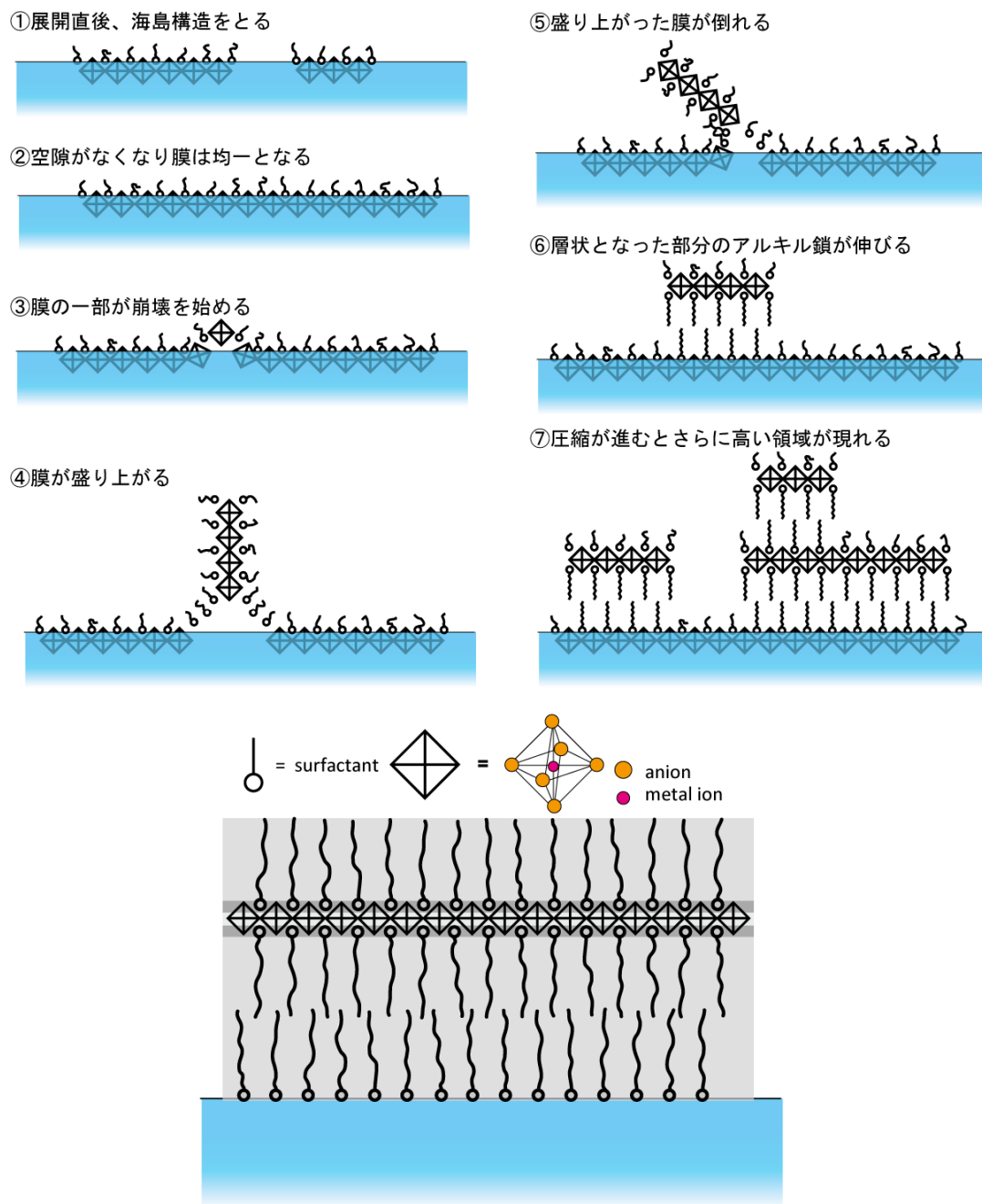


Figure 8-6. A diagram of chapter 7 in this study.

第7章では、本論文を総括した。