

## 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

氏 名 : 有田 寛

論文題名 : 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

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

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) 膜などの高分子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。

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。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が小さいほど既に報告されている理論に従うが、分子量分布が広いポリマーブラシの場合、理論的に分子鎖混合が起こらないと予想される場合でも、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た。

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。LB 法によって原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開始剤をシリコン基板に固定化することで、マクロのスケールで膜厚斑の無い高膜厚ポリマーブラシの調製法を確立した。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を明らかにした。さらに、hPS ブラシ鎖の入り込み量は、時間の 1/8 乗に比例して発展することが分かり、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ことを明らかにした。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は、PS バルクの  $\alpha$  緩和と同等であることが分かった。

第4章では、水平力顕微鏡 (LFM) 測定による PS 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いて同様の表面ガラス転移温度  $T_g^s$  が観測されたが、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明らかになった。また、PS ブラシ鎖の  $\alpha$  緩和の  $\Delta H$  を見積もると、バルク PS の  $\Delta H$  よりも十分に小さく、PS スピンキャスト薄膜と比較すると、ほぼ同等であることが明らかになった。また、PS ブラシ薄膜表面には  $\beta$  緩和由来のショルダー型ピークが観測され、PS スピンキャスト薄膜表面には  $\beta$  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。

第5章では、重水素化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を提案し、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“ $T_g^i$ ”を定義した。hPS ブラシ鎖の方が hPS 鎖よりも 2 K 高温側に  $T_g^i$  が存在することを明らかにし、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  $T_g$  以下の各温度で熱処理した際の界面厚の時間発展を、ラウス模型、レプテーション模型、さらに *minor chain* の考え方で説明できることを示した。

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は、段階で進行することが示唆された。層状ペロブスカイト薄膜の熱安定性を LFM 測定によって評価し、デバイスとして応用するための知見を得た。

第7章では、本論文を総括した。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。