

分子量の異なるポリスチレン混合吸着層の評価
およびその上の同種高分子薄膜との界面構造

令和5年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科

分子素材工学専攻

尾崎 元幸

目次

第一章 緒言.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 本研究の目的.....	3
第二章 実験.....	5
2-1 試料・試薬.....	5
2-2 実験操作.....	8
2-3 測定装置.....	11
第三章 結果.....	16
3-1 ブレンド膜のキャラクタリゼーション.....	16
3-2 吸着層のキャラクタリゼーション.....	26
3-3 ブレンド膜および吸着層における重水素化成分の体積分率.....	37
3-4 積層試料の熱的安定性評価.....	40
3-5 中性子反射率測定による吸着層-dPS 界面構造の評価.....	46
第四章 考察.....	62
4-1 ブレンド膜および吸着層における I-PS の優先吸着.....	62
4-2 PS 薄膜の熱的安定性および界面構造.....	65
第五章 総括.....	68
第六章 今後の展望.....	69
参考文献.....	70
謝辞.....	73

第一章 緒言

1-1 研究背景

近年、高分子薄膜は塗装や接着、電子材料など幅広い分野で利用されており、生活や産業に欠かせないものとなっている。しかし、高分子薄膜は膜中に占める表面・界面の割合が相対的に高いため、膜に対して働く界面相互作用が強くなり、バルクとは異なる特異的な性質を示す。その例のひとつとして、脱濡れと呼ばれる現象が知られている。これは、高分子薄膜が基板から撥かれ、膜の形状を維持できなくなる現象である。脱濡れが一度生じると薄膜としての機能が果たせなくなることから、工業的利用において重大な課題となり、脱濡れの抑制技術が必要とされている。

本研究で扱うような数十 nm の薄膜における脱濡れは、核生成から始まる機構で説明される。まず膜表面に核が生成され、その核から穴が形成される。これらの穴が成長し、やがてそれらが合一した後、最終的に液滴状となり、ボロノイ多角形状のパターンを示す。その一例を Fig. 1-1 に示す。

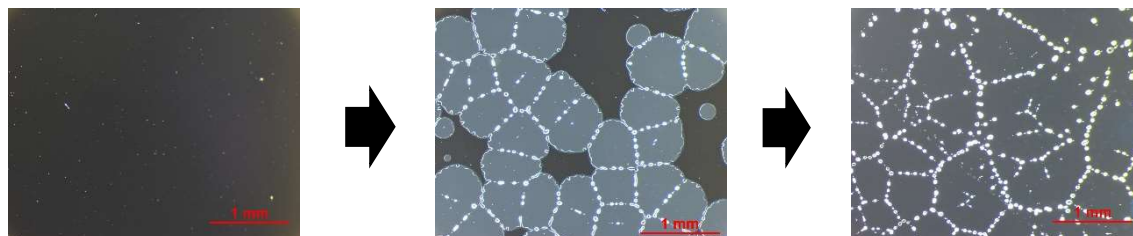


Fig. 1-1 膜厚約 50 nm のポリスチレン薄膜における脱濡れ

脱濡れは高分子薄膜をガラス転移温度(T_g)以上で加熱し、分子の運動を促進することによりしばしば誘起される。Fig. 1-1 はポリスチレン薄膜をガラス転移温度の 100 °C よりも高い、150 °C での真空加熱により観測されたものである。また、膜厚が非常に小さい(数 nm 程度) 場合は、表面張力波の増幅により自発的に脱濡れが生じる。この脱濡れ機構は、スピノーダル脱濡れと呼ばれる¹。

シリコン基板上に作製した高分子薄膜について、脱濡れ抑制の研究は今までも数多く行われている。主に、薄膜に界面活性を持つ物質を添加する手法や、基

板の表面改質をする方法が多く行われている。前者では、金ナノ粒子²やシリカナノ粒子³などの無機粒子や、架橋構造を持つポリスチレン(PS)などの異種ポリマーの添加⁴により、脱濡れが抑制されたことが報告されている。当研究室では、基板との相互作用が異なるセグメントを持つコポリマー^{5,6}や、分子量の異なる同種高分子の添加^{7,8}による脱濡れ抑制が確認されている。それらの研究において、基板界面や表面における界面活性分子の濃縮などにより、興味深い界面構造をとることが報告されている。後者のアプローチとしては、高分子鎖の一端が基板表面に固定されることで形成されるポリマーブラシの作製^{9,10}などが取り組まれている。ポリマーブラシと別のポリマーが接する界面においては、しばしば界面における分子鎖混合挙動が観測されており、単位面積あたりに吸着する高分子鎖の本数として定義される吸着密度と、ポリマーブラシと接触する高分子の分子量によりその程度が支配されることが知られている¹⁰。また、界面における分子混合挙動の理解は、材料の強度や接着特性、分散性など、高分子材料の産業利用における材料設計において重要な知見となる。

1-2 本研究の目的

本研究では、PS 薄膜の脱濡れ抑制および界面構造制御のため、シリコン基板上に PS を吸着させることにより、表面改質を行った。固体基板への高分子の吸着については様々な報告がなされており^{11~13}、高分子薄膜に対して T_g 以上の温度で長時間の熱アニールを行うことで促進されることが広く知られている。このような物理吸着層においては、高分子が基板上に多点吸着し、極めて薄い層が形成される¹¹。この層は界面吸着層と呼ばれており、良溶媒に対しても溶出しないことが知られている。したがって、高分子薄膜に対する熱アニールと良溶媒への浸漬により、吸着層のみを基板上に露出させることが可能である。吸着層の作製スキームを Fig. 1-2 に示す。

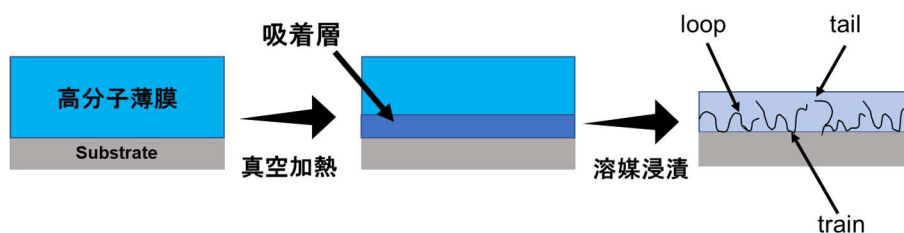


Fig. 1-2 高分子薄膜の溶媒浸漬による吸着層の作製スキーム

吸着層の高分子鎖は、基板からの拘束により、バルクよりも低い運動性を示すことが知られており、その構造は Fig. 1-2 に示すような tail, loop, train からなる古典的な構造モデルと一致することが報告されている¹²。また、分子量の高いポリマー(123 kDa 以上)の PS が形成する吸着層においては、基板近傍の高密度層と、表面側の緩く吸着した高分子により形成される比較的密度が低い層が形成されることが見出されている¹³。さらに、吸着層の厚みは一般的に高分子の回転半径 R_g 以下であるとされているが、薄膜中の分子のダイナミクスに大きな影響を与え、その奥深くまで伝播することが指摘されている¹⁴。

吸着層による基板表面改質の研究により、吸着層における高分子の吸着密度がその上の高分子薄膜の熱的安定性や、界面構造と相関することが知られている。Cai らは、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブロック共重合体により吸着層を作製し、吸着層上に積層した PS 薄膜の熱的安定性を調べた¹⁵。その結果、共重合体に含まれる PS ブロック鎖が長くなるにつれ、上層

PS 薄膜の安定性が高くなることを見出した。また、各ブロック鎖の長さに対する吸着密度の変化を調べ、脱濡れ速度との関係性を調べた。当研究室の宮村は、吸着層の作製にポリスチレン(PS)と、末端にカルボニル基を付与したポリスチレン(PS-COOH)を用い、その上層に PS を作製した実験において、界面吸着層の吸着密度が上層薄膜の熱的安定性や界面厚みに影響を及ぼすことを明らかにした¹⁶。これらの研究の課題点として、吸着密度が使用するポリマーに依存し、系統的な制御ができなかった点が挙げられる。また本研究で対象とする物理吸着層において、吸着密度の制御を目的とした研究例は希少である。本研究では、吸着層の構造を制御するアプローチとして、分子量の異なる二種類の PS をブレンドして界面吸着層を作製し、その組成比および分子量を変化させることで吸着層の構造を制御することを目的とした。また、界面吸着層上に PS 薄膜を作製し、吸着層上での PS 薄膜の熱的安定性を評価した。最後に、吸着層に含まれる PS の混合組成および分子量が、吸着層の構造、および吸着層と吸着層上の PS 薄膜の界面構造に及ぼす影響を調査した。Fig.1-3 に一連のスキームを示す。

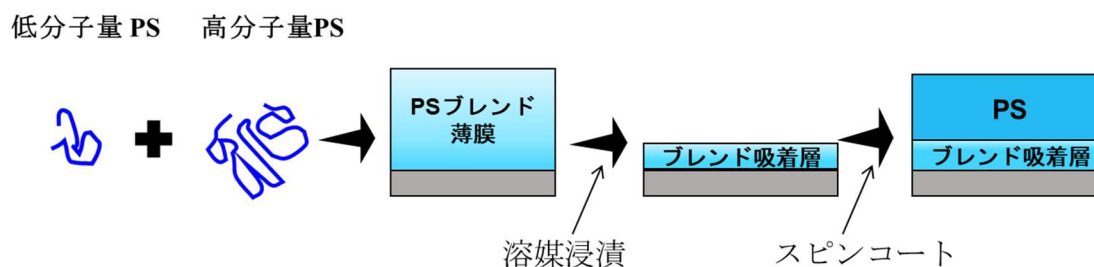


Fig. 1-3 本研究での薄膜試料の作製スキーム

第二章 実験

2-1 試料・試薬

2-1-1 高分子試料

シリコン基板上にポリスチレンの物理吸着層を作製するために、分子量がそれぞれ $M_n=10,000$ (PS10k)、 $M_n=51,000$ (PS51k) および $M_n=395,000$ (PS395k) の3種類のポリスチレンを使用した。また、吸着層上に PS 薄膜を作成する際に PS10k を使用した。中性子反射率測定に際して、各分子量に対応する重水素化ポリスチレン(dPS: Polystyrene- d_8)として、 $M_n=13,000$ (dPS13k)、 $M_n=50,000$ (dPS50k)および $M_n=390,000$ (dPS390k)を用いた。いずれも Polymer Source 社より購入したものをそのまま用いた。Table 2- 1 にそれらの分子特性を示す。また、それぞれの化学構造を Fig. 2-1 に示す。高分子の回転半径 R_g は、数平均分子量 M_n を用いて、次式より算出した¹⁷。

$$R_g = 0.286 \times \sqrt{M_n} \text{ (Å)} \quad (1)$$

Table 2-1 高分子試料の分子特性

高分子試料	数平均分子量 M_n (g/mol)	多分散度	回転半径 R_g (Å)
Polystyrene			
PS10k	10,000	1.09	28.6
PS51k	51,000	1.05	64.6
PS395k	395,000	1.10	179.8
Deuterated Polystyrene			
dPS13k	13,000	1.02	32.6
dPS50k	50,000	1.15	6400
dPS390k	390,000	1.09	178.6

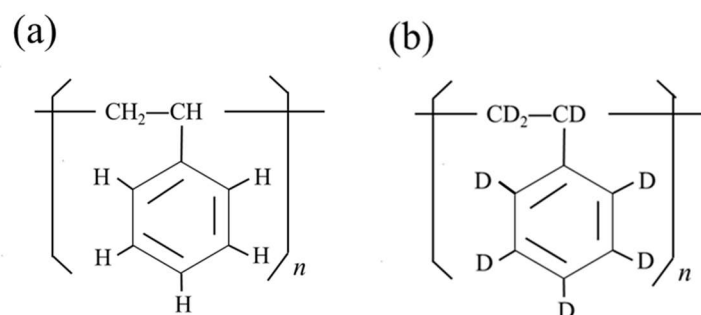


Fig. 2-1 本研究で用いたポリマーの化学構造
(a)ポリスチレン(PS) (b)重水素化ポリスチレン(dPS)

2-1-2 溶媒

和光純薬工業株式会社から購入したトルエン(infinity Pure)を、スピンコートする際の PS 溶液を調製するために使用した。トルエンは PS に対して良溶媒である。また、同社から購入したトルエン(試薬特級)を、吸着層を作製する際の溶媒浸漬時に用いた。

2-1-3 シリコン基板

ヤマナカヒューテック社から購入した直径 150 ± 0.5 mm, 厚さ 625 ± 25 μm , 結晶軸(100)のシリコン基板を、 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ に切り出して使用した。中性子反射率測定には、同社から購入した直径 2 インチ、厚さ 1 mm の円盤状の基板をそのまま使用した。

2-1-4 ピラニア溶液

ナカライテスクから購入した濃硫酸と、和光純薬から購入した 30% 過酸化水素水を、体積比 3:1 で混合し、ピラニア酸溶液を調製した。これにシリコン基板を浸漬することで、基板表面の有機汚染物を除去し、表面の酸化層をシラノール基に置換した。

2-1-5 超純水

本研究室では“超純水”と呼ばれる水を使用しており、水道水を日本ミリポアの Elix<純水製造装置>・Milli-Q 水<超純水製造装置>に循環させて得られる水である。ピラニア酸処理後の基板洗浄にはこの水を用いた。

2-2 実験操作

2-2-1 ブレンド溶液の調製

以下、本論文では分子量の低い PS を s-PS と表記し、s-PS に対して分子量の高い PS を l-PS と表記する。二種類の PS を任意の組成で混合し、トルエンに溶解させることでブレンド溶液を調製した。ブレンド溶液の濃度は、l-PS 同士が溶液中で絡み合わない濃度とした。分子量の大きいポリマーでは、絡み合い臨界濃度 C^* 以上において絡み合いが生じることが知られている。また、良溶媒においては分子鎖が広がり、非摂動状態よりも大きな回転半径を示す。良溶媒中における PS の回転半径 $\langle S \rangle^{18}$ と、絡み合い臨界濃度 C^* は以下の式で定義される。

$$\langle S \rangle = \sqrt{(1.47 \pm 0.05) \times 10^{-18} \times M^{1.19 \pm 0.01}} \quad (\text{cm}) \quad (2)$$

$$C^* = \{3M/4\pi N_A (Rg^2)^{3/2}\} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3)$$

ここで、 M はポリマーの分子量、 N_A はアボガドロ定数を表す。

絡み合い臨界濃度以上の濃度の溶液を使用すると、スピコートおよび真空加熱の過程において、絡み合った分子がそのまま基板へ吸着することが想定される。本研究では絡み合いの影響を可能な範囲で避けるため、PS の濃度がトルエン中における l-PS の絡み合い臨界濃度の半分以下になるように溶液を調製した。溶媒中での PS の絡み合い臨界濃度 C_{PS-sol}^* は、次式より見積もった。

$$C_{PS-sol}^* (\text{wt}\%) = \frac{C^* (\text{g/cm}^3)}{C^* (\text{g/cm}^3) + \rho_{tol} (\text{g/cm}^3)} \times 100 \quad (4)$$

ここで、 ρ_{tol} は溶媒(トルエン)の密度(0.865 g/mL)を表す。計算の結果、PS51k、PS395k のトルエン溶液中における絡み合い濃度はそれぞれ 4.26wt%、0.87wt% であった。これらを考慮した結果、トルエン溶液における PS 全体の濃度は、PS10k および PS51k 単独膜、および l-PS として PS51k を用いた場合で 2wt%、l-PS として PS395k を用いた場合、0.3wt% になるように調整することにした。尚、ブレンド膜および吸着層に対する中性子反射率測定の際には、PS51k、PS395k の代わりに、それぞれ dPS50k、dPS390k を使用した。

2-2-2 シリコン基板の処理

・超音波処理

基板を切り出した際に、基板に付着した切粉を除去するため、超音波処理を行った。基板をエタノール中に浸漬し、30 分間超音波処理を行った。また、下記のピラニア酸処理後にも、超純水に浸漬し 5 分間の超音波処理を行った。

・ピラニア酸処理

表面の有機汚染物の除去、および自然酸化層へシラノール基を付与することによる親水性表面の形成のため、ピラニア酸処理を行った。濃硫酸と 30%過酸化水素を 3:1 で混合し、90℃に加熱したピラニア酸に基板を 1 時間浸漬させた。酸処理後は超純水で数回洗浄を行った。

2-2-3 ブレンド薄膜の作製

上記処理を行った基板をスピンコーター(MIKASA 1H-D7)の試料台にのせ、真空を引き試料台に固定した。吸着層作製用に調製した溶液を、基板表面が十分に満たされる量、基板上に滴下した。溶液中に PS395k および dPS390k が含まれる溶液では 1,000 rpm で 1 分間、他の溶液では 3,000 rpm で 1 分間の条件で基板を回転させ、薄膜を作製した。

2-2-4 吸着層作製のための加熱処理

吸着層作製の薄膜に対し、シリコン基板に高分子層を吸着させるため、150℃で真空加熱を行った。PS10k-PS51k および PS10k-dPS50k ブレンド試料については 10 時間の加熱を行い、他の組成については 48 時間の加熱を行った。

2-2-5 溶媒浸漬

真空加熱を行ったブレンド膜に対し、未吸着の高分子を溶出するために行った。サンプル表面にトルエンをかけ流した後、基板が十分に浸る量のトルエンに浸漬させ、300 rpm で攪拌子を 10 分間回転させた。その後、再度サンプル表面にトルエンをかけ流した。この操作を 2 度行った後、室温で 1 時間以上の真空乾燥を行った。

2-2-6 吸着層上への PS スピンコート薄膜の作製

溶媒浸漬を行った基板をスピナーに固定し、上層膜の作製用に調製した PS10k の 2wt% 溶液を、細孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ の疎水性フィルター (PTFE 製) に 3 回通し、基板上が十分満たされる量滴下した。3,000 rpm で 1 分間、基板を高速で回転させ、吸着層上に積層した。また、中性子反射率測定用の試料には、dPS13k の 2wt% 溶液を使用した。

2-2-7 積層試料の加熱処理

上層膜の熱的安定性を調べるために、 140°C 、9 時間の条件で真空加熱を行い、脱濡れを促進させた。

2-2-8 表面観察・構造解析

ブレンド膜および吸着層の膜厚・膜密度・粗さを求めるため、X 線反射率測定を行った。光学顕微鏡により積層試料の表面を観察し、脱濡れの程度を評価した。また各試料に対し中性子反射率測定を行い、膜深さ方向の成分分布を評価した。

2-3 測定装置

2-3-1 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡(Nikon ECLIPSE LV100ND)を用いて、薄膜の表面観察を行った。観察には明視野照明法を適用し、観察時のレンズの倍率は5倍とした。

2-3-2 X線反射率測定

X線反射率法(XR)は、薄膜の膜厚、密度、粗さを非破壊で求めることが出来る手法である¹⁹。試料表面へ極めて小さな角度でX線を入射させると、表面および界面で、入射角度と反射角度が同一となる鏡面反射が生じる。また、Snellの法則に従い、屈折によって各界面での鏡面反射の反射角は表面の反射角から変化している。これにより、表面及び界面で鏡面反射したX線が干渉を起こす。X線の入射角を連続的に変化させることによって得られるプロファイルには、Kiessig Fringe と呼ばれる干渉振動(フリンジ)が生じる。このプロファイルを解析することで、膜の深さ方向の情報を得ることができる。Fig. 2-2 に、PS 薄膜 (膜厚約 50 nm) に対する XR 測定から得られたプロファイルを示す。プロファイルの縦軸は反射率、横軸は移行運動量 q を示す。移行運動量 q は X 線の入射角 θ と波長 λ に依存し、次式で表される。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (5)$$

膜厚 d はフリンジの周期 Δq と対応しており、次式で求められる。

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (6)$$

また X 線反射率測定では、各層の屈折率の違いから、膜密度を求めることができる。X 線は電子と相互作用するため、電子密度によって各層を区別することができる。複素屈折率 n は電子密度および質量密度に依存し、次式で表される。

$$n = 1 - \delta - i\sigma \quad (7)$$

$$\delta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M f_1 / A \quad (8)$$

$$\sigma = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M f_2 / A \quad (9)$$

ここで、 r_e は電子の半径、 λ はX線の波長、 N_A はアボガドロ定数、 ρ_M は質量密度、 f_1 および f_2 は物質固有の値である原子散乱因子、 A は原子量を示す。

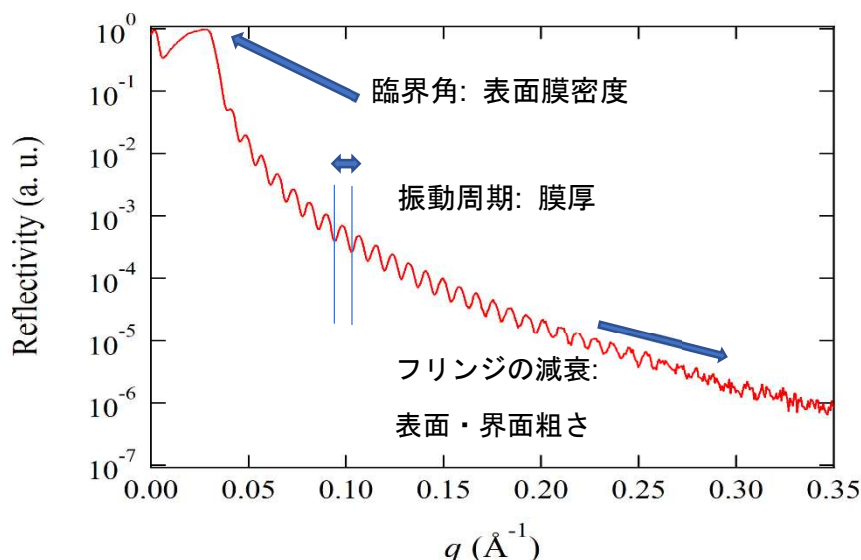


Fig. 2-2 親水性基板の上に PS10k のトルエン溶液をスピコートして作製した、膜厚約 50 nm の薄膜の X 線反射率プロファイル

X 線反射率測定は、ブレンド膜の熱アニール後、溶媒浸漬後、積層試料の真空加熱前後に行った。測定は Rigaku 社の SmartLab を用いて測定した。測定には波長 1.54Å の CuK α 線を用い、平行ビーム中分解能測定で、発散角度 0.06°、入射角度 0.005°~5.0°の θ -2 θ スキャンにおける鏡面反射を測定した。得られた X 線反射率プロファイルに対しては Rigaku 社の解析ソフト Global Fit を用いてモデル解析を行い、試料のキャラクタリゼーションを行った。

2-3-3 中性子反射率測定

吸着層の前駆体となるブレンド薄膜および吸着層、積層試料の内部構造を解析するために、中性子反射率(NR)測定を行った。測定には茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL16 に設置されたソフト界面解析装置 SOFIA を利用した^{20,21}。中性子反射率測定の原理は、基本的には X 線反射率測定と同様であり、試料の各界面で鏡面反射した中性子線の干渉を、移行運動量 q に対してプロットすることで得られる反射率プロファイルに対し解析を行うことにより、sub-nm スケールでの膜深さ方向での成分分布を解析することができる。J-PARC の中性子反射率計においては、陽子ビームを 25 Hz で水銀ターゲットに照射し、原子核が粉砕された際に飛び出す白色中性子 (パルス中性子ビーム) を用いている。白色中性子は 2.2~8.0 Å の広い波長領域を持つため、それぞれの飛行時間を求める (Time-of-Flight :ToF) ことで、中性子の波長を求めることが可能であり、波長 λ は以下の関係式に従う。

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{ht}{mL} \quad (10)$$

それぞれ、 h はプランク定数、 v は飛行速度、 t は飛行時間、 L は中性子線源-検出器間の距離 (17.9 m) である。得られた波長は、式(5)より移行運動量 q に変換した。一定の入射角で測定を行った場合、測定できる q 範囲には限界があり、特に高 q 領域においてはデータの統計が大幅に減衰する。従って、測定の際には他の入射角のデータとのオーバーラップが得られるように、試料表面に対し 0.30°, 0.75°, 1.80° の 3 つの角度から中性子を入射し、各データを結合することにより広い q レンジでのデータを得た。また、ビームは基板上 30 mm×40 mm の範囲で照射し、面内情報が均一化された反射プロファイルを得た。このプロファイルをダイレクトビームのプロファイルで割ることにより規格化を行い、反射率プロファイルを得た。また、積層試料に対する中性子反射率測定は真空加熱前、真空加熱中 (時分割測定)、真空加熱後に行った。真空加熱中は各試料の測定を約 20 分間隔で行った。Fig. 2-3 に、PS10k:PS395k=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS10k を作製した試料の中性子反射率プロファイルを示す。

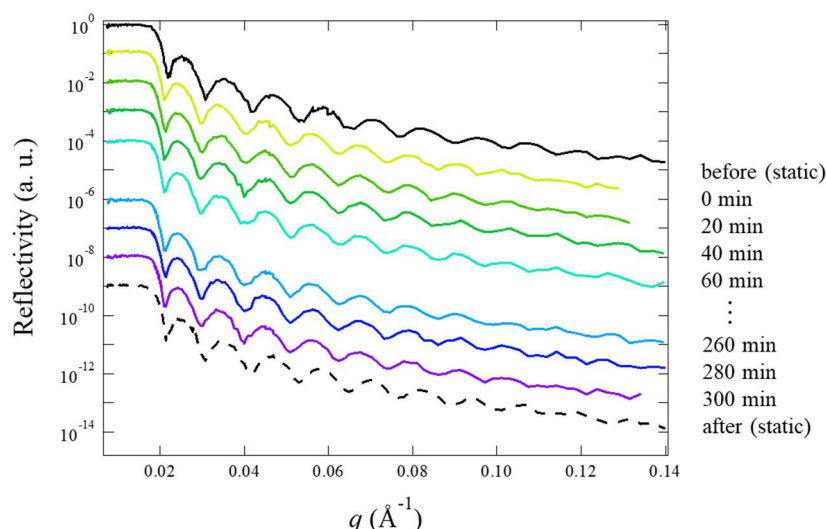


Fig. 2-3 PS10k PS395k=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前後および熱処理中の中性子反射率プロファイル

XR 法と比較した際の NR 法の特徴として、X 線は電子と相互作用するのに対し、中性子は原子核と相互作用する点が挙げられる。中性子は同位体、すなわち軽水素(H)と重水素(D)の識別が可能であり、ブレンド試料のうち一方の成分として分子内の水素が重水素に置換された試料を用いることで、中性子に対する散乱能にコントラストが生じ、試料の性質を大きく変えることなく、膜深さ方向における重水素化成分の分布を評価することができる。本研究では、ブレンド膜および吸着層の作製時には高分子量 PS として重水素化ポリスチレン(dPS)を使用した。また、積層試料の作製の際には、上層に積層する PS として dPS を使用し、吸着層には軽水素から成る PS を使用することで、吸着層と上層 dPS スピンコート膜に散乱長密度のコントラストを生じさせた。得られた反射率プロファイルは、Igor ver 6.36 上で動作する解析ソフト Motofit²²を用いて解析し、膜深さ方向の散乱長密度(SLD: Scattering Length Density)プロファイルを得た。SLD は各物質に固有の値であり、以下の式により計算できる。

$$SLD = \frac{(\sum b_i)dN_A}{M} \quad (11)$$

ここで、 b_i は原子の散乱長、 d は物質の質量密度、 M は分子量、 N_A はアボガドロ定数を表す。本研究で使用した各物質の SLD 値を Table 2-2 に示す。自然酸化層 SiO_x の SLD 値は、XR 測定により膜厚・表面粗さを求めた dPS のスピンコート薄膜に対する中性子反射率プロファイルのフィッティングにより求めた。

Table 2-2 各物質の散乱長密度

Material	SLD (10^{-6}\AA^{-2})
hPS	1.41
dPS	6.14
SiO _x	2.88
Si	2.08

第三章 結果

3-1 ブレンド膜のキャラクタリゼーション

分子量の異なる同種高分子のブレンド薄膜においては、エンタルピーおよびエントロピー的な相互作用の兼ね合いにより、一方の成分が基板界面および空気界面へ濃縮する界面偏析が生じることが報告されている⁸。したがって、吸着層の形成メカニズムを明らかにするにあたり、溶媒浸漬を行う前の段階における試料内部の成分の偏りを調べることは重要である。そこで、**l-PS** として **dPS** をブレンドした薄膜に対し **XR** および **NR** 測定を行うことで、**l-PS** 成分の膜深さ方向における成分分布を調べた。この項ではそれらの結果について示す。反射率プロファイルについて、マーカーは測定データを、実線がモデル解析より得られた理論曲線を示す。また、各反射率プロファイルは見やすくするために垂直方向にシフトさせている。

3-1-1 X 線反射率測定

作製した **PS** と **dPS** のブレンド膜に対する X 線反射率測定より得られた代表的な反射率プロファイルを、Fig 3-1~Fig 3-3 に示す。各プロファイルに対するフィッティングより、膜厚及び膜粗さを求めた。フィッティングに用いた膜の層パラメータを Table 3-1 に示す。基板上自然酸化層(**SiO₂** 層)の条件は、膜厚および膜密度が既知であり、NR 測定およびプロファイルのフィッティングにより各層の厚みおよび **SLD** 値が既知となっている **dPS50k** 薄膜試料を用いた X 線反射率測定プロファイルの解析から決定した。**PS** と **dPS** の間には電子密度差が無く、**PS** 層と **dPS** 層を識別できないため、膜密度としてバルクにおける **PS** の密度(**1.05 g/cm³**)を設定した。

Table 3-1 ブレンド膜のフィッティングパラメータ

Material	膜厚 (nm)	密度 (g/cm ³)	粗さ(nm)
PS	Free	1.05	Free
SiO ₂	1.3	2.2	0.3
Si	Inf	2.33	0.1

また、フィッティングより得られた膜厚および表面粗さ、R 因子を Table 3-2 ~ Table 3-4 に示す。R 因子は測定値と理論曲線の合致度を表す指標であり、以下の式で定義される²²。

$$R = \sqrt{\frac{\sum_j (\log I_j^{Cal} - \log I_j^{Exp})^2}{\sum_j (\log I_j^{Exp})^2}} \quad (12)$$

ここで、 I_j^{Exp} は測定計数値、 I_j^{Cal} は計算値を表し、この値が 0.015 以下になれば、ほぼ正しい解析ができていると考えられる。

l-PS および l-dPS として PS51k および dPS50k を用いて作製した膜においては、振動周期が短く、高い持続性を持つフリンジを示し、比較的厚く、平滑な膜が形成されていることが判った。解析の結果、膜厚は 50 ~ 60 nm 程度であり、表面粗さは 0.3 nm 程度であった。一方、l-PS および l-dPS として PS395k および dPS390k を用いて作製した膜においては、振動周期が比較的長く、高い持続性を持つフリンジを示したことから、薄く、平滑な膜が形成されていることが判った。解析の結果、膜厚は 13 ~ 20 nm 程度であり、表面粗さは 0.2~0.7 nm 程度であった。PS と dPS の間には電子密度差が無いため、反射率の減衰は密度分布の影響を受けず、膜の表面粗さをよく反映している。一方、ここでは PS と dPS を識別することが困難であるため、次節で示す中性子反射率測定によりそれらの分布を明らかにした。

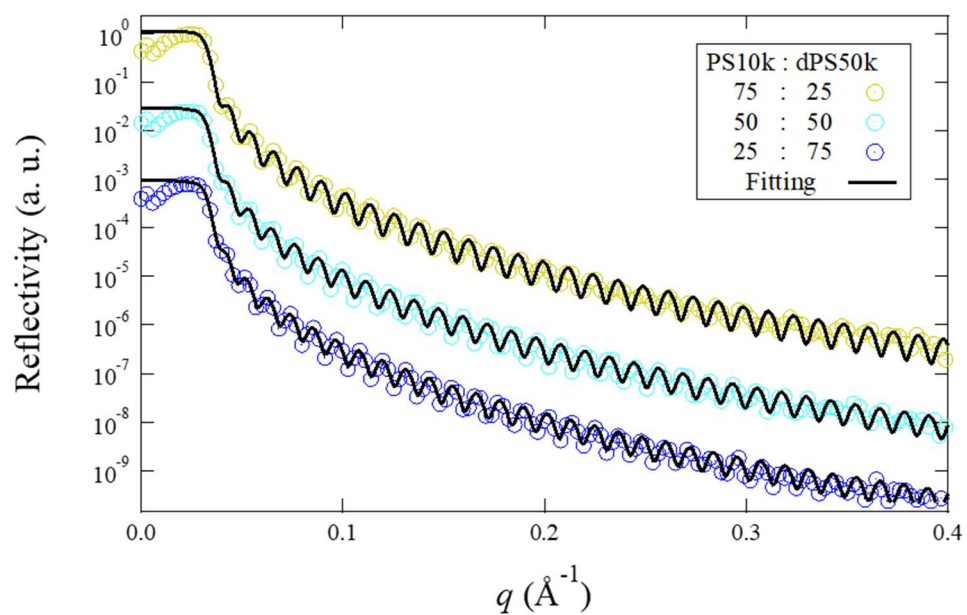


Fig. 3-1 10 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜の X 線反射率プロファイル

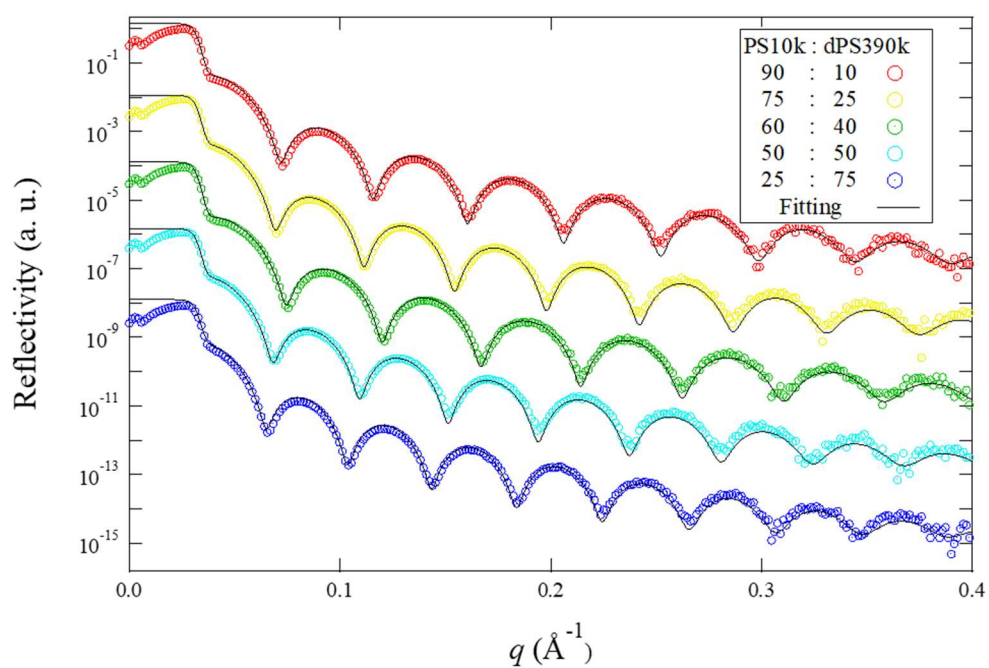


Fig. 3-2 48 時間アニール後の PS10k-dPS390k ブレンド膜の X 線反射率プロファイル

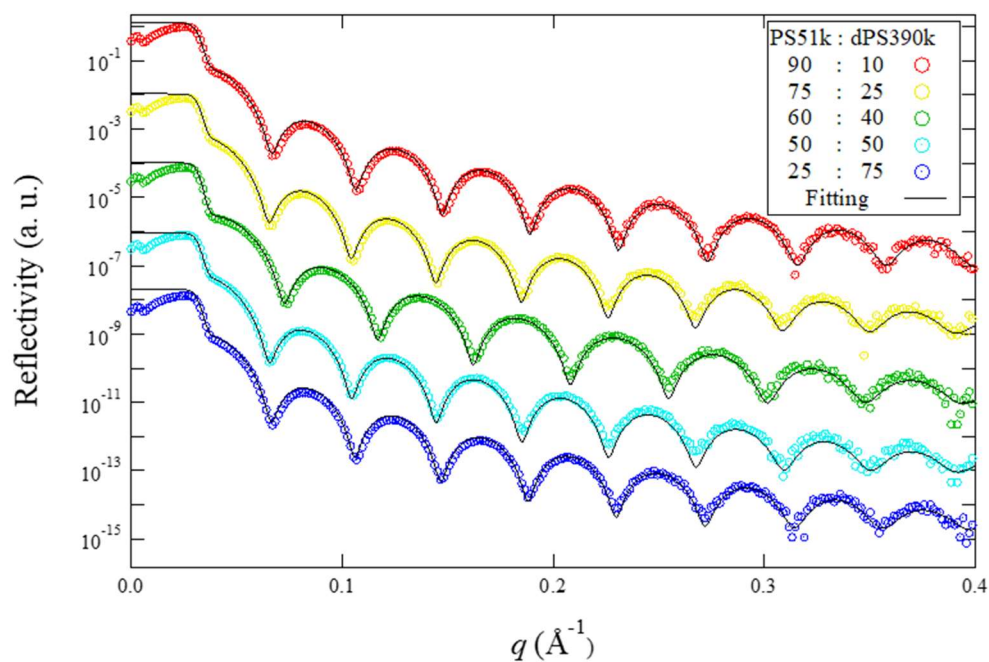


Fig. 3-3 48 時間アニール後の PS51k-dPS390k ブレンド膜の X 線反射率プロファイル

Table 3-2 10 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜の X 線反射率による解析結果

PS10k : dPS50k	膜厚 (nm)	粗さ(nm)	R 因子
75 : 25	50.8	0.31	0.018
50 : 50	51.7	0.33	0.015
25 : 75	53.4	0.33	0.012

Table 3-3 48 時間アニール後の PS10k-dPS390k ブレンド膜の X 線反射率による解析結果

PS10k : dPS390k	膜厚 (nm)	粗さ(nm)	R 因子
90 : 10	13.8	0.49	0.026
75 : 25	14.4	0.50	0.025
60 : 40	13.3	0.49	0.024
50 : 50	14.6	0.53	0.027
25 : 75	15.5	0.55	0.025

Table 3-4 48 時間アニール後の PS51k-dPS390k ブレンド膜の X 線反射率による
解析結果

PS51k : dPS390k	膜厚 (nm)	粗さ(nm)	R 因子
90 : 10	15.4	0.30	0.032
75 : 25	15.5	0.51	0.031
60 : 40	14.2	0.27	0.031
50 : 50	15.6	0.43	0.029
25 : 75	15.3	0.72	0.024

3-1-2 中性子反射率測定

dPS ブレンド膜における高分子量成分(l-dPS)の深さ方向の成分分布を調べるため、中性子反射率測定を行った。得られた反射率プロファイルを Fig. 3-4 ~ Fig. 3-6 に、使用した PS の組み合わせおよびアニール時間ごとに示す。また、解析より得られた SLD プロファイルを Fig. 3-7 ~ Fig. 3-9 に示す。SLD プロファイルは縦軸が SLD、横軸が基板界面からの厚み方向の距離(Å)、すなわち膜厚を示し、プロファイルの左側が基板界面側、右側が空気界面側を示す。左端の一定値を示す領域はシリコン基板および自然酸化層を示し、それよりも右側が膜内部を示す。いずれの試料においても、基板界面近傍において l-dPS が偏析する傾向が見られた。

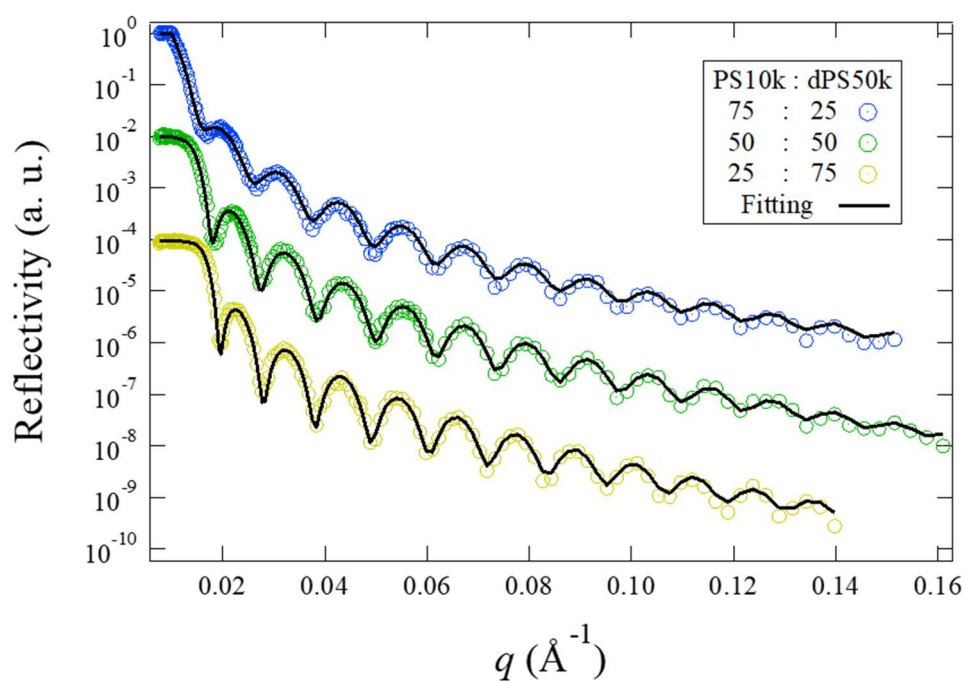


Fig. 3-4 10 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜の中性子反射率プロファイル

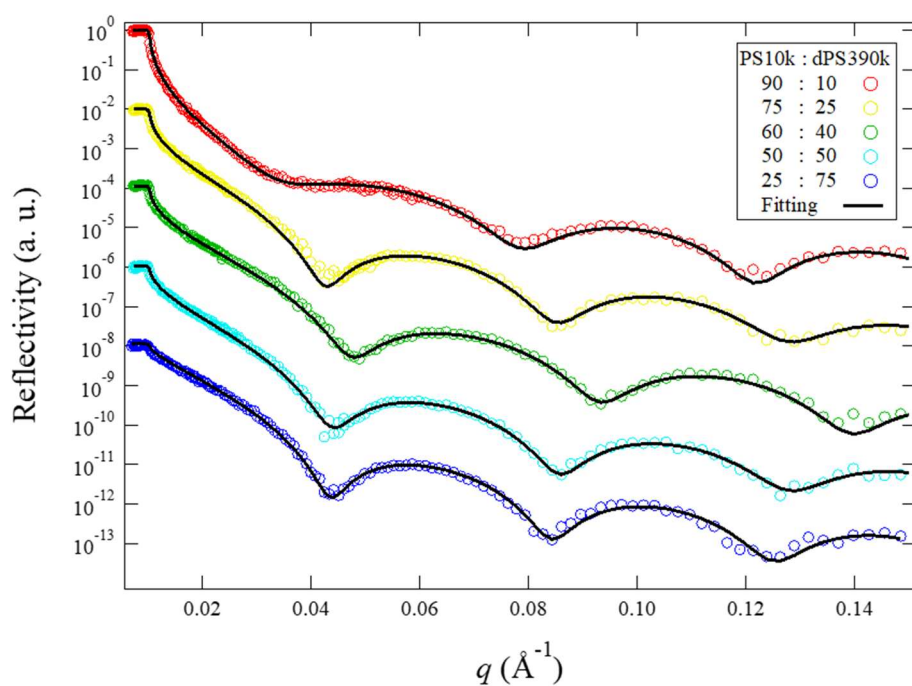


Fig. 3-5 48 時間アニール後の PS10k-dPS390k ブレンド膜の中性子反射率プロファイル

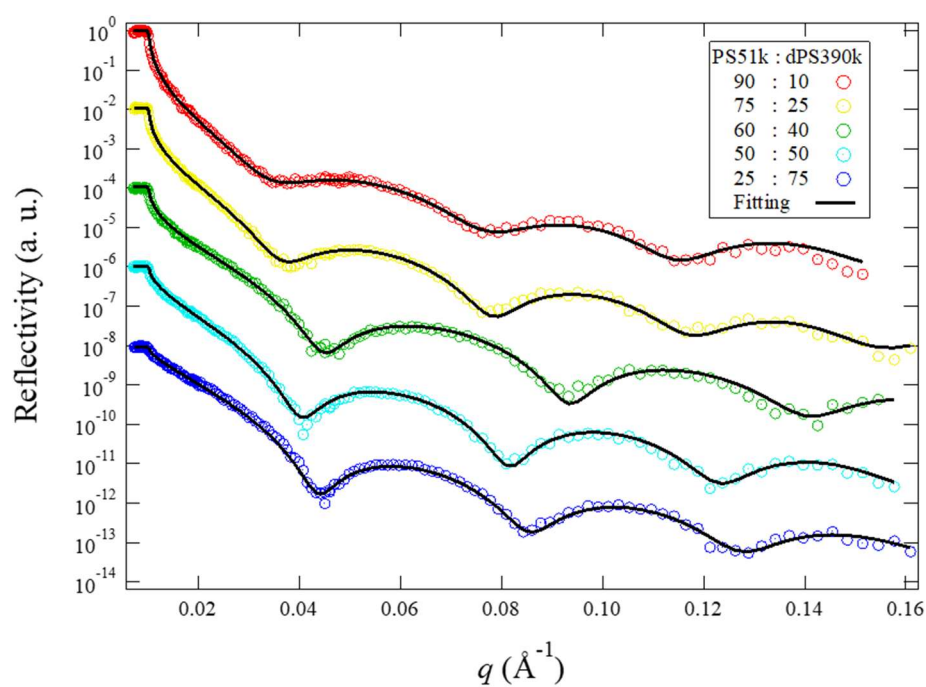


Fig. 3-6 48 時間アニール後の PS51k-dPS390k ブレンド膜の中性子反射率プロファイル

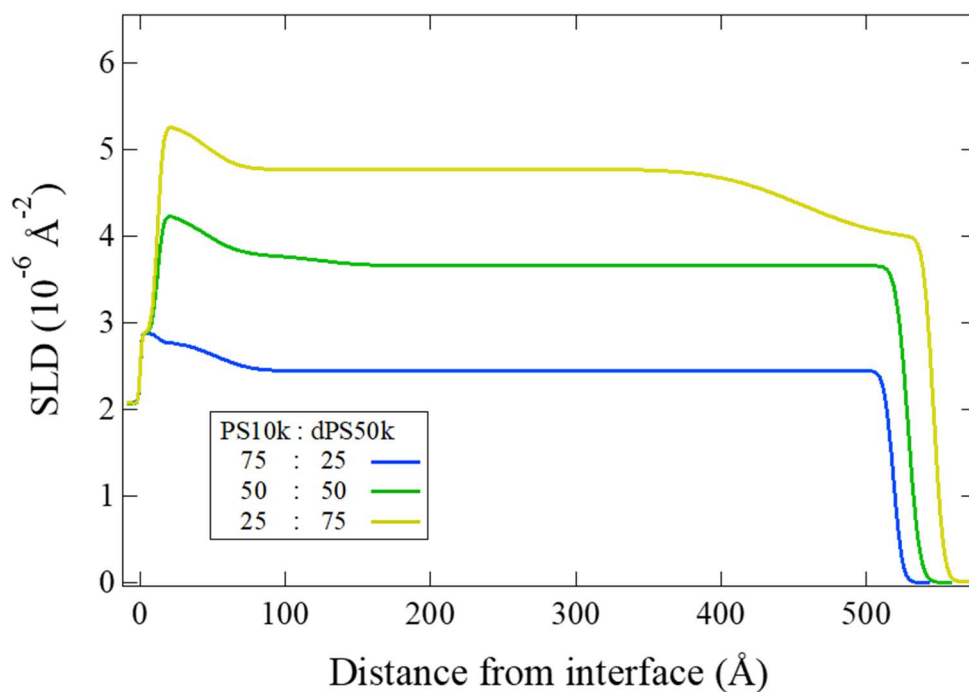


Fig. 3-7 10 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜の SLD プロファイル

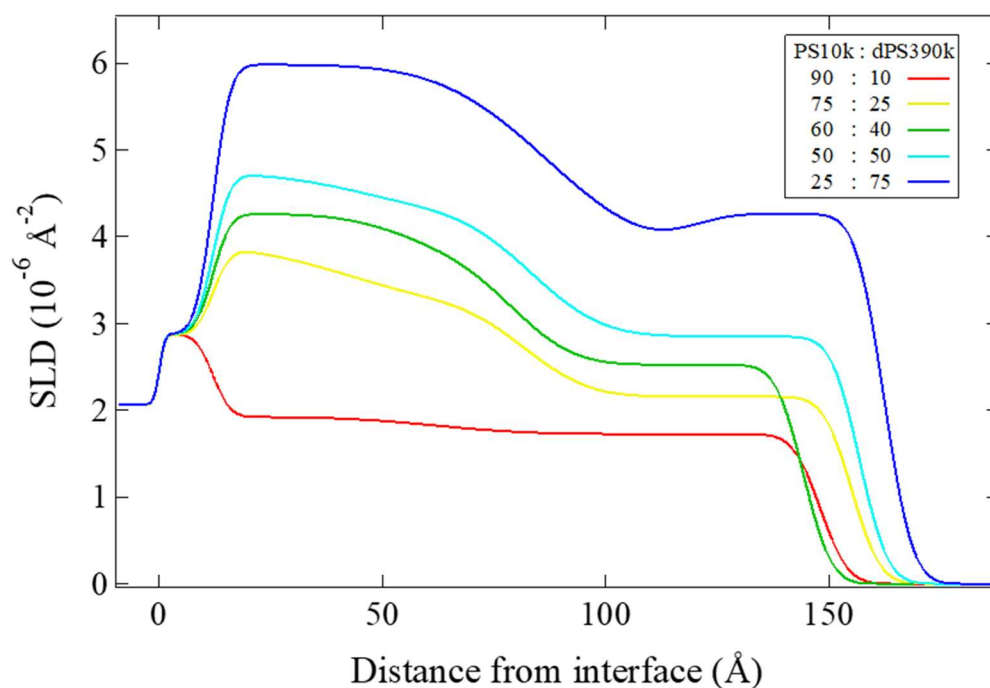


Fig. 3-8 48 時間アニール後の PS10k-dPS390k ブレンド膜の SLD プロファイル

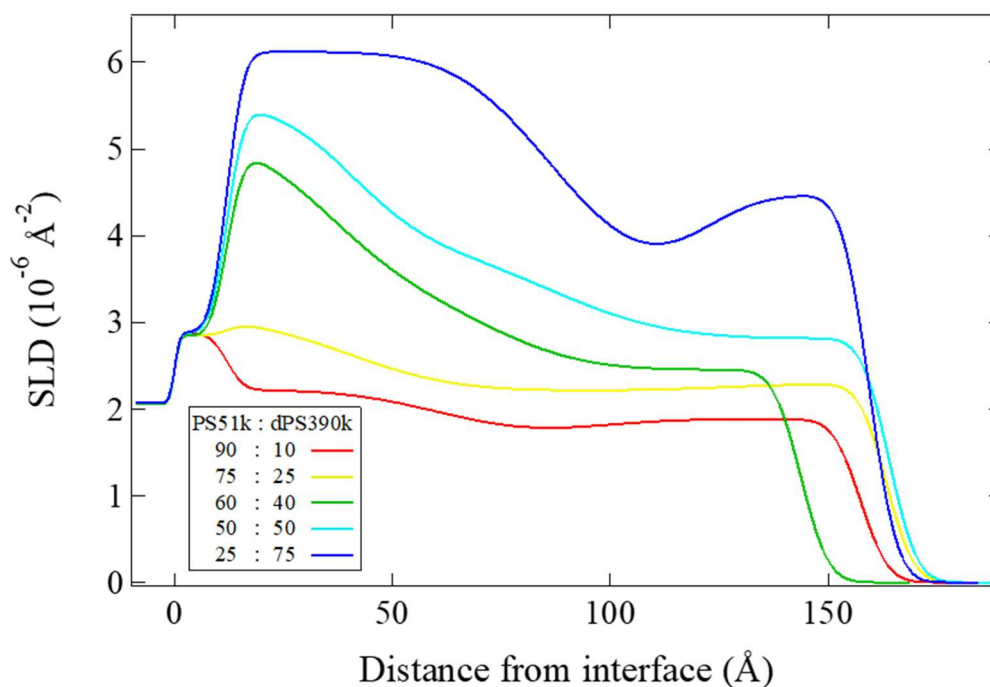


Fig. 3-9 48 時間アニール後の PS51k-dPS390k ブレンド膜の SLD プロファイル

フィッティングの精度の指標として、溶液の仕込み濃度から求めた仕込み SLD、NR プロファイルの解析により得た、SLD プロファイルから算出した平均 SLD、反射率プロファイルにおける測定プロファイルと理論曲線の誤差の残差二乗和を示す χ^2 を、Table 3-5 ~ 3-7 に示す。いずれも平均 SLD が仕込み SLD から大きな逸脱はなく、 χ^2 が小さいことから、妥当な解析ができていると考えられる。

Table 3-5 10 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜における平均 SLD と χ^2

PS10k : dPS390k	仕込み SLD	平均 SLD	χ^2
75 : 25	2.59	2.46	3.93
50 : 50	3.78	3.68	2.56
25 : 75	4.96	4.64	4.45

Table 3-6 48 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜における平均 SLD と χ^2

PS10k : dPS390k	仕込み SLD	平均 SLD	χ^2
90 : 10	1.88	1.78	3.12
75 : 25	2.59	2.76	2.62
60 : 40	3.30	3.37	2.86
50 : 50	3.78	3.6	2.41
25 : 75	4.96	4.91	2.34

Table 3-7 48 時間アニール後の PS10k-dPS50k ブレンド膜における平均 SLD と χ^2

PS10k : dPS390k	仕込み SLD	平均 SLD	χ^2
90 : 10	1.88	1.92	5.03
75 : 25	2.59	2.35	3.3
60 : 40	3.30	3.16	2.95
50 : 50	3.78	3.59	2.07
25 : 75	4.96	4.98	2.25

3-2 吸着層のキャラクタリゼーション

3-2-1 X 線反射率測定

吸着層の膜厚および密度分布を評価するため、X 線反射率測定を行った。PS10k、PS51k、PS395k 単独膜から作製した吸着層、および s-PS と l-dPS のブレンド膜から作製した吸着層に対する XR 測定から得られた反射率プロファイル、およびフィッティングより得られた膜厚および密度を模式的に表した密度分布プロファイルを Fig. 3-10 ~ Fig. 3-17 に示し、Fig. 3-18 に、XR 測定から求めた吸着層厚み t_{ads} (Å) を l-PS の混合組成の関数として示す。いずれのプロファイルにおいても、溶媒浸漬を行う前のブレンド膜と比べると、フリンジの周期が長く、非常に薄い高分子層が形成されていることが判った。Fig. 3-10 に示す単独吸着層の XR プロファイルにおいては、分子量が大きくなるにつれてフリンジ周期が短くなり、吸着層が厚くなっていることが判った。また、ブレンド吸着層においては、l-dPS の混合組成が高くなるにつれて吸着層が厚くなり、l-dPS の分子量が等しい場合、s-PS の分子量が高い場合に吸着層が厚くなることが示唆された。これらの X 線反射率プロファイルに対しフィッティングを行い、膜厚および密度分布を評価した。密度分布プロファイルにおいて、左端の密度 $2.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を示す領域は基板上の自然酸化層を表し、それより右側が薄膜試料を示す。解析の結果、単独吸着層においては Si 基板と自然酸化層の上に PS 一層を仮定したモデルを仮定した解析により、良好なフィットが得られた。しかしこのモデルを使用した際、ブレンド吸着層においては良好なフィッティングが得られず、Si 基板および自然酸化層の上に密度の異なる二層の PS 層を仮定することにより良好なフィッティングを得ることができた。Table 3-8, Table 3-9 にそれぞれ単独吸着層、およびブレンド吸着層のフィッティングに使用した条件を示し、Table 3-10 に各解析結果の R 因子を示す。

Table 3-8 単独吸着層のフィッティング条件

Material	膜厚 (nm)	密度 (g/cm ³)	粗さ(nm)
PS	Free	Free	Free
SiO ₂	1.3	2.2	0.3
Si	Inf	2.33	0.1

Table 3-9 ブレンド吸着層のフィッティング条件

Material	膜厚 (nm)	密度 (g/cm ³)	粗さ(nm)
PS	Free	~ 1.05	Free
PS	Free	~ 1.15	Free
SiO ₂	1.3	2.2	0.3
Si	Inf	2.33	0.1

ブレンド吸着層の密度分布に着目すると、基板近傍においてはバルクよりも高い、もしくは同等程度の比較的高密度な層が薄く形成された一方、バルクよりも低い、もしくは同程度の層が表面側に形成された。また、s-PS として PS10k を使用した場合、表面側の密度は l-PS の混合組成に比例して高くなる傾向が見られた。一方、s-PS として PS51k、l-PS として dPS390k を使用した系においては、その傾向はあまり見られなかった。

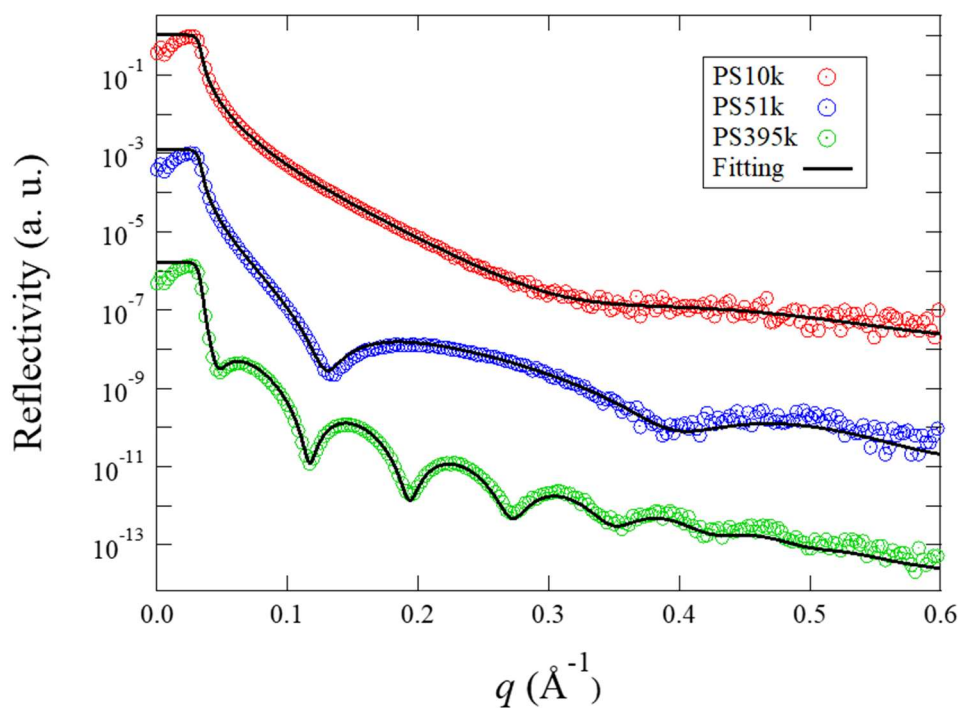


Fig. 3-10 単独の PS 膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の X 線反射率プロファイル

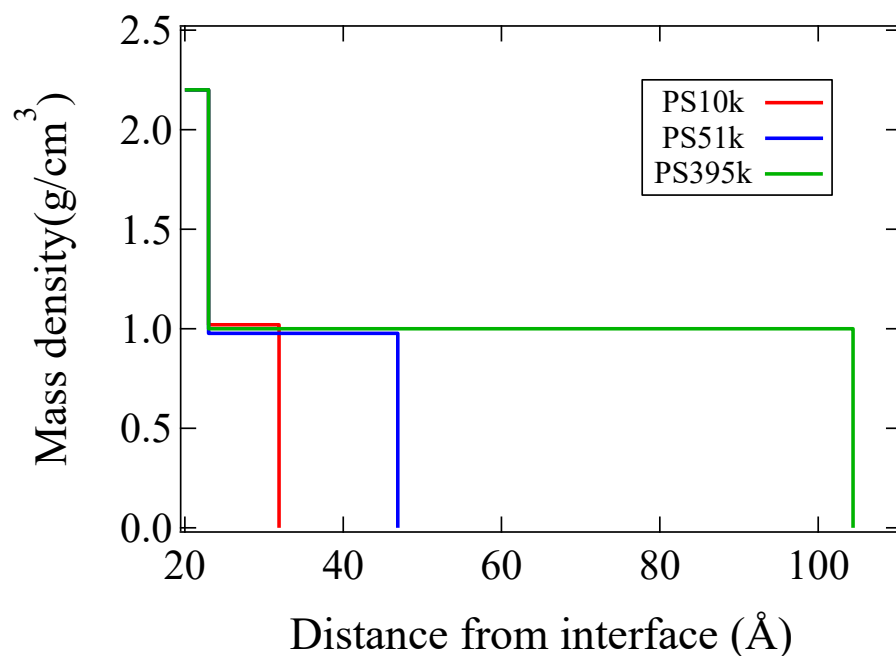


Fig. 3-11 単独の PS 膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の密度分布プロファイル

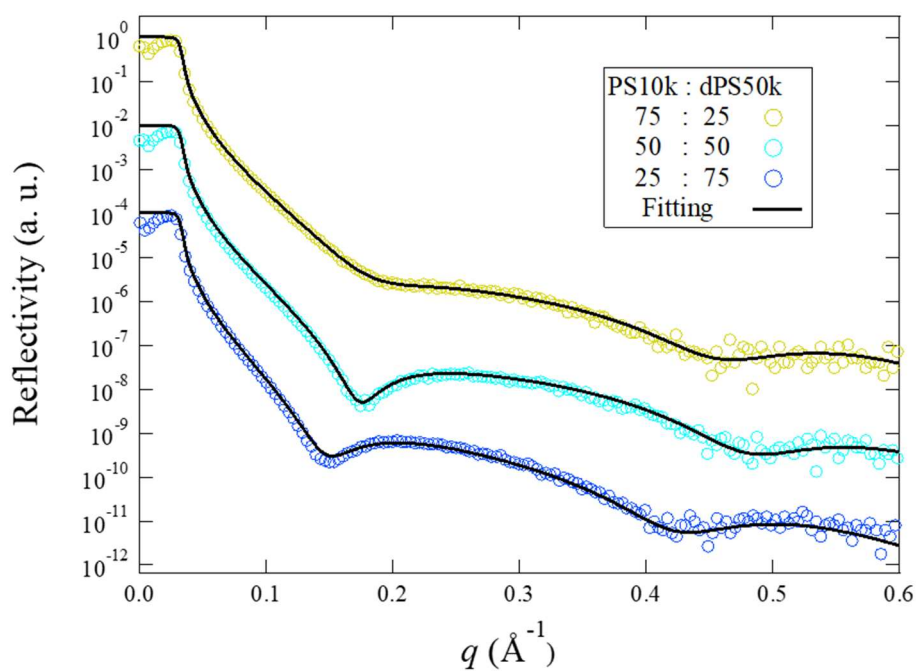


Fig. 3-12 PS10k-dPS50k ブレンド膜 (熱アニール 10 h) から作製した吸着層の X 線反射率プロファイル

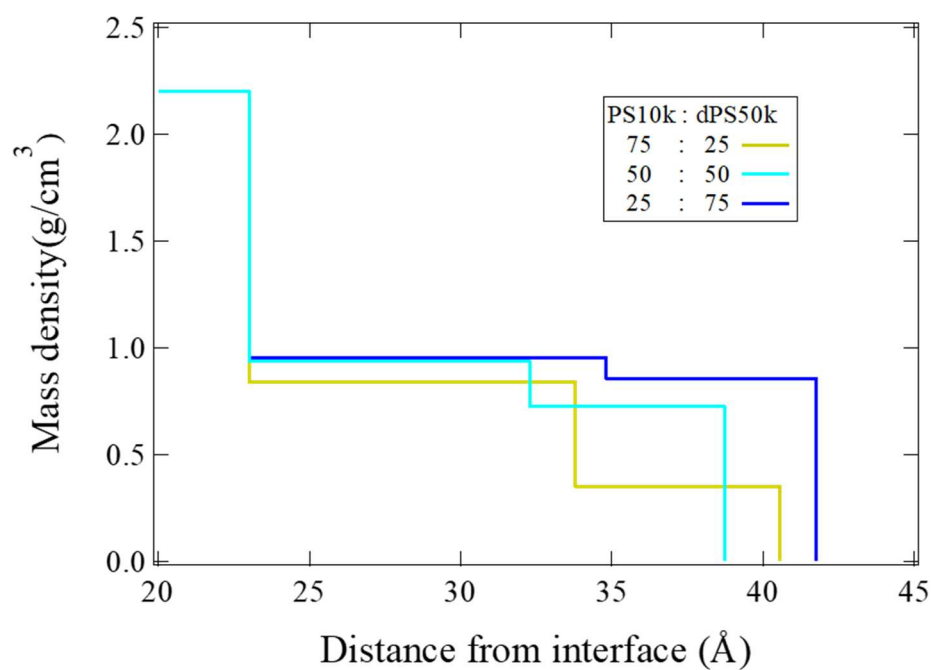


Fig. 3-13 PS10k-dPS50k ブレンド膜 (熱アニール 10 h) から作製した吸着層の密度分布プロファイル

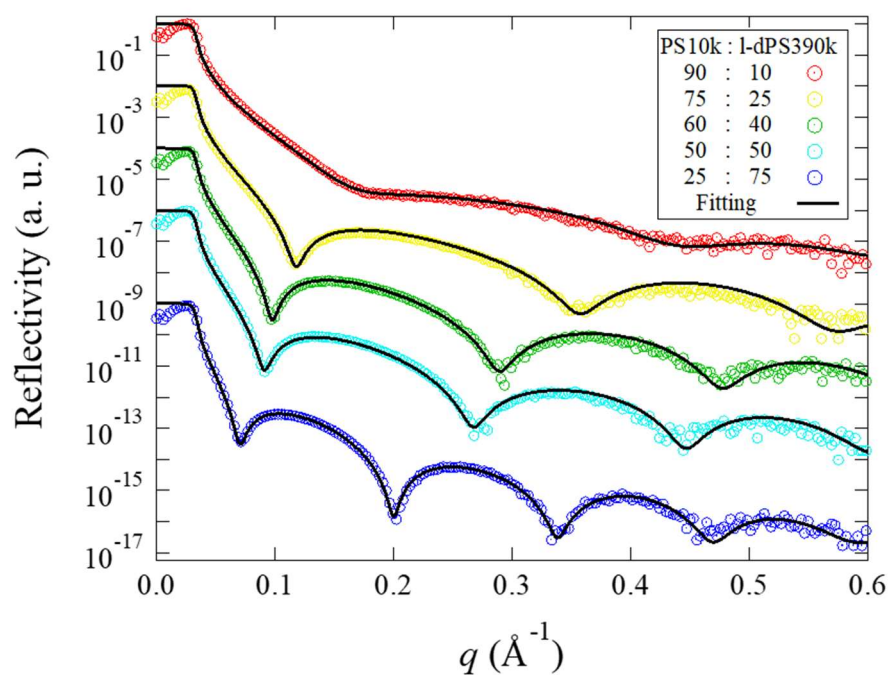


Fig. 3-14 PS10k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の X 線反射率プロファイル

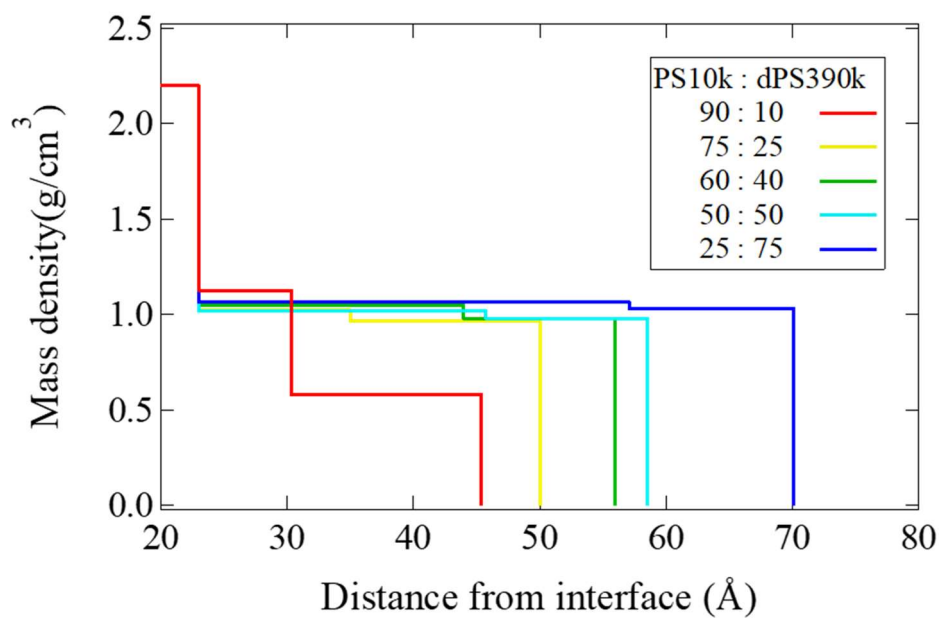


Fig. 3-15 PS10k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の密度分布プロファイル

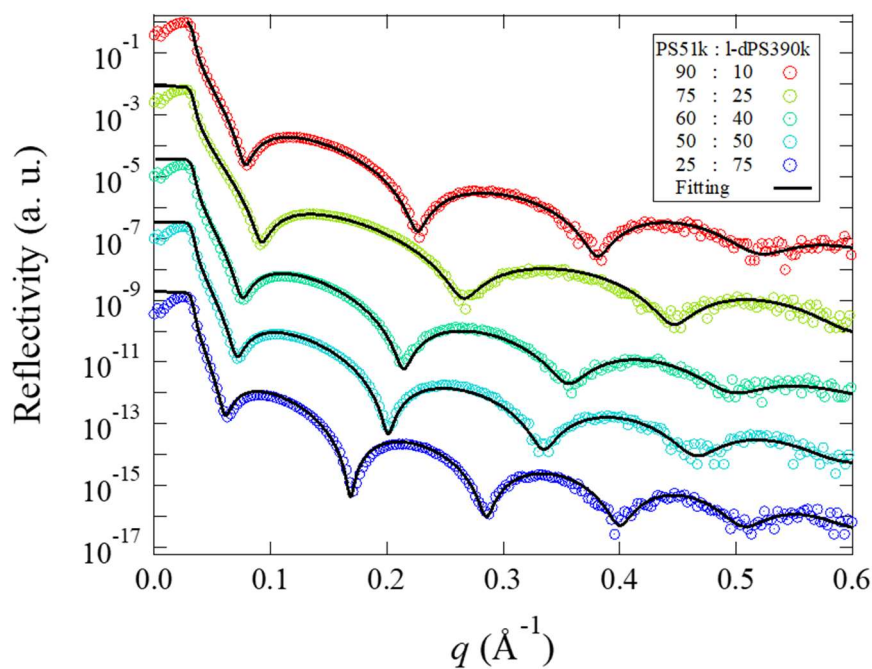


Fig. 3-16 PS51k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の X 線反射率プロファイル

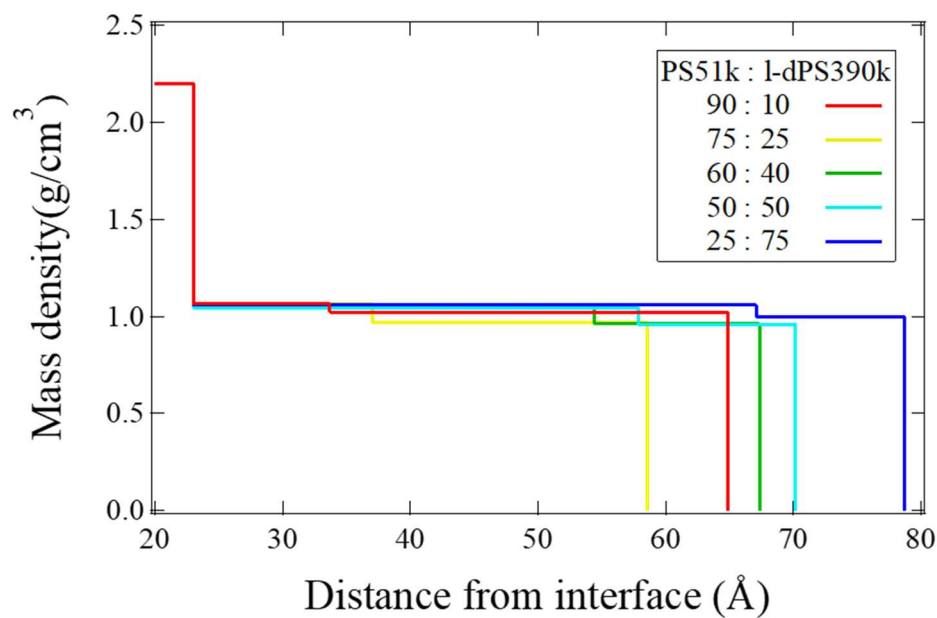


Fig. 3-17 PS51k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の密度分布プロファイル

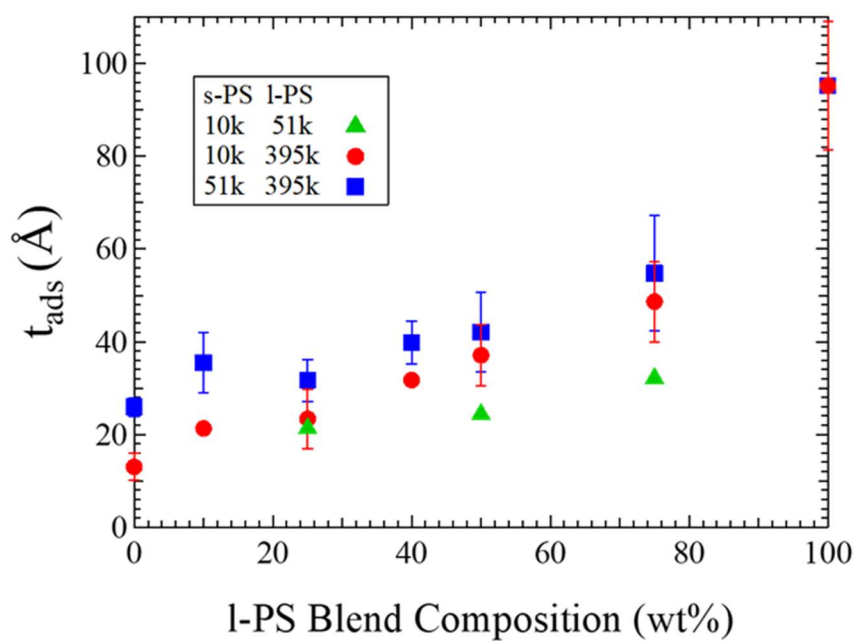


Fig. 3-18 XR 測定から求めた吸着層厚み t_{ads} (Å)

Table. 3-10 各試料のフィッティングにおける R 因子

s-PS:l-PS	PS10k/dPS50k	PS10k/dPS390k	PS51k/dPS390k
100:0	0.024	0.026	0.024
90:10	-	0.024	0.023
75:25	0.026	0.027	0.027
60:40	-	0.025	0.024
50:50	0.024	0.028	0.021
25:75	0.025	0.026	0.026
0:100	0.023	0.021	0.021

3-2-2 中性子反射率測定

ブレンド吸着層の膜深さ方向における l-dPS 成分の分布を調べるため、中性子反射率測定を行った。以下の Fig. 3-19 ~ Fig. 3-24 に中性子反射率プロファイルおよび、そのフィッティングから得られた SLD プロファイルを示す。SLD プロファイルの左側は基板界面側を示し、右側が空気界面を示す。また、プロファイルの左端は基板および自然酸化層を示し、それより右側の領域が吸着層を示す。膜厚が非常に薄いことから、今回の測定 q レンジの範囲内では膜内部での中性子線の干渉が起こらず、いずれのプロファイルにおいてもフリンジが見られなかったため、X 線反射率測定の結果を基に膜厚を決定した。解析には自然酸化層を有する Si 基板上に、PS と dPS の混合層が二層存在していると仮定したモデルを用いた。また、分子鎖長に差があり、s-PS は l-PS よりも小さな構造をとることが予想される。従って、基板近傍には s-PS が優先的に存在し、空気界面側が l-dPS に富むことが予測されるため、空気界面側の層の SLD が基板近傍側の層よりも高くなるようにモデルを設定した。解析に用いた条件を Table 3-11 に示す。

Table 3-11 ブレンド吸着層の NR プロファイルに対するフィッティング条件

Material	膜厚 (Å)	散乱長密度 ($\times 10^{-6} \text{Å}$)	粗さ (Å)
PS/dPS	Estimated by XR	1.41 ~ 6.14	Free
PS/dPS	Estimated by XR	1.41 ~ 6.14	Free
SiO _x	12	2.88	3.1
Si	Inf	2.07	1

解析の結果、いずれの混合組成・熱処理時間においても、l-dPS の混合組成に比例して SLD プロファイルの SLD 値が全体的に高くなっており、吸着層内に占める l-dPS の割合が、その仕込み量に対応して高くなることが明らかとなった。Fig. 3-19, Fig. 3-20 は PS10k と dPS50k のブレンドで作製した吸着層のデータを、Fig. 3-21 ~ Fig. 3-24 は、l-dPS として分子量が特に高い dPS390k を用いた場合を示し、s-PS の分子量が違う場合のデータを比較している。フィッティングの結果、層全体における SLD 値は 10k と 50k のブレンド系よりも高くなり、l-dPS の

組成が高い場合において、ほぼ dPS 成分と同等の SLD 値を示した。また、s-PS の分子量が低い場合にその傾向は強くなり、二成分の分子量差が大きい場合に、より高分子量成分が占める体積が大きくなる傾向がみられた。

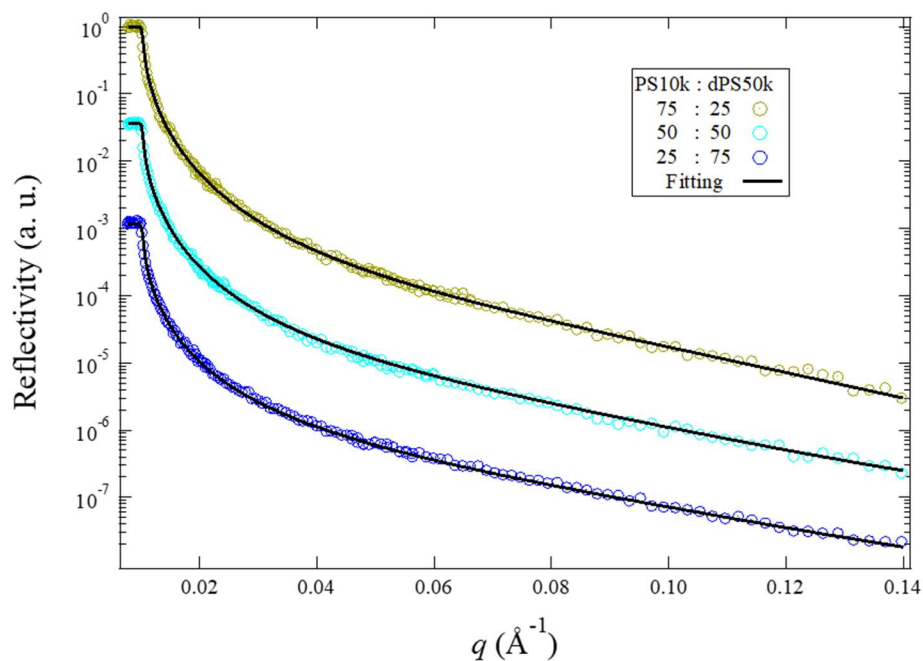


Fig. 3-19 PS10k-dPS50k ブレンド膜 (熱アニール 10 h) から作製した吸着層の中性子反射率プロファイル

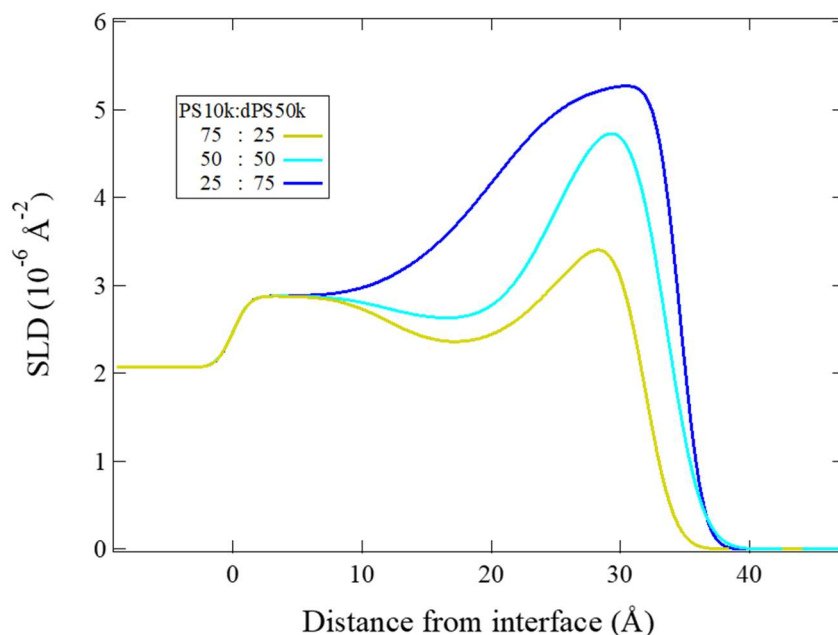


Fig. 3-20 PS51k-dPS50k ブレンド膜 (熱アニール 10 h) から作製した吸着層の SLD プロファイル

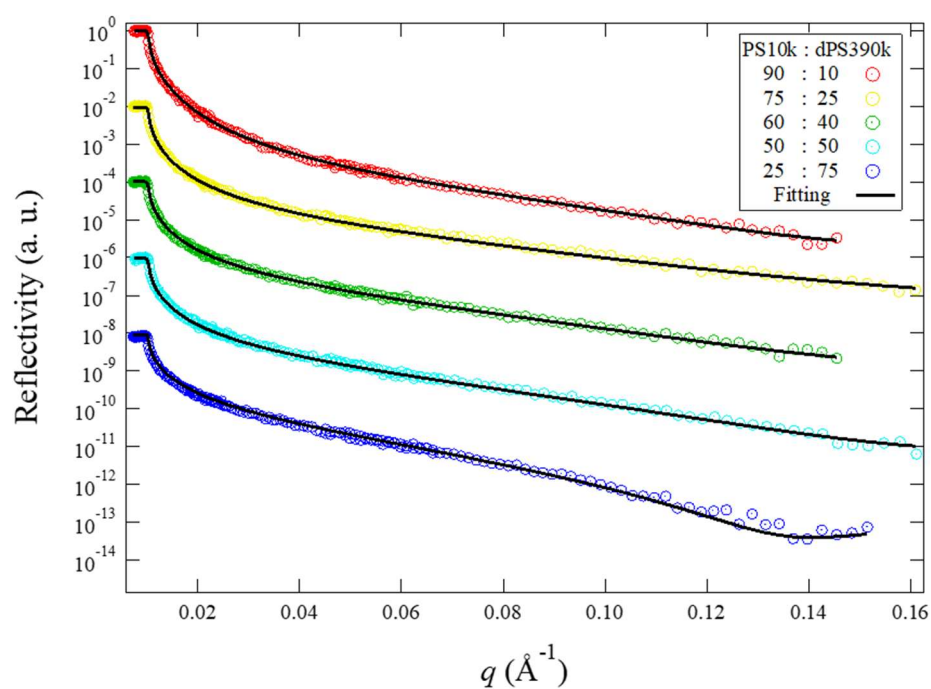


Fig. 3-21 PS10k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の中性子反射率プロファイル

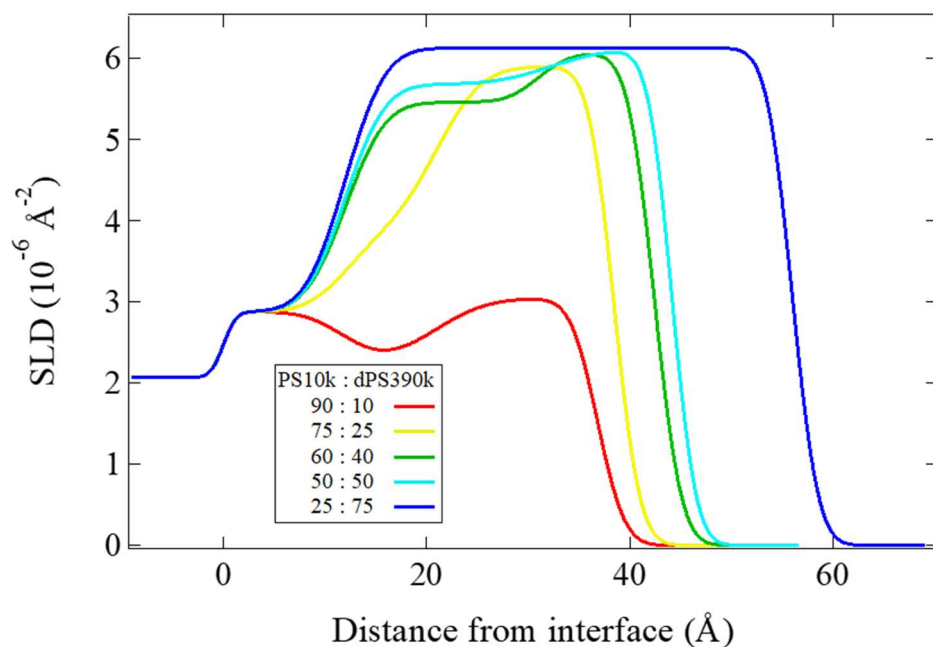


Fig. 3-22 PS10k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の SLD プロファイル

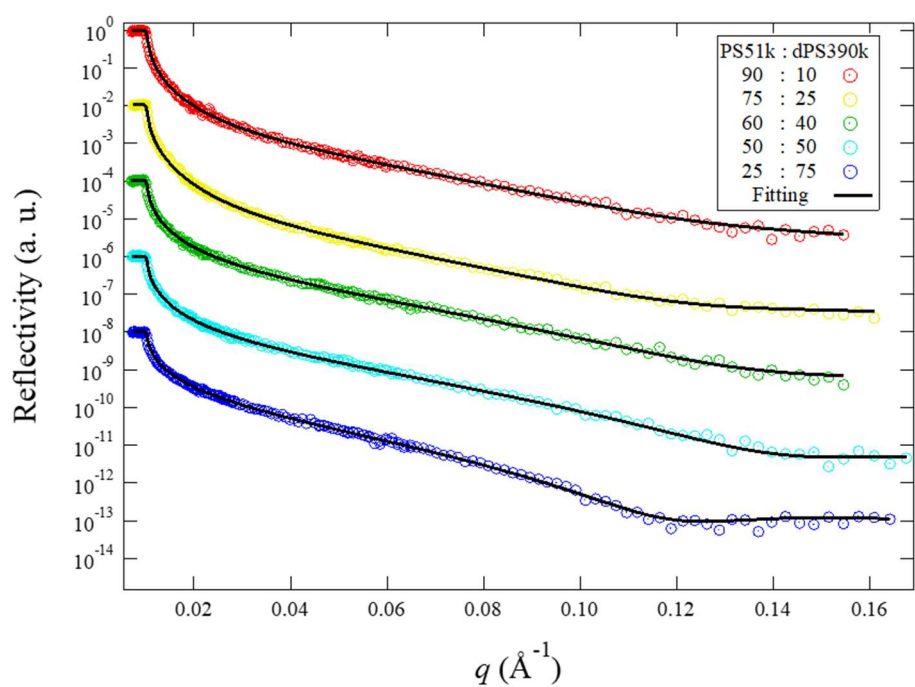


Fig. 3-23 PS51k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の中性子反射率プロファイル

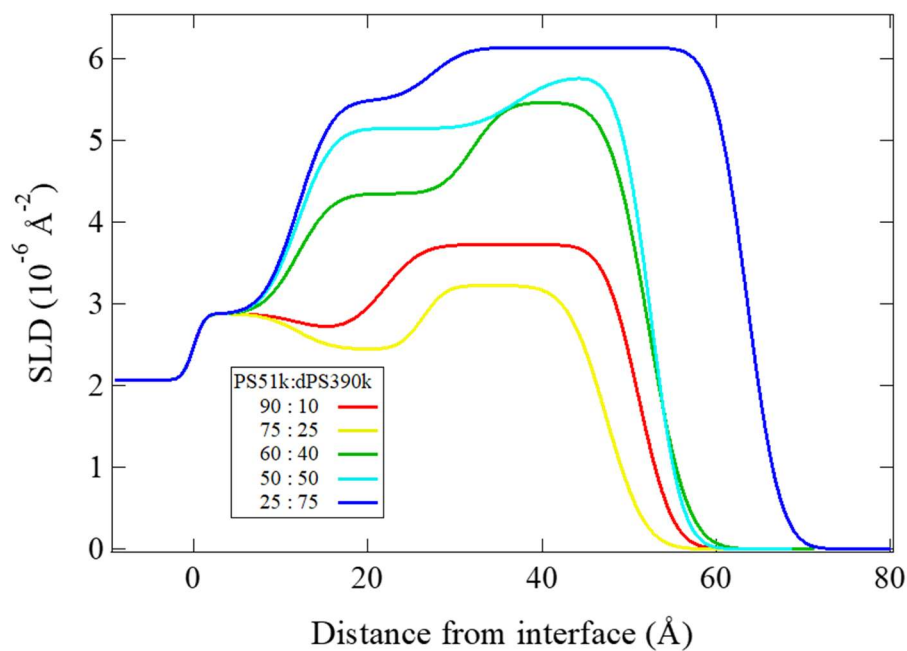


Fig. 3-24 PS51k-dPS390k ブレンド膜 (熱アニール 48 h) から作製した吸着層の SLD プロファイル

3-3 ブレンド膜および吸着層における重水素化成分の体積分率

溶媒浸漬後の吸着層について、XR 測定の結果より、バルクと比較した密度の低下が見られた。したがって、次式を用いて残留ポリマーの体積分率を求め、理論上の膜密度で割ることで、吸着層における空気の体積分率 φ_{air} を計算した。

$$\rho_{film} = \frac{\rho_{dPS}/m_{dPS} + \rho_{hPS}/m_{hPS}}{m_{dPS} + m_{hPS}} \quad (13)$$

$$\varphi_{air} = 1 - \frac{\rho_{XR}}{\rho_{film}} \quad (14)$$

ここで、 ρ_{film} , ρ_{dPS} , ρ_{hPS} , ρ_{XR} はそれぞれブレンド薄膜、重水素化試料、軽水素試料、XR のフィッティングから得られた吸着層の密度である。それぞれの質量密度は以下の Table 3-11 に示す値を使用した。

Table 3-11 各物質の質量密度

Material	質量密度 (g/cm ³)
PS	1.05
dPS	1.12
Air	0

ブレンド膜の基板近傍、および吸着層において仕込み値よりも高い SLD 値を持つ層が形成されていたことから、これらの試料において l-dPS が優先的に存在する傾向が見られた。そこで、SLD プロファイルより、その体積分率を定量的に求めた。重水素化試料、軽水素試料および空気の体積分率の総和が 1 であること、フィッティングにより得られた SLD 値は各成分の SLD 値と体積分率の積を足し合わせた値であることから、次式が成立する。

$$\varphi_{dPS} + \varphi_{hPS} + \varphi_{air} = 1 \quad (15)$$

$$SLD_{NR}(z) = \varphi_{dPS}(z)SLD_{dPS} + \varphi_{hPS}(z)SLD_{hPS} + \varphi_{air}(z)SLD_{air} \quad (16)$$

ここで φ_{dPS} 、 φ_{hPS} 、 φ_{air} はそれぞれ dPS,hPS,および空気の体積分率(vol%)を表し、 SLD_{dPS} 、 SLD_{hPS} 、 SLD_{air} 、 SLD_{NR} はそれぞれ dPS、hPS、空気、およびフィッテ

イングにより得られたある点 z における SLD 値(10^{-6}\AA^{-2})を示す。これらの関係式より、規格化厚さ Z における dPS 成分の体積分率 ϕ_{dPS} を算出した。また、基板近傍の情報を抽出するために、ブレンド膜については SLD 値が製膜時の仕込み SLD 値よりも高い領域に対し(Fig. 3-25(a))計算し、吸着層については膜全体(Fig. 3-25(b))に対して計算を行った。また、吸着層における ϕ_{dPS} は、空気の体積分率 ϕ_{air} を差し引いた上で計算し、 $\phi_{dPS} + \phi_{hPS} = 1$ となるように表した。

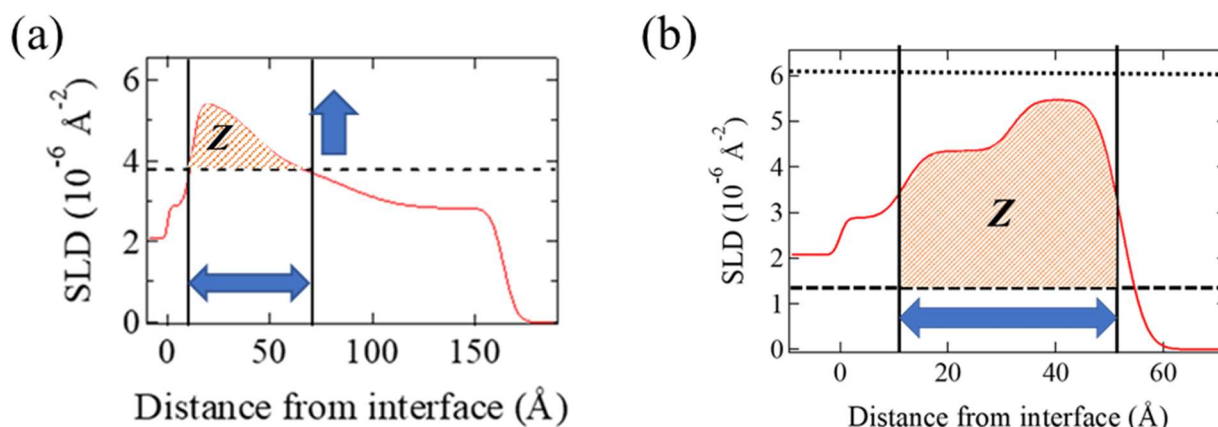


Fig. 3-25 (a)ブレンド膜および(b)吸着層における SLD プロファイル中の規格化厚さ Z の定義範囲

Fig. 3-26 に、吸着層およびブレンド膜基板界面における dPS 成分の体積分率を、dPS の混合組成に対してプロットしたグラフを示す。破線は溶液における dPS 成分のブレンド組成に対応し、マーカーがこの破線より上であれば dPS 成分に富み、下であれば dPS 成分が枯渇していることを表す。また、クローズマーカーがブレンド膜、オープンマーカーが吸着層における体積分率を表し、浸漬前後での dPS 成分の体積分率を比較している。溶媒浸漬前後のマーカーを比較すると、PS10k と dPS50k のブレンド系においては溶媒浸漬に伴い ϕ_{dPS} が減少し、高分子量成分が優先的に溶出されたことが示唆された。一方、dPS390k のブレンド系においては溶媒浸漬に伴い ϕ_{dPS} が増加したことから、低分子量成分が優先的に溶出されたことが示唆された。また、s-PS として 10k を用いた場合と 51k を用いた場合で比較すると、PS10k をブレンドした場合、すなわち s-PS と l-PS の

分子量の差が大きい場合に、s-PS が優先的に溶出され、吸着層に占める l-PS の割合が高くなることが判った。

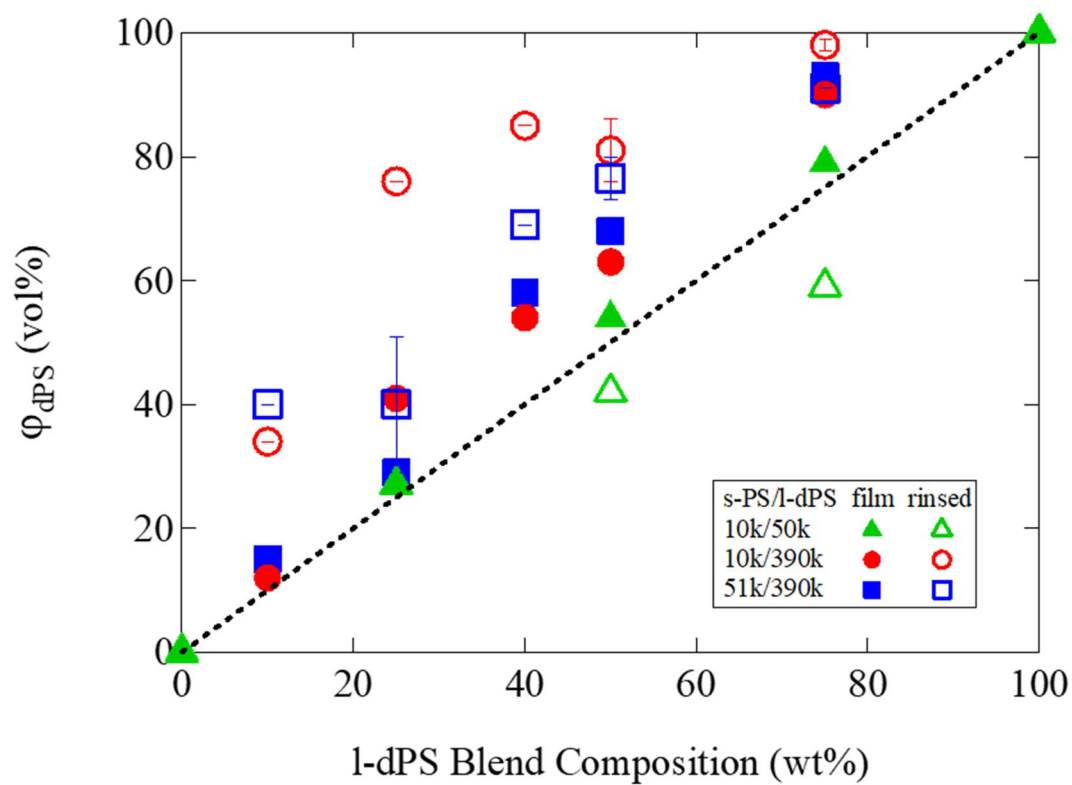


Fig. 3-26 ブレンド膜の基板近傍、およびブレンド吸着層における重水素化成分の体積分率

3-4 積層試料の熱的安定性評価

3-4-1 光学顕微鏡観察

s-PS と l-PS のブレンド薄膜から作製した吸着層上に PS10k のトルエン溶液をスピコートし、積層薄膜を作製した。この試料に対し、140℃で 9 時間加熱処理した後の膜表面を光学顕微鏡で観察した。また熱処理前後で X 線反射率測定を行った。吸着層の PS 組成比および分子量毎の光学顕微鏡観察の結果を、Fig. 3-27～Fig. 3-32 に示す。光学顕微鏡観察の結果、吸着層による改質を行っていない基板上、および PS10k 単独の吸着層上の PS10k 膜は脱濡れによる穴が比較的広範囲で形成されていた。PS10k:PS51k=75:25 の吸着層上の PS10k 膜でも同様に脱濡れを起こす傾向が明らかとなったが、脱濡れの穴が生じる範囲は上記の試料よりも小さかった。一方、残りの組成比で作製した吸着層上の PS 膜では脱濡れがほぼ観察されず、熱処理後も平滑な表面を示していた。したがって、分子量の高い PS が吸着層に含まれることにより、上層 PS 膜の脱濡れが抑制される傾向を示した。

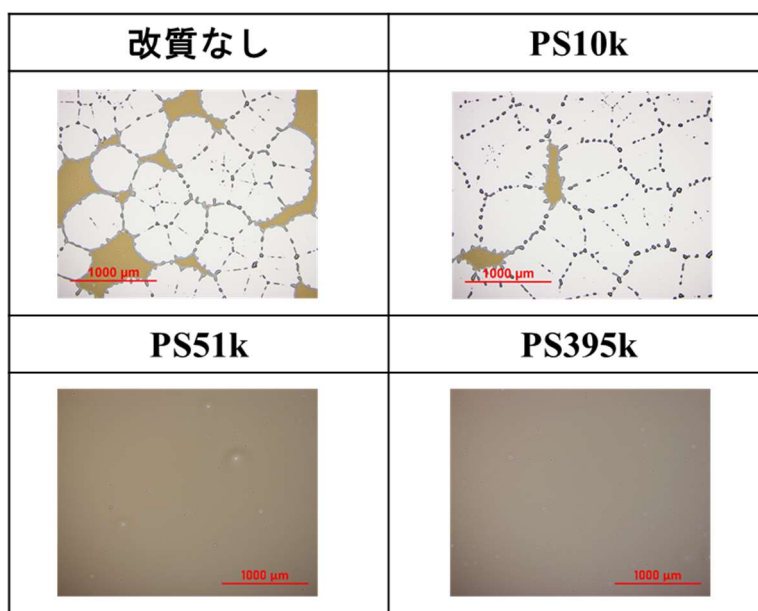


Fig. 3-27 吸着層による改質なし、または単独 PS 吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

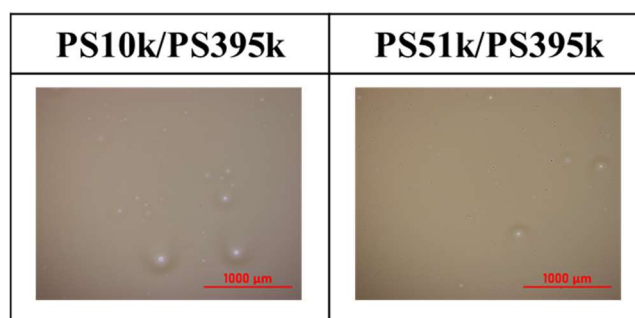


Fig. 3-28 s-PS:l-PS=90:10 のブレンド吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

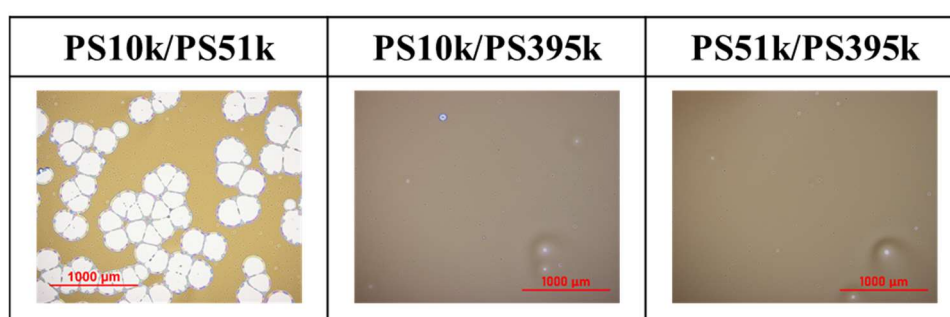


Fig. 3-29 s-PS:l-PS=75:25 のブレンド膜から作製した吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

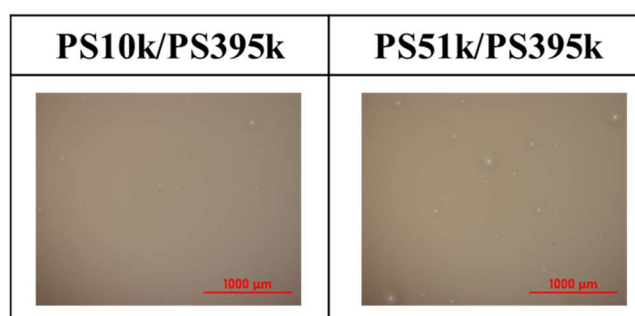


Fig. 3-30 s-PS:l-PS=60:40 のブレンド膜から作製した吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

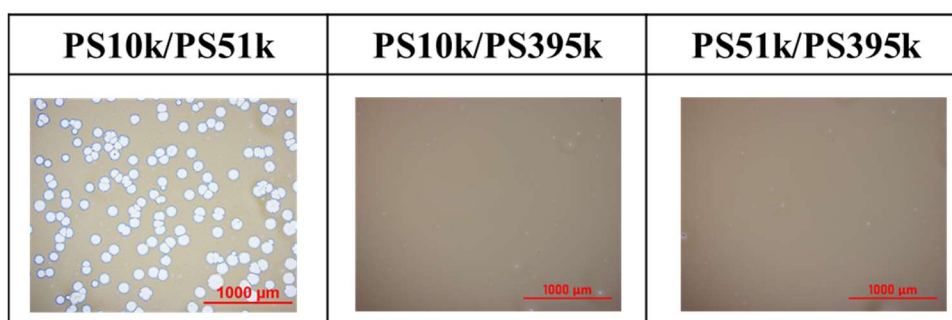


Fig. 3-31 s-PS:l-PS=50:50 のブレンド膜から作製した吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

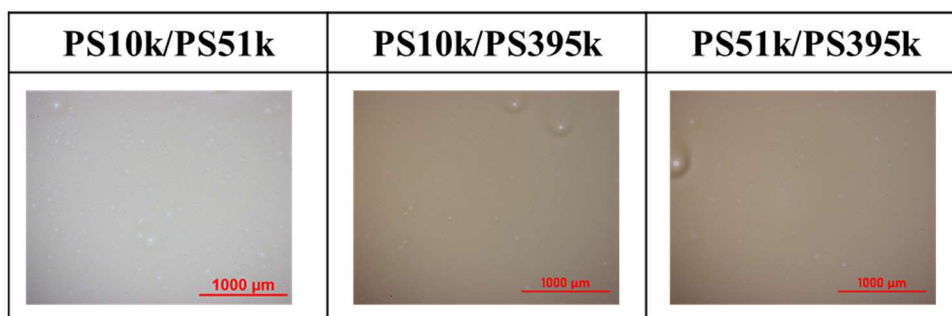


Fig. 3-32 s-PS:l-PS=25:75 のブレンド膜から作製した吸着層上 PS10k 薄膜の熱処理後の光学顕微鏡画像

-

3-4-2 X 線反射率測定

X 線反射率測定より、熱処理に伴う表面粗さの変化を調べた。Fig. 3-33 ~ Fig. 3-36 はそれぞれ単独の PS 吸着層上、PS10k と PS51k、PS10k と PS395k および PS51k と PS395k のブレンド吸着層上に PS10k をスピコートした膜に対し、140°Cで9時間の真空加熱を行った前後で、XR 測定を行った結果を示す。3-1 項で示した通り、X 線は電子密度の差を識別するが、PS と dPS の間には電子密度差が無い。したがって、反射率の減衰は密度分布の影響を受けず、膜の表面粗さをよく反映している。

熱処理の前後で反射率プロファイルと比較すると、シリコン基板上に作製した PS10k 薄膜においては、熱処理に伴い反射率プロファイルが大きく減衰し、脱濡れにより元の薄膜の形状が維持できていないことが示唆された。PS10k 単独吸着層、および PS10k:PS51k=75:25 のブレンド吸着層上に作製した PS10k 薄膜において、熱処理に伴い反射率プロファイルが減衰する様子が見られたが、その程度はシリコン基板上の PS 膜よりも小さく、ある程度元の薄膜の形状を維持しつつ、表面が粗くなったことが示唆された。一方、PS51k,PS395k の単独吸着層および、I-PS として PS395k を混合した吸着層上に作製した PS10k 薄膜においては、この減衰が抑制されており、熱処理後も平滑な表面を保っていることが示唆された。したがって、X 線反射率測定からも、吸着層への I-PS の混合により、その上の PS 薄膜の熱的安定性が向上することが判った。

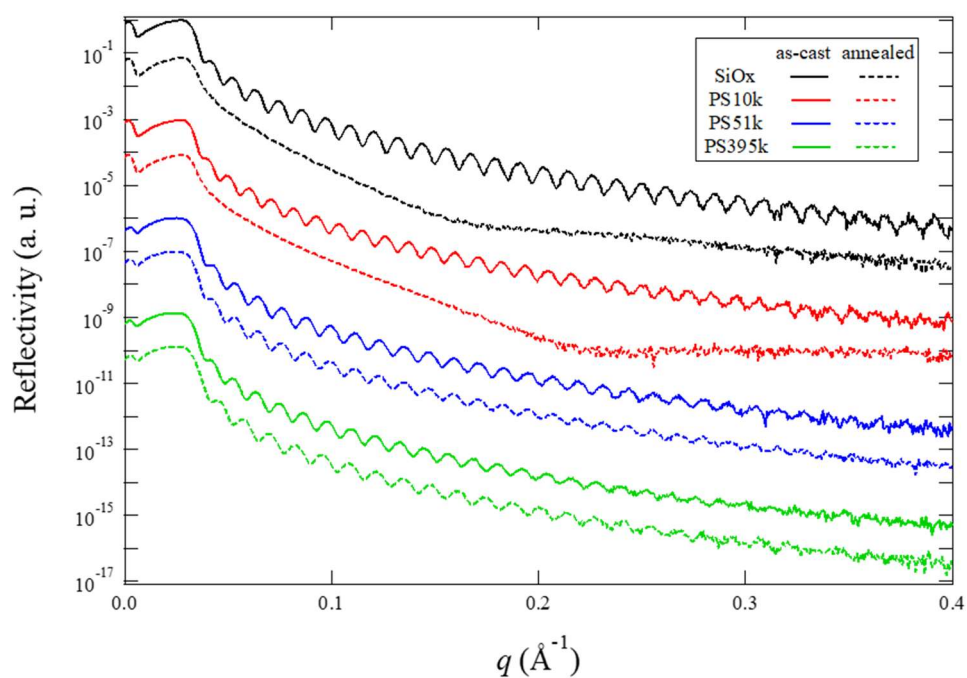


Fig. 3-33 Si 基板および PS 単独吸着層上に PS10k 薄膜を作製した試料の熱処理前後の X 線反射率プロファイル

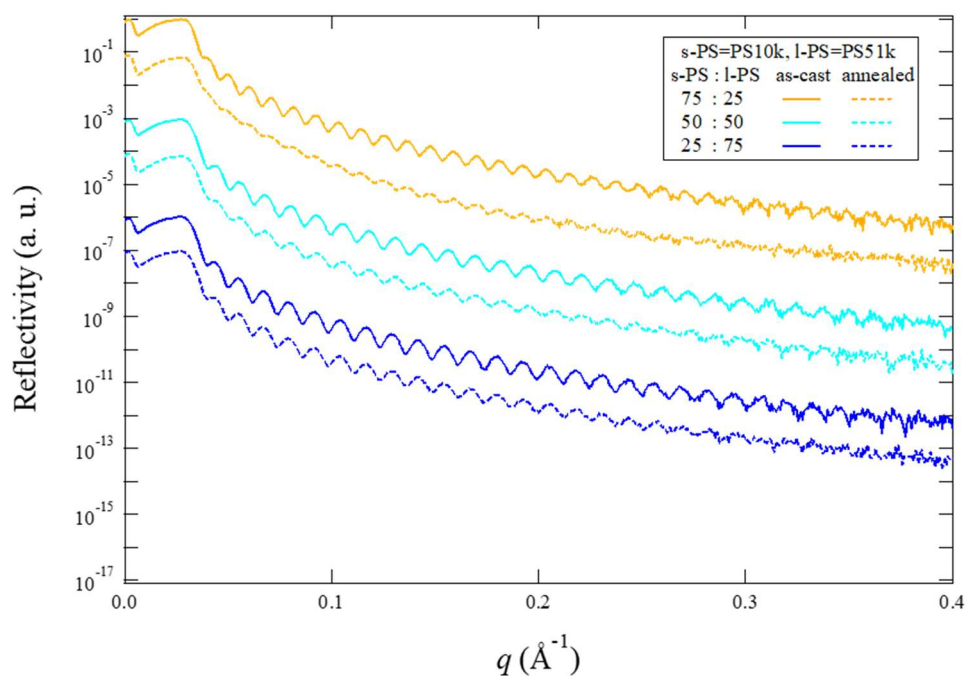


Fig. 3-34 PS10k、PS51k ブレンド吸着層上に PS10k 薄膜を作製した試料の熱処理前後の X 線反射率プロファイル

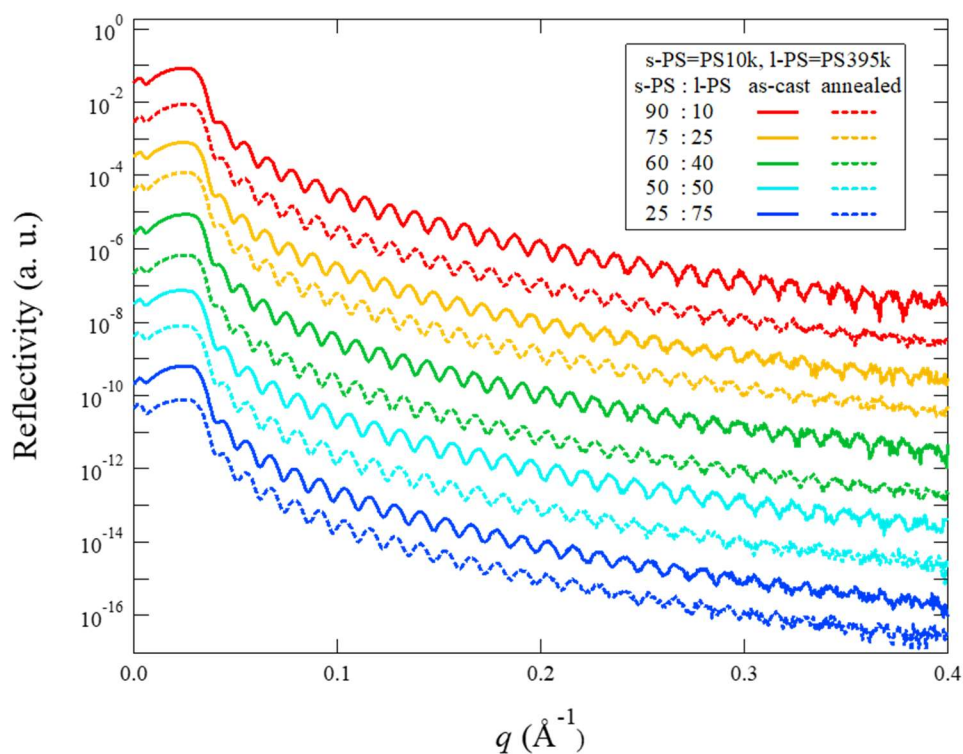


Fig. 3-35 PS10k、PS395k ブレンド吸着層上に PS10k 薄膜を作製した試料の熱処理前後の X 線反射率プロファイル

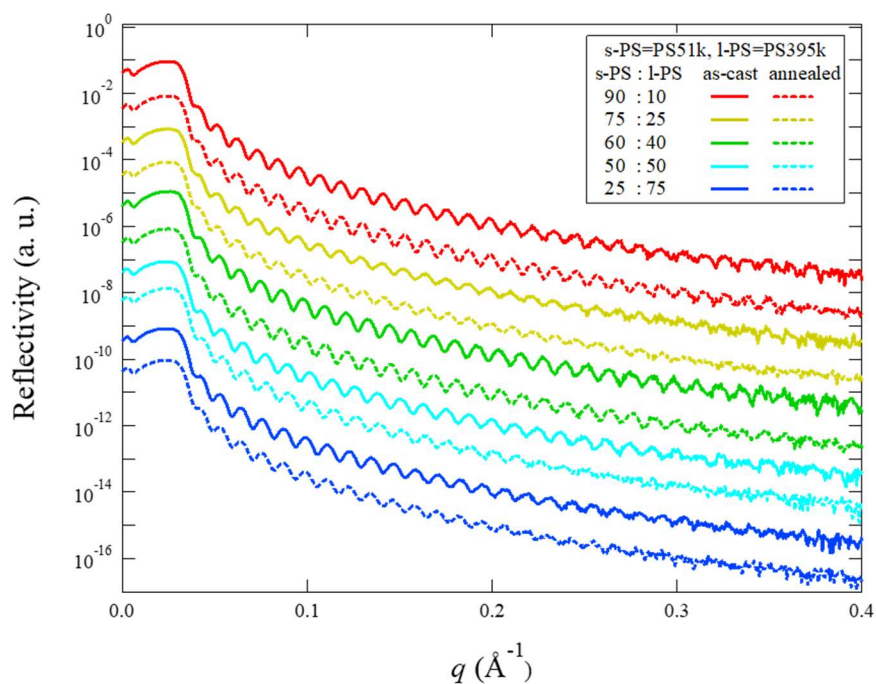


Fig. 3-36 PS51k、PS395k ブレンド吸着層上に PS10k 薄膜を作製した試料の熱処理前後の X 線反射率プロファイル

3-5 中性子反射率測定による吸着層と dPS の界面構造の評価

光学顕微鏡観察の結果より、吸着層における l-PS の混合組成が高く、また l-PS の分子量が高い場合に、脱濡れが抑制される傾向が見られた。この理由を明らかにし、吸着層の混合組成および分子量が吸着層-上層 PS 薄膜界面の構造に及ぼす影響を調べるため、中性子反射率測定を行った。測定は真空加熱処理の前後で行い、真空下、室温条件で行った。熱処理温度および時間の条件について、分子の運動が生じ、かつ脱濡れが生じない条件とした他、測定スケジュールの都合上、PS10k/PS50k ブレンド系では 130 °C で 9 時間、PS10k/PS395k および PS51k/PS395k ブレンド系(l-PS 混合組成 60%以下)では 140°C で 9 時間、単独 PS 吸着層、PS10k/PS395k および PS51k/PS395k ブレンド系(l-PS 混合組成 50%以上)では 140°C で 5 時間とした。また留意点として、10k/51k ブレンド吸着層においては、10 時間の熱処理で作製したものを使用しており、48 時間の熱処理で作製したものについては、今回はデータを得られていない。

吸着層と dPS 層は異なる分子量を有することから、形成される界面は非対称であることが予測される。Motofit の解析プログラムでは界面を誤差関数により記述しており、界面ラフネスはその標準偏差により定義される²²。したがって、二層間の界面プロファイルは対称な形で記述される。そこで、今回は非対称な界面を再現するため、Si 基板、自然酸化層、吸着層と dPS の混合層 2 層、dPS 層の 5 層モデルを仮定して解析を行った。以下にフィッティング条件を示す。

Table 3-6 吸着層-dPS 積層薄膜の NR プロファイルのフィッティング条件

Material	膜厚 (Å)	散乱長密度 ($\times 10^{-6}\text{Å}$)	粗さ(Å)
dPS	Free	6.14	Free
PS/dPS	Free	1.41 ~ 6.14	Free
PS/dPS	Free	1.41 ~ 6.14	Free
SiO _x	12	2.88	3.1
Si	Inf	2.07	1

3-5-1 吸着層-dPS13k 薄膜界面における吸着層の組成依存性

熱処理の前後で中性子反射率測定を行った。各組成における中性子反射率プロファイル、およびフィッティングから得られた SLD プロファイルを、I-PS の混合組成ごとに Fig. 3-37 ~ Fig. 3-60 に示す。本実験では基板界面における挙動に着目しているため、SLD プロファイルは基板界面付近を拡大して示している。反射率プロファイルに着目すると、I-PS の分子量が高く、混合組成が高い試料において、反射率の減衰が激しくなっていた。XR 測定からは表面粗さの増大傾向があまり見られなかったことから、これは吸着層-dPS 層界面の粗さに由来するものであることが予測される。また、Fig. 3-39 および Fig. 3-40 に示す SLD プロファイルに着目すると、PS10k 単独で吸着層を作製した試料においては、熱処理前後のいずれも基板最近傍の SLD 値は概ね hPS の値($1.41 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$)をとっている一方、PS51k、PS395k 単独吸着層および I-PS ブレンド吸着層の試料においては、それよりも高い値を示していた。このことから、吸着層と上層 dPS の間で分子鎖の混合が生じており、上層 dPS の分子が吸着層内に浸透していることが示唆された。またこれらの試料において、熱処理に伴い基板近傍の SLD 値が上昇し、SLD 値が hPS と dPS($6.14 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$)の値の間をとる領域の拡がりが見られたことから、熱処理に伴い二層間での分子の相互拡散が生じたことが示唆された。

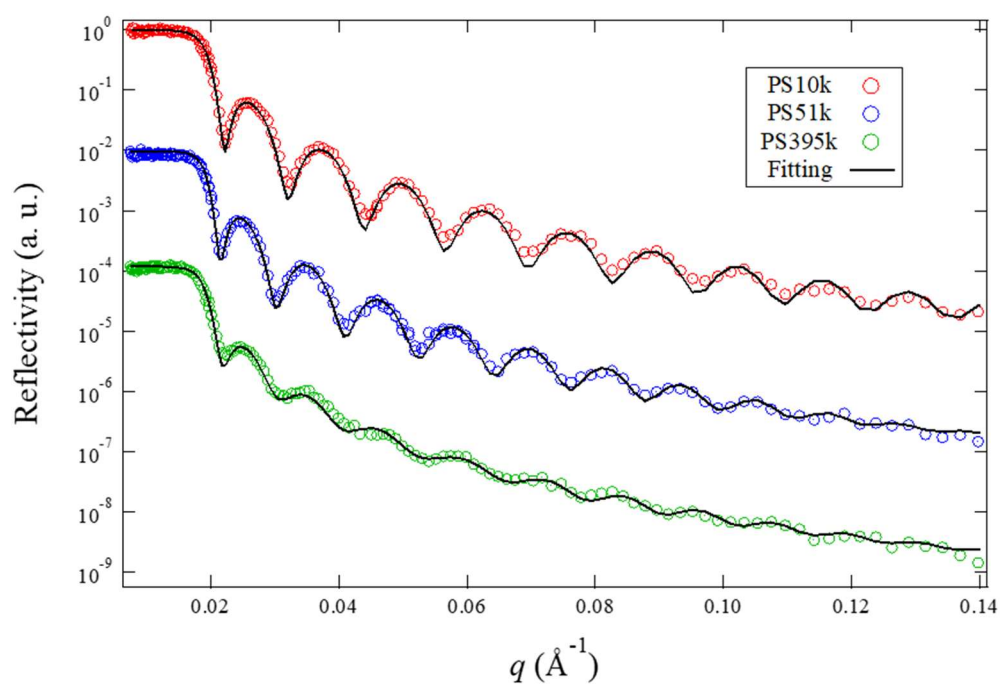


Fig. 3-37 単独の PS 膜から作製した吸着層上に dPS13k 薄膜を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

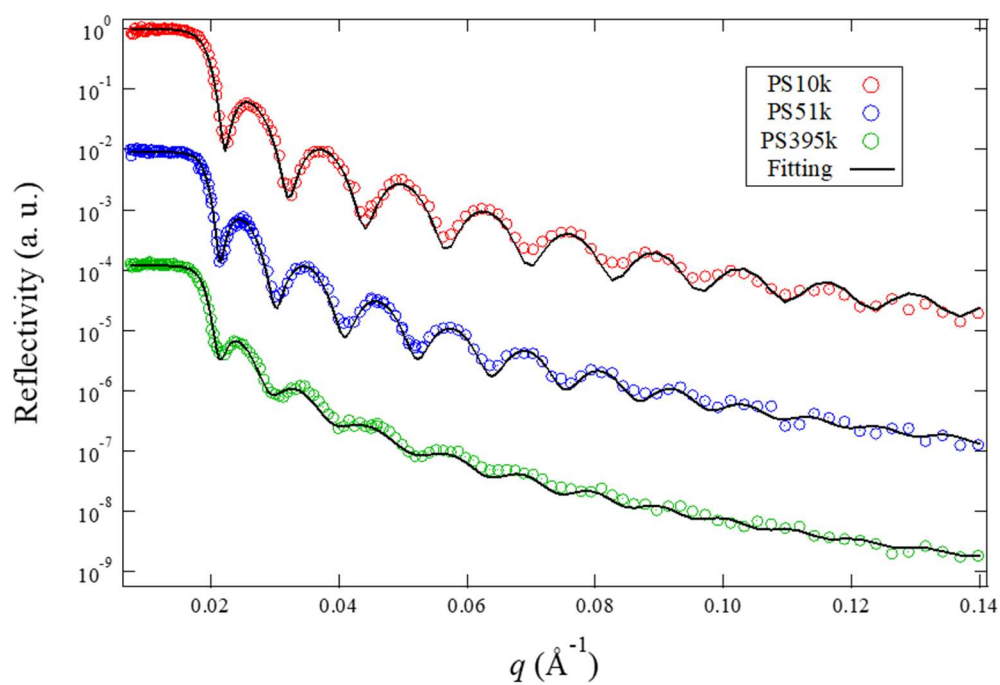


Fig. 3-38 単独の PS 膜から作製した吸着層上に dPS13k 薄膜を作製した試料の熱処理後 (140°C、5 h) の中性子反射率プロファイル

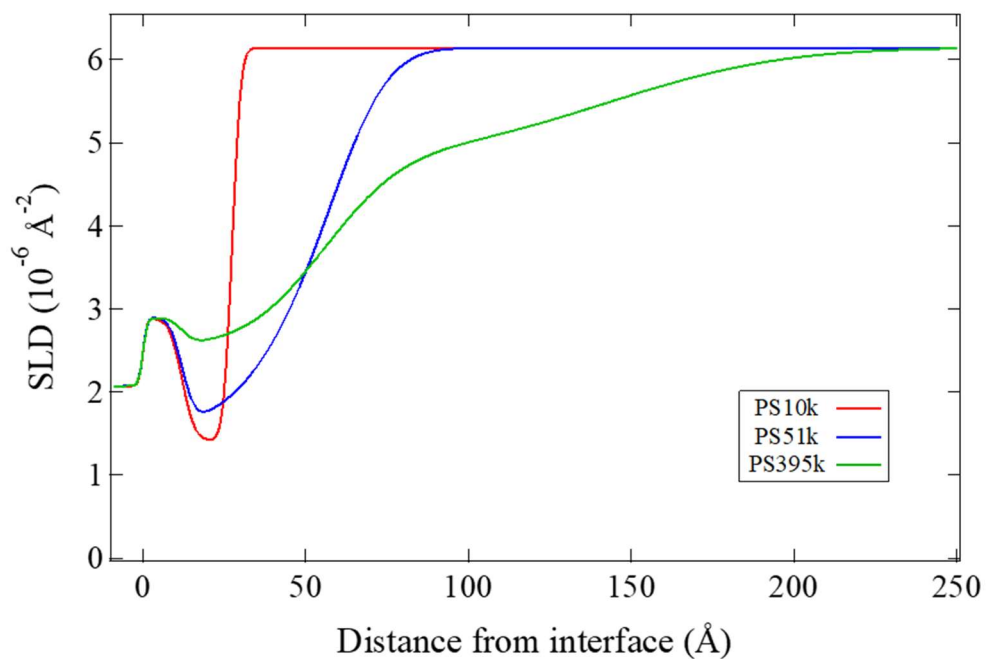


Fig. 3-39 単独の PS 膜から作製した吸着層上に dPS13k 薄膜を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

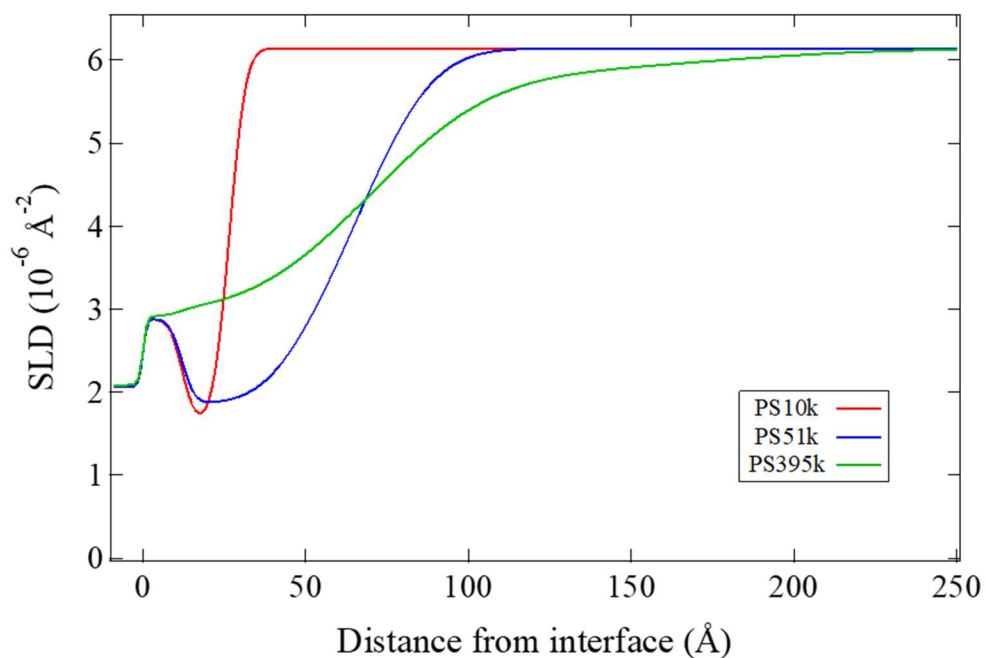


Fig. 3-40 単独の PS 膜から作製した吸着層上に dPS13k 薄膜を作製した試料の熱処理後(140°C、5 h)の界面 SLD プロファイル

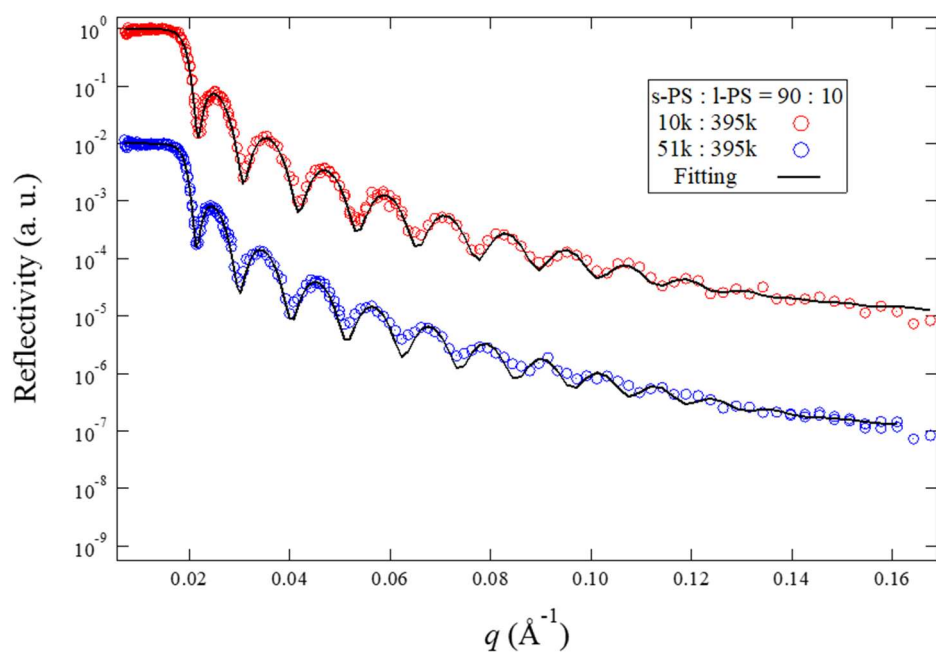


Fig. 3-41 s-PS:l-PS=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

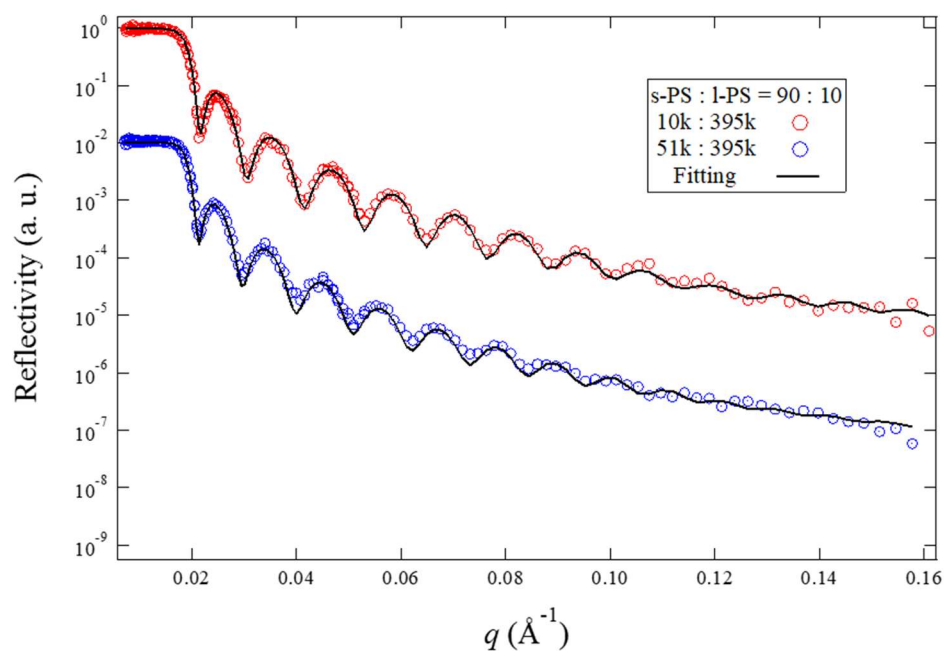


Fig. 3-42 s-PS:l-PS=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の中性子反射率プロファイル

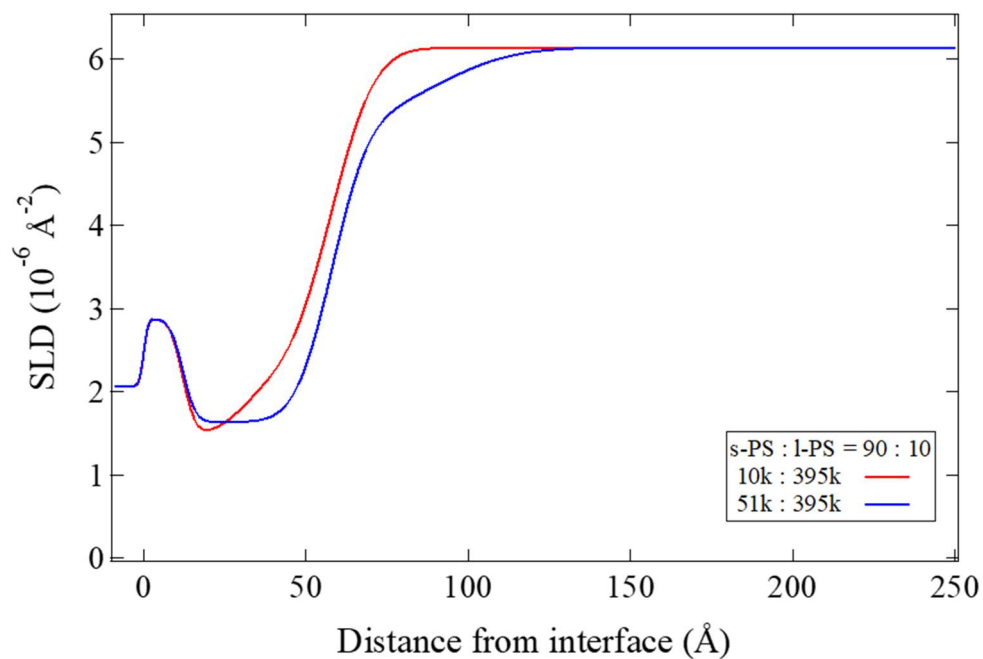


Fig. 3-43 s-PS:l-PS=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

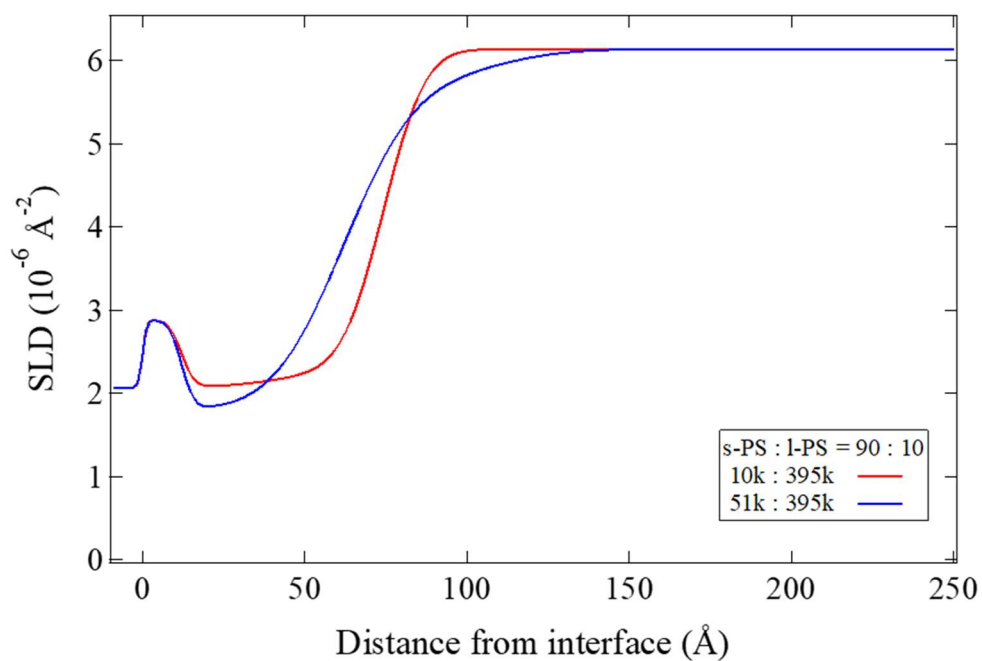


Fig. 3-44 s-PS:l-PS=90:10 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の界面 SLD プロファイル

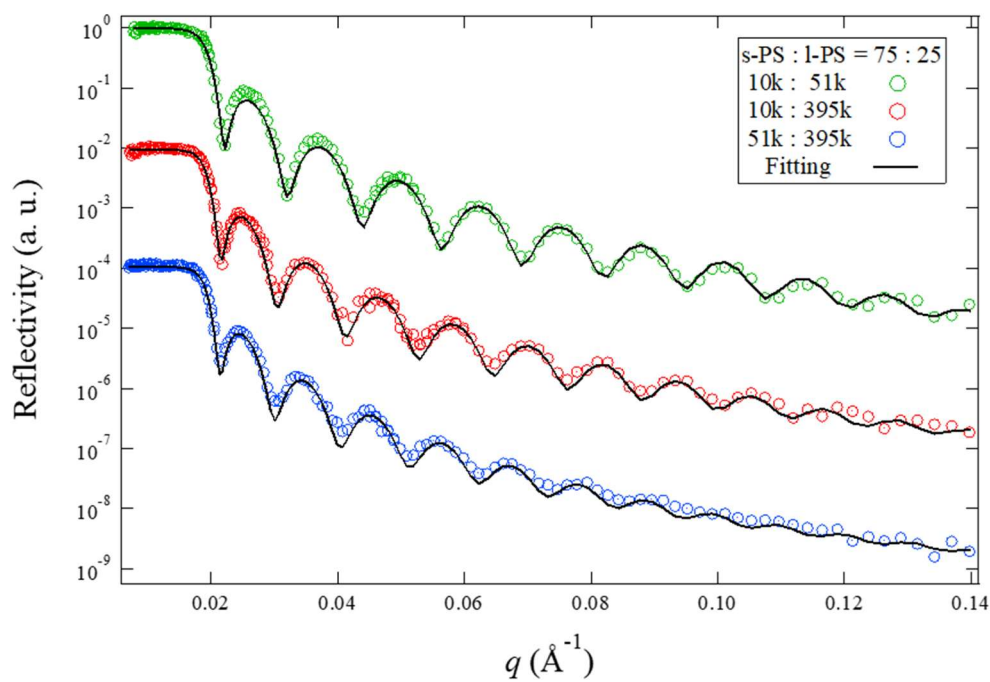


Fig. 3-45 s-PS:l-PS=75:25 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

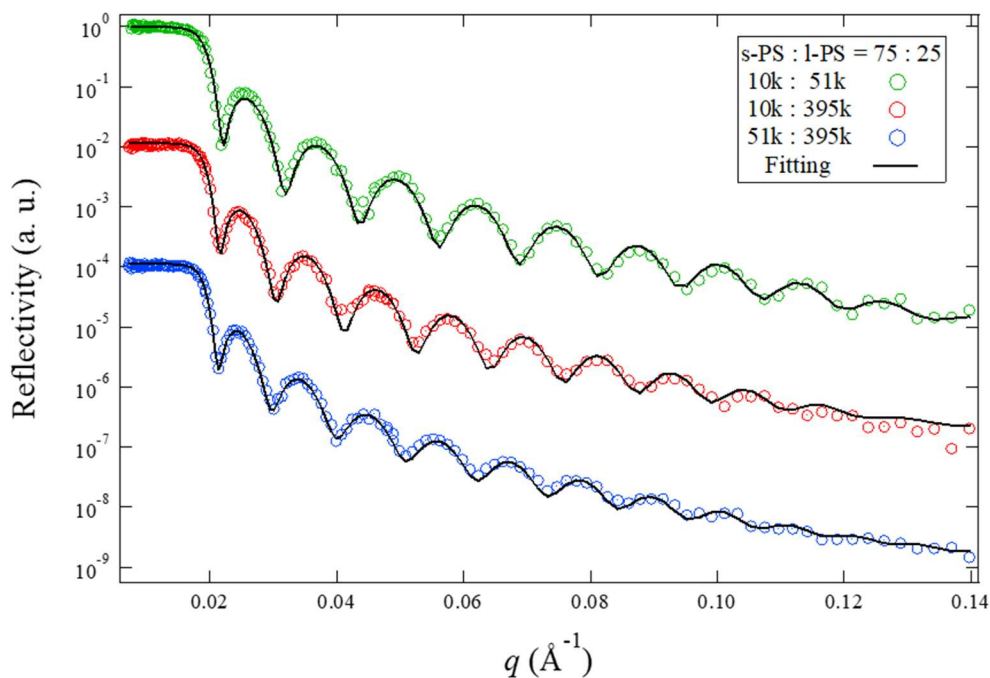


Fig. 3-46 s-PS:l-PS=75:25 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の中性子反射率プロファイル

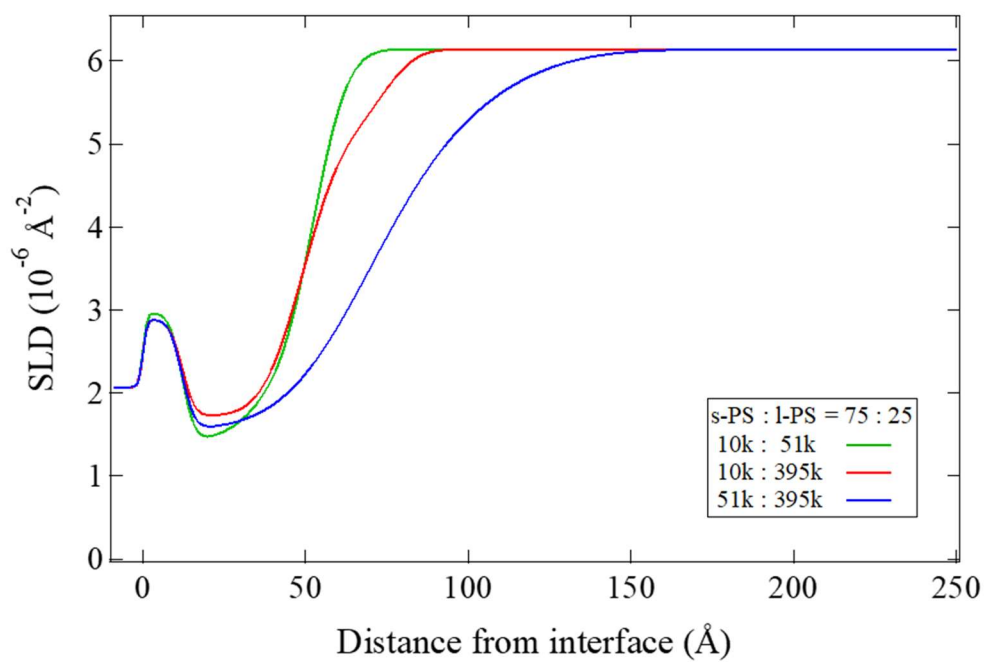


Fig. 3-47 s-PS:l-PS=75:25 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

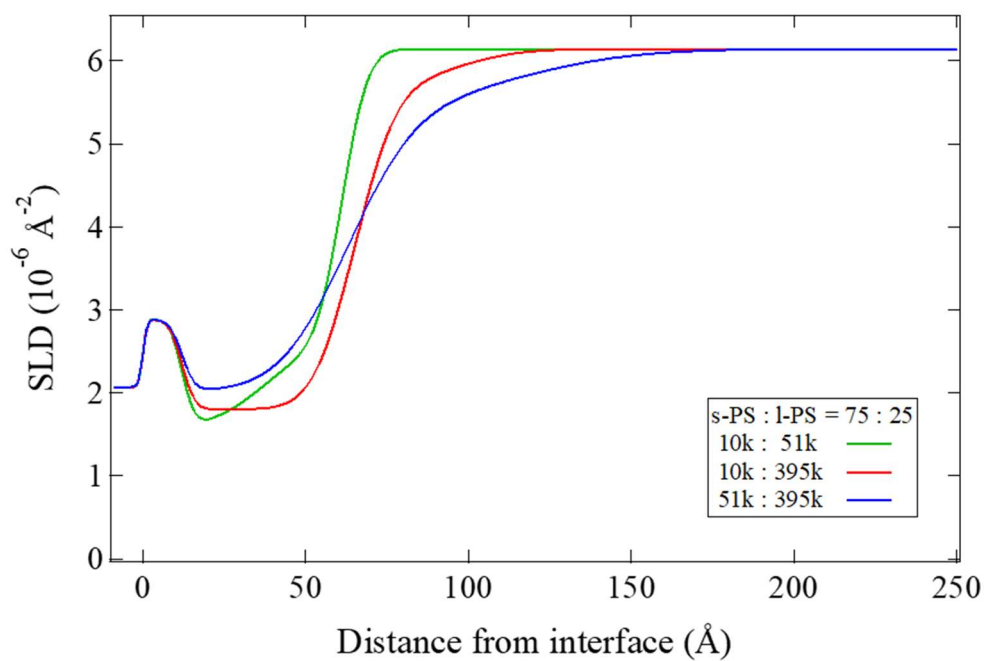


Fig. 3-48 s-PS:l-PS=75:25 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の界面 SLD プロファイル

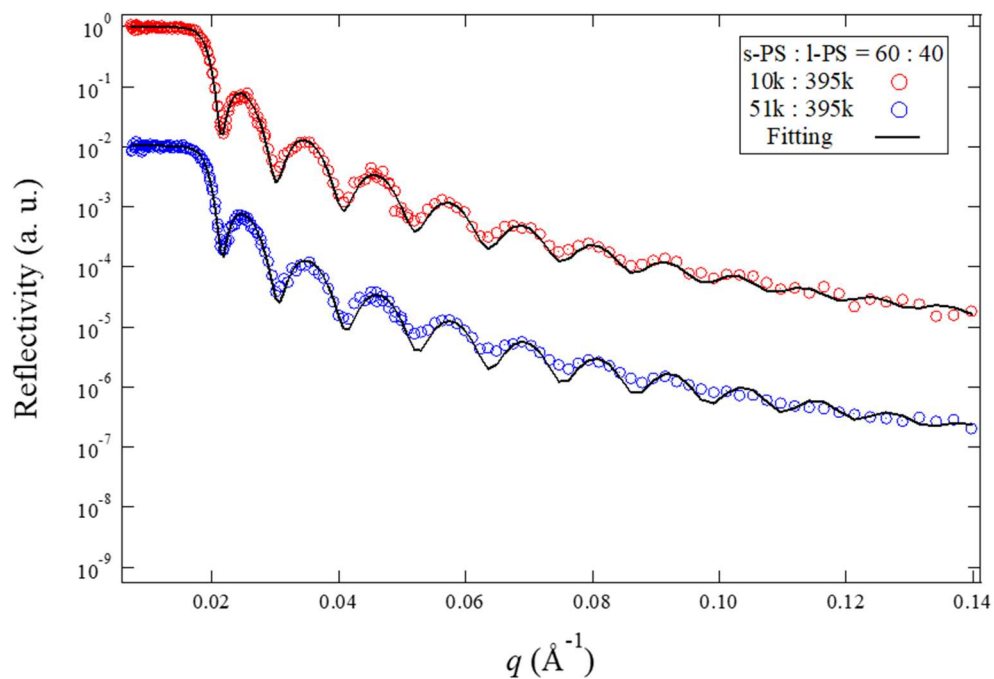


Fig. 3-49 s-PS:l-PS=60:40 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

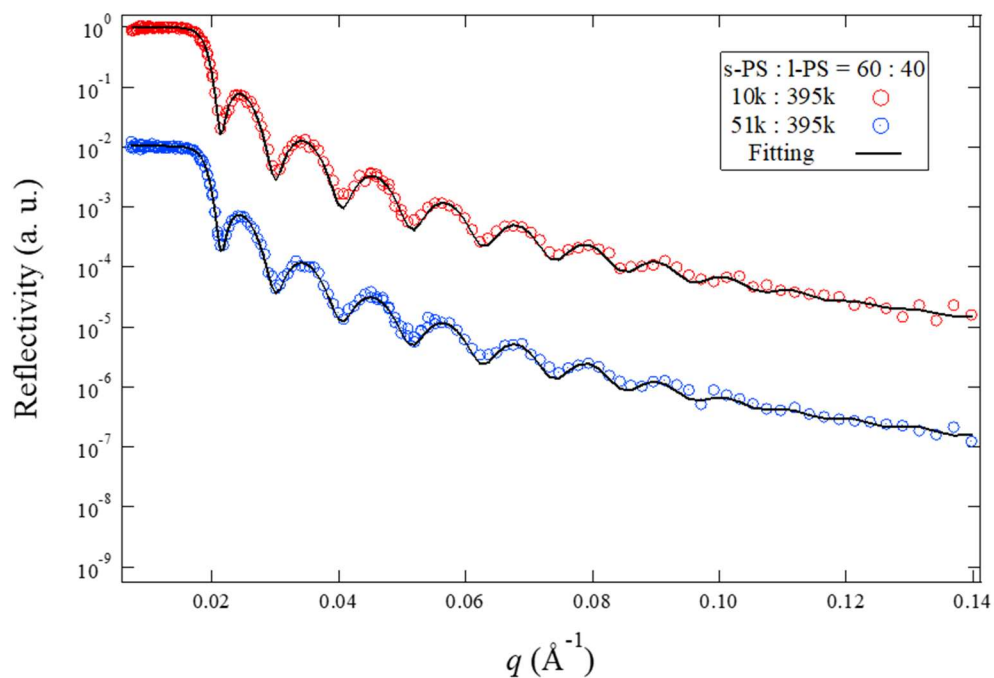


Fig. 3-50 s-PS:l-PS=60:40 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の中性子反射率プロファイル

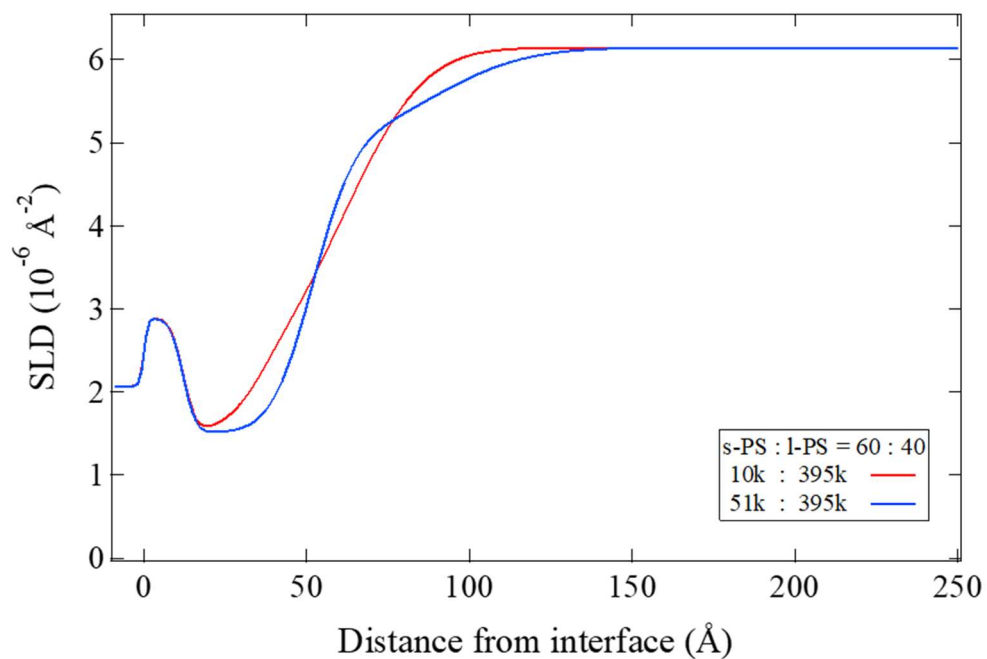


Fig. 3-51 s-PS:l-PS=60:40 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

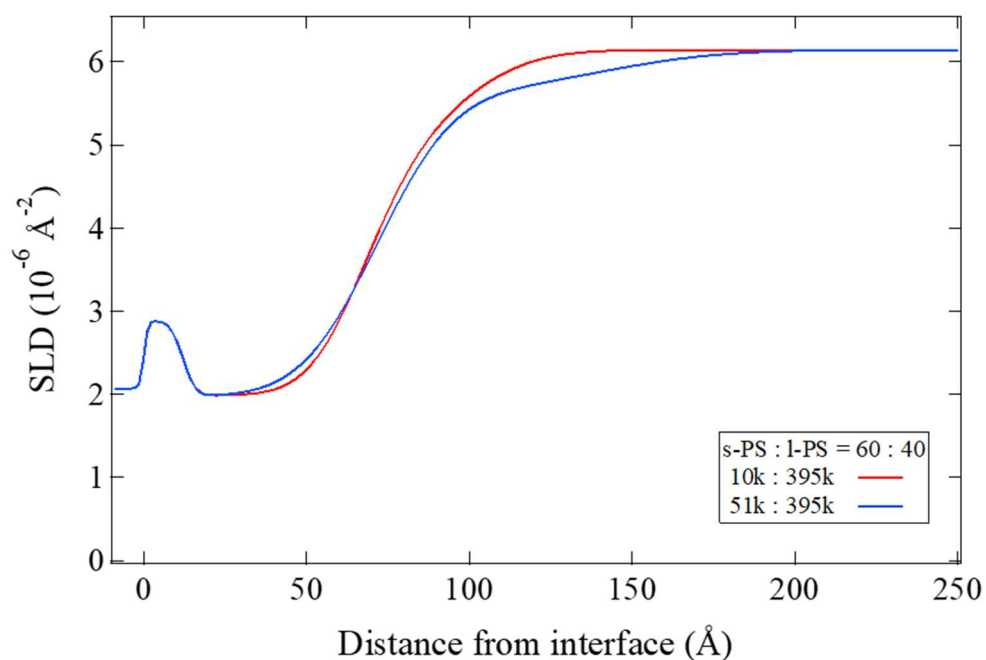


Fig. 3-52 s-PS:l-PS=60:40 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、9 h)の界面 SLD プロファイル

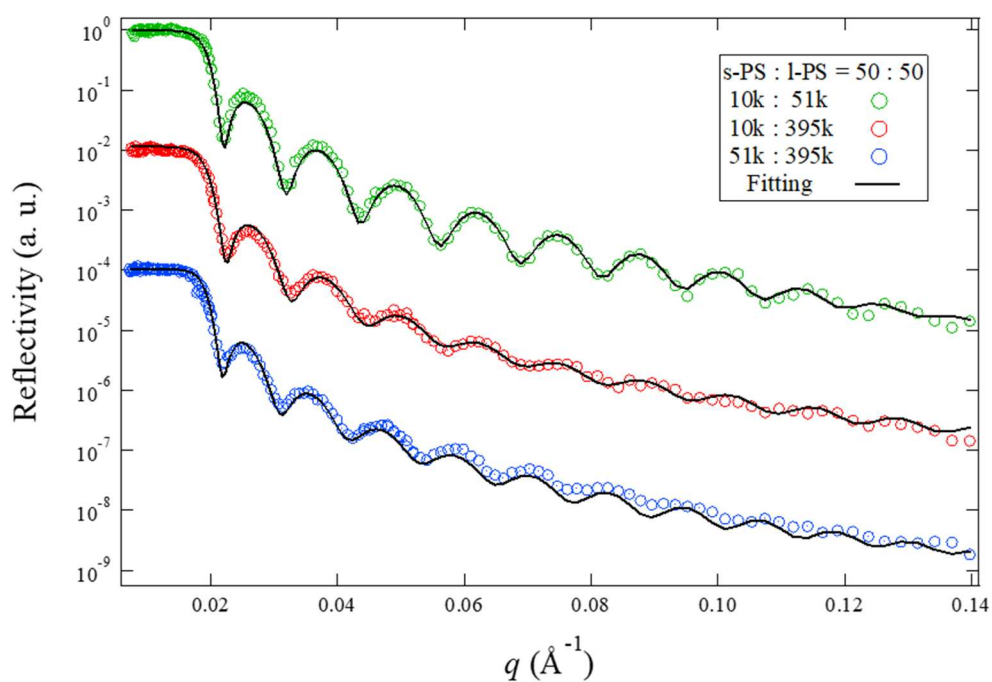


Fig. 3-53 s-PS:l-PS=50:50 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

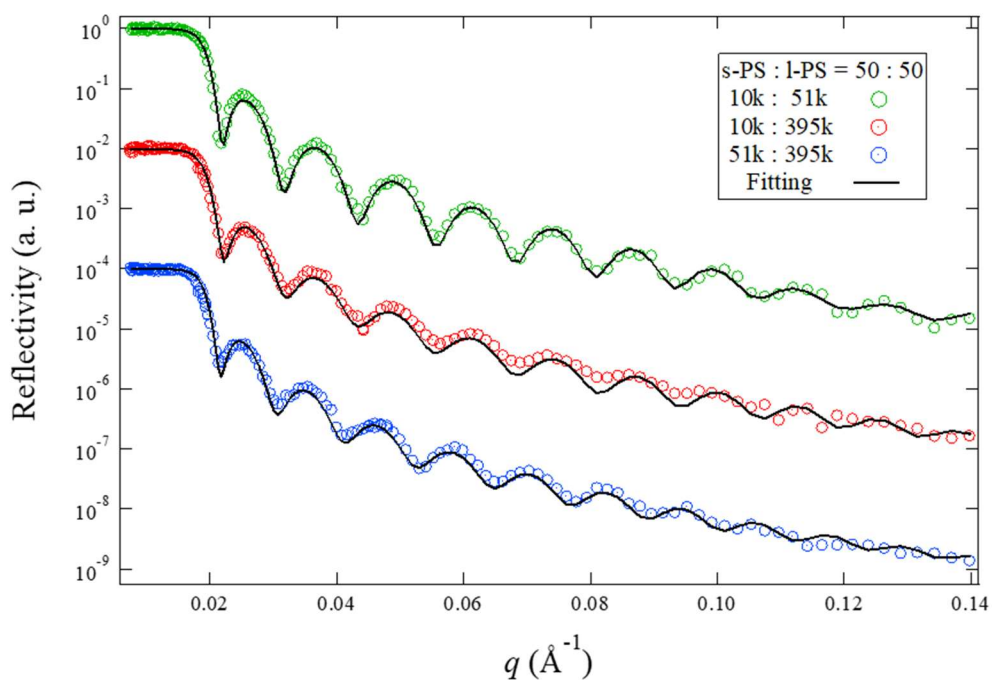


Fig. 3-54 s-PS:l-PS=50:50 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、5 h)の中性子反射率プロファイル

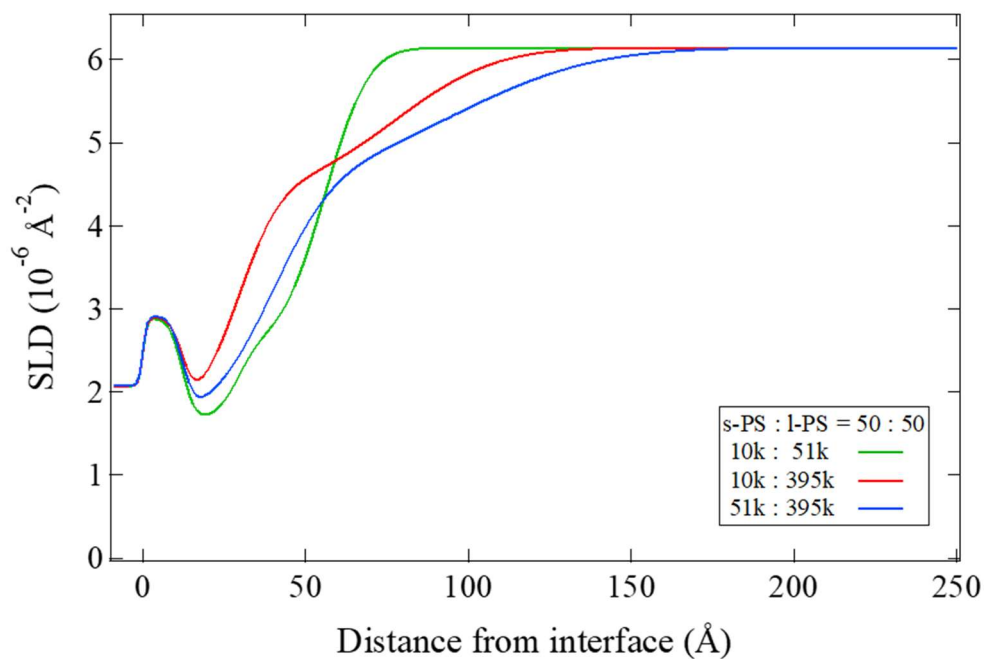


Fig. 3-55 s-PS:l-PS=50:50 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

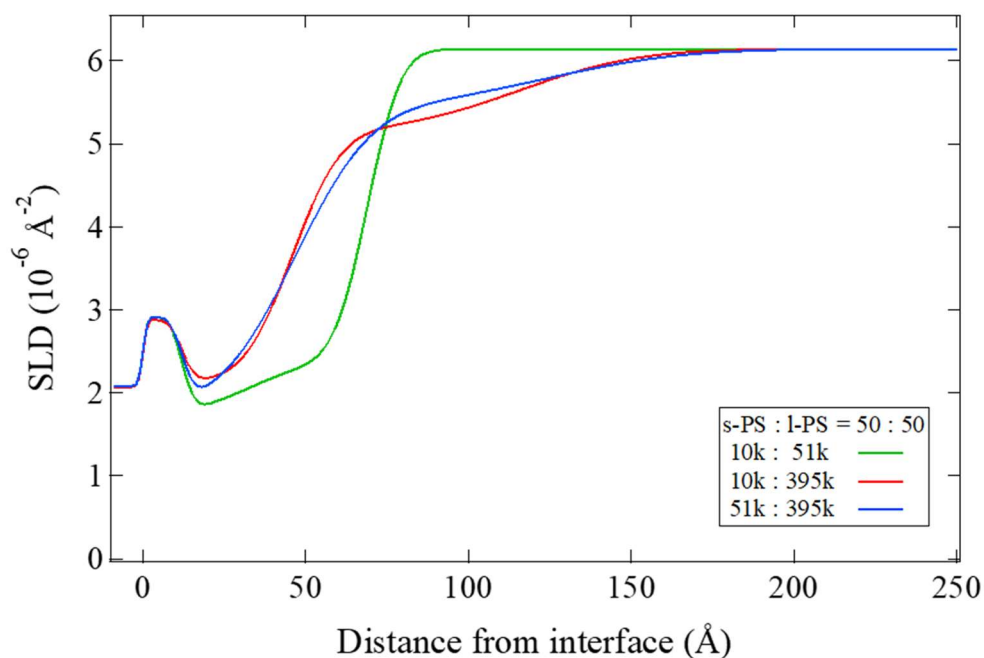


Fig. 3-56 s-PS:l-PS=50:50 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、5 h)の界面 SLD プロファイル

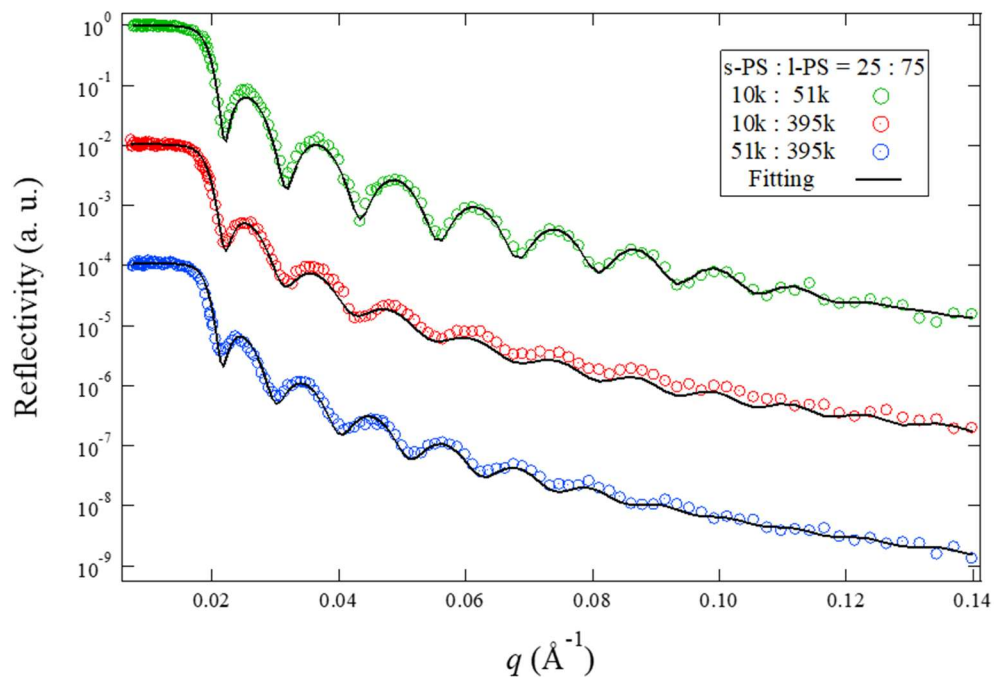


Fig. 3-57 s-PS:l-PS=25:75 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の中性子反射率プロファイル

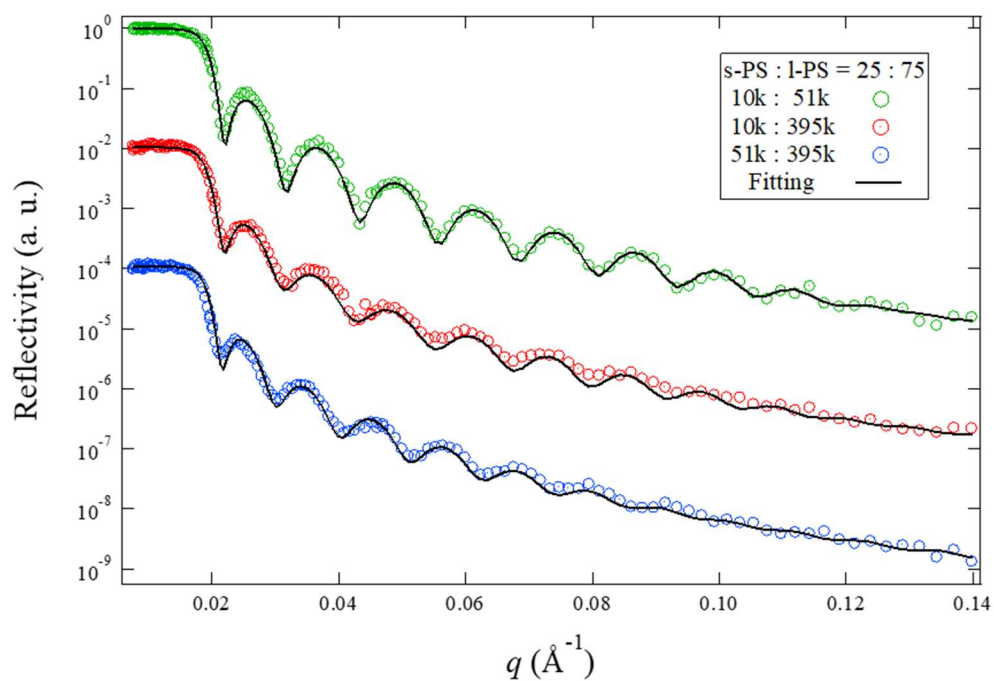


Fig. 3-58 s-PS:l-PS=25:75 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、5 h)の中性子反射率プロファイル

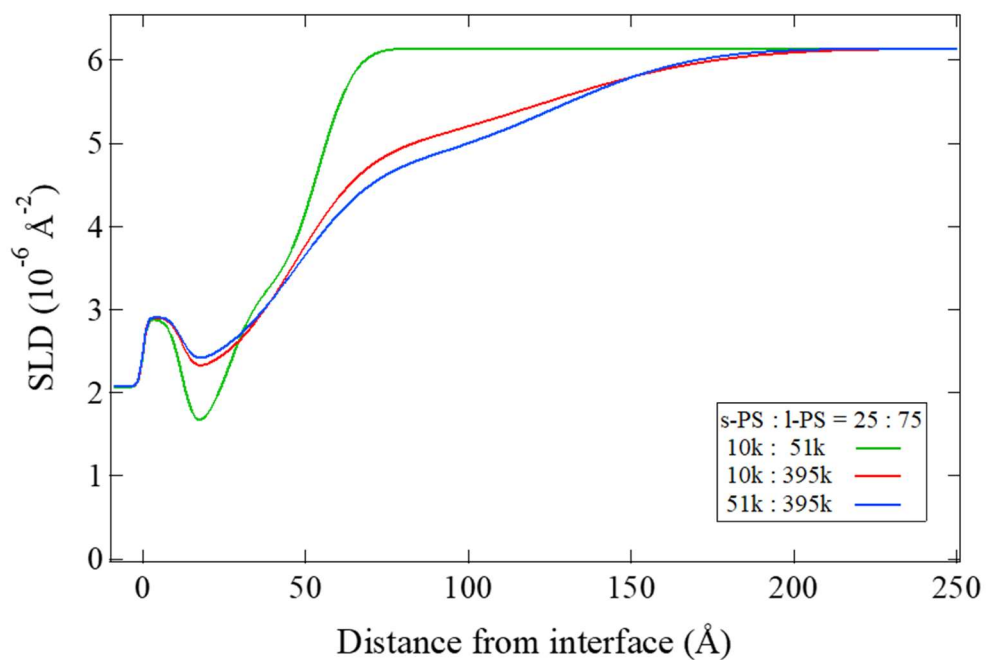


Fig. 3-59 s-PS:l-PS=25:75 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理前の界面 SLD プロファイル

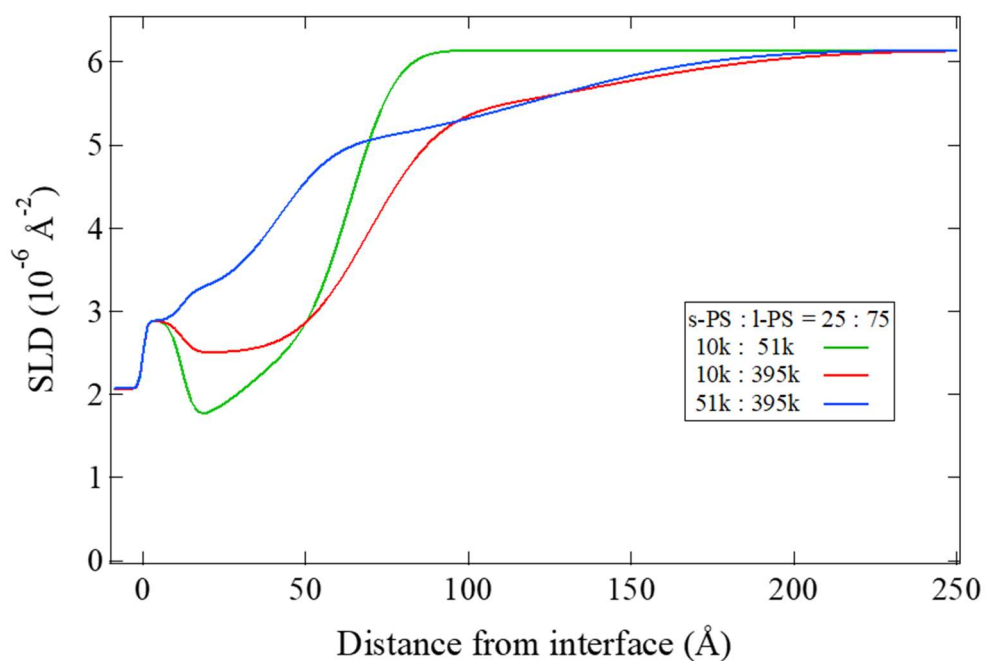


Fig. 3-60 s-PS:l-PS=25:75 の混合組成で作製した吸着層上に dPS13k を作製した試料の熱処理後(140°C、5 h)の界面 SLD プロファイル

ここで、各試料における界面の広がりを比較するため、熱処理前後の界面領域の厚み t_{mix} を比較した。 t_{mix} の定義は SLD 値が hPS と dPS の間の値、すなわち 1.41 ~ 6.14 (10^{-6}Å^{-2}) の間の値を示す領域とし、その範囲を Fig. 3-61 に模式的に示す。

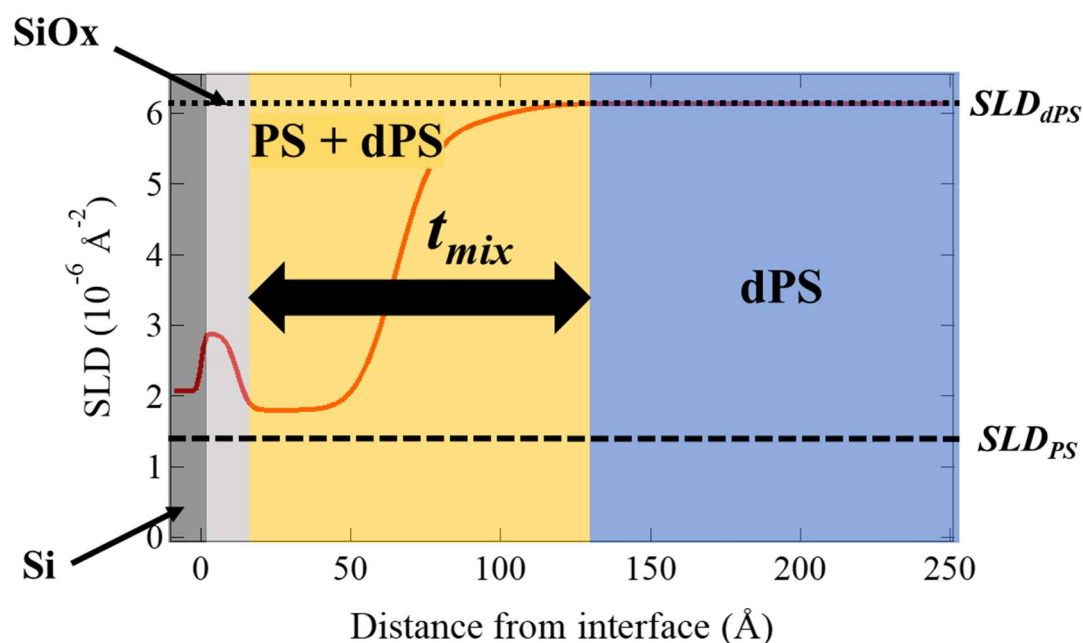


Fig. 3-61 混合領域厚み t_{mix} の定義

Fig. 3-62 に、各試料の t_{mix} を l-PS の吸着層の混合組成に対しプロットした結果を示す。色とマーカーの形状の違いは使用している PS の組み合わせを表しており、オープンマーカーは熱処理前、クローズドマーカーは熱処理後の結果を表す。ここで、試料によって真空加熱の条件が異なっており、10k/51k ブレンド系は 130°C で 9 時間、10k/395k および 51k/395k ブレンド系は、PS395k が 60% 以下の系は 140°C で 9 時間、50% 以上の系は 5 時間となっている。したがって、これらを単純に比較できない点に留意したい。いずれの試料においても、空気中で測定した吸着層厚み t_{ads} よりも大きく、吸着層の分子が dPS へ拡散していることが示唆された。また、ほとんどの試料において熱処理に伴い t_{mix} が大きくなっており、相互拡散が熱処理に伴って生じることが判った。さらに、l-PS の混合組成が大きくなるにつれ t_{mix} は大きくなり、l-PS の分子量が同じ場合、s-PS の分子量が高い場合に t_{mix} は大きくなった。

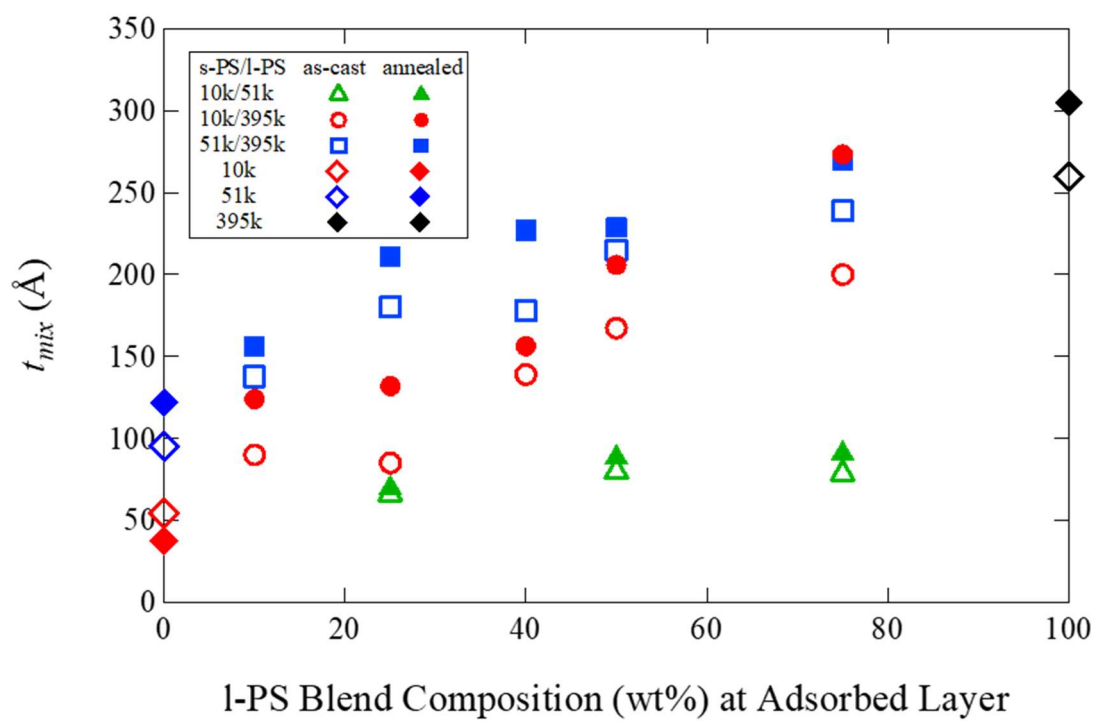


Fig. 3-62 吸着層-dPS 混合領域厚み t_{mix} の比較

第四章 考察

4-1 ブレンド膜および吸着層における l-PS の優先吸着

ブレンド膜の中性子反射率測定の結果より、l-dPS が基板近傍に優先的に存在する傾向が明らかとなった。先行研究においても、分子量の異なる同種高分子のブレンド膜における高分子量 PS の基板近傍への偏析は報告されている^{8,24}。同一の分子の場合、表面自由エネルギーは高分子の鎖長に依存し、鎖長が長くなるにつれて高くなる。従って、低分子量の成分が表面に濃縮したほうがエントロピー的には有利であり、高分子量の成分は表面から枯渇することが予測される。しかし、一般的に、平滑な基板界面において、分子量の高い成分は基板からの束縛を受けやすくなり、形態エントロピー損失が大きくなる。したがって高分子量の成分は枯渇することが予想されるが、その一方、シリコン基板上の自然酸化層と PS のフェニル基が相互作用し、吸着することが知られている²⁵。従って、本研究で見られた l-dPS の基板界面への偏析は、分子量の差に由来する表面自由エネルギーと、基板酸化層とフェニル基の間のエンタルピー的相互作用によるものであると考えられる。

これらブレンド膜に対して溶媒浸漬を行い、吸着層を取り出した。XR 測定から、ブレンド吸着層においては基板側と表面側に密度差があることが示唆された。Koga らは、分子量 132 k 以上の PS について、バルクよりも高い密度を有する基板側の層と、その合間を縫うようにして吸着して形成される、外側の低密度層の二層からなる吸着層の構造モデルを提案している¹³。一方、本研究においては、PS395k 単独吸着層は一層モデルで説明された。この要因の一つとして、今回作製した膜の膜厚の薄さに由来すると考えられる。吸着層の研究においては、吸着層の前駆体となる薄膜は、数 R_g 以上の膜から作製されることが多い。また、Koga らの研究においては、前駆体の膜厚として 50 nm の薄膜を作製しており、これは PS395k の R_g (約 18 nm)に対して約 2.8 倍の厚みを持つ。一方、本研究で作製した薄膜の厚みは 20 nm 以下であり、回転半径と同程度かそれ以下であった。したがって、分子の束縛が厳しかったことが要因であると考えられる。

また、吸着層における l-PS の体積分率は、ブレンド膜に含まれる l-PS の体積分率と概ね比例する一方、10 時間の熱アニールを行った試料では s-PS が、48 時

間の熱アニールを行った試料では l-PS が優先的に吸着層に存在していた。また、s-PS と l-PS の分子量差が大きい場合に、l-PS がより優先的に吸着する傾向が見られた。これらの結果は、無孔質シリカや白金基板と、PS に対して θ 溶媒であるシクロヘキサンの PS 溶液の界面に形成される吸着層においても報告されている²⁷。

この結果については、基板表面と接触するセグメントの多さが原因であると考えられる。吸着層の形成過程について、先に到着した鎖が基板表面に沿って、分子鎖が強く吸着した **train** 構造により主に構成される内側の吸着層を形成した後、そのあとに到着した鎖が合間を縫うように基板に吸着する。その結果、**loop** や **tail** を多く持つ、分子鎖が緩く吸着した外側の層を形成すると説明している²⁶。また、本研究で扱うような非平衡な高分子の吸着層の自由エネルギーは、**train** からの寄与により増大すると考えられている²⁸。

これらを踏まえると、以下のような考察が考えられる。まず、熱処理時間が短く、分子量の小さい PS10k/dPS50k ブレンド系においては、48 時間熱処理した dPS390k ブレンド系よりも低い密度を示していたことから、**train** セグメントの形成がまだ十分ではない他、l-PS 全体に対して基板の接触数が少なく、緩いセグメントを多く持っていたことが予想される。従って、l-PS が持つ吸着の緩いセグメント、すなわちエネルギーの低いセグメントが良溶媒と接触し、溶出されたと考える。一方、s-PS は基板との接触数が少なくとも、分子鎖全体に対する **train** セグメントの割合は高くなる。以上より、この系においては分子鎖に対する **train** セグメントの割合を考慮した結果、s-PS の体積分率が高くなったと考える。一方、48 時間の熱処理を行った系では、l-PS の **train** セグメントが十分に形成されたことから、界面自由エネルギーが l-PS>s-PS となり、溶媒浸漬によってエネルギーの低い s-PS の吸着鎖が優先的に溶出され、吸着層に l-PS が多く残留したと考えている。ただし、それぞれの分子量が大きく異なっているため、熱処理によって形成される構造にエネルギー差があることに留意すべきである。

また、分子量差が大きい場合に l-PS が多く残留した要因については、基板上に吸着したセグメントの数に起因する脱着エネルギーの差によると予想される。基板表面との接触数が少なく、界面自由エネルギーの低い s-PS が溶媒浸漬により多く溶出され、l-PS が多く残留し、分子量の差が大きくなることにより、その残留傾向も大きくなったことが原因であると予想する。

最後に、これらを踏まえて XR 測定においてブレンド吸着層において密度差が見られた要因を考察する。上層と下層の密度差に着目すると、PS10k と 51k の混合系、および PS10k に対し PS390k を 10%混合した試料においては l-PS の混合組成に対応して上層密度が高くなる傾向が比較的顕著に見られたが、他の組成においてはこれらに比べると大きな密度差は見られなかった。また NR 測定から、基板側の SLD 値が表面側より低く、分子量差が大きい場合に l-PS が多く基板に残留していることが判った。

以上のことから、Fig. 4-1 のような構造が形成されたことが想定される。吸着層に占める l-PS の割合が少ない場合、基板側の高密度層は主に s-PS により形成され、s-PS が吸着していない基板上に l-PS が吸着する。一方、表面側の吸着層は主に l-PS により構成され、緩く吸着する。したがって、l-PS が少ない場合、表面側の層は疎になり、密度が低くなることが予想される。それに対して、l-PS の割合が大きくなると、基板側・表面側共に l-PS が主として構成されていることが NR 測定から示唆されている。したがって、s-PS は基板側にわずかに残留しているものの、s-PS の混合組成が高い場合と比べると、その密度差は小さくなり、l-PS 単独で作製した場合に近い構造をとったと考えられる。また、s-PS の分子量が高くなると、s-PS の分子量が低い場合よりも l-dPS の体積分率が低く、吸着層が厚くなった要因として、s-PS が基板上に占める吸着面積に差があった為であると考えた。s-PS の分子量が高い場合、吸着することで基板を覆う s-PS の面積は大きくなり、l-PS の吸着できるセグメントは少なくなると予想される。その結果、基板に直接接触する train 構造の面積が小さくなり、s-PS の分子量が低い場合よりも l-PS が溶出しやすく、s-PS が溶出しにくくなった他、ループやテイルのサイズが大きくなり、吸着層が厚くなったと考えられる。

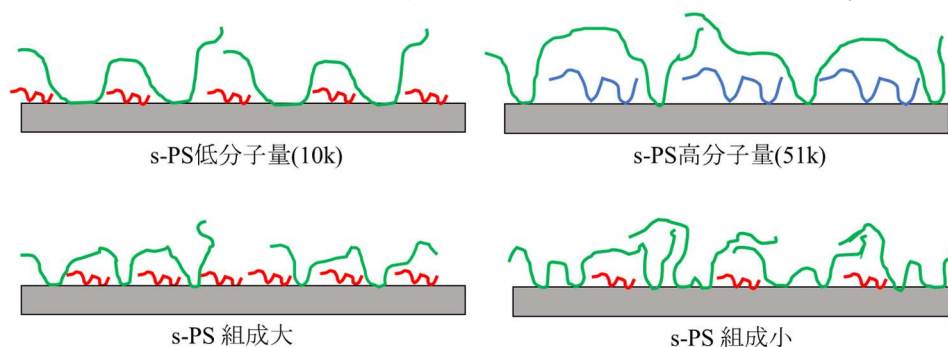


Fig. 4-1 混合組成および s-PS の分子量の違いによる吸着形態の違い

4-2 PS 薄膜の熱的安定性および界面構造

シリコン基板上、および PS10k 単独吸着層上の PS10k 薄膜において、140 °C で 9 時間の真空加熱により広範囲における脱濡れが見られた一方、PS10k に対して PS51k を 25%、および 50%混合した吸着層においては脱濡れの穴の割合が減少し、PS10k に対して PS51k を 75%混合した吸着層、PS51k、PS395k 単独の吸着層、および PS395k を混合した吸着層上の PS10k 薄膜においては、光学顕微鏡観察による脱濡れはほぼ見られなかった。

これは吸着層における l-PS の組成、および分子量が増加することにより、吸着層と PS 薄膜間での相互浸透が生じやすくなり、厚い界面が形成されたことが要因であると考えられる。Koga らは、基板上に密に吸着した吸着層(平坦化層と呼ばれる)の上に作製した PS 薄膜が熱的に不安定であることを報告している²⁹。また、PS ブラシ上に作製した PS 薄膜の熱的安定性と、PS ブラシの吸着密度の関係を評価した研究において、吸着密度の高いポリマーブラシ上の PS 薄膜が脱濡れすることが報告されており、これは同種高分子同士の界面における脱濡れはポリマー同士のエントロピー的反発に起因する、「Autophobic 脱濡れ」であるとされている³⁰。基板にグラフトしたポリマーにおける吸着密度 σ (chains/nm²) は以下の式で求められる。

$$\sigma = \frac{\rho d_0 N_A}{M} \quad (17)$$

ここで、 ρ は密度、 d_0 は膜厚、 N_A はアボガドロ数、 M は分子量を表す。

また、吸着密度と、ブラシ-上層薄膜界面における分子の相互拡散の程度には相関があり、吸着密度が低いブラシ(Wet ブラシ)は膨潤し、相互拡散する一方、吸着密度が高いブラシ(Dry ブラシ)は、相互拡散を起こさないことが知られている。本研究で扱っている吸着層は物理吸着により形成されており、化学的にグラフトされたポリマーブラシとは異なる形態で吸着していることから、ポリマーブラシとは別物であり、Wet-Dry ブラシの議論をそのまま適用することは難しい。しかし、本研究で扱う吸着層はしばしば Guiselin ブラシと呼ばれ³¹、構造としては類似した点があることから、吸着層とその上の高分子薄膜の界面での相互拡散を、ポリマーブラシの系における相互拡散挙動との類似性によって説明した研究例も存在する²⁹。

上式が示す通り、分子量の低いポリマーは高い吸着密度を示す。従って、脱濡れを示した系においては、吸着密度の高い吸着層と PS 薄膜の間にエントロピー的な反発が生じる「Autophobic 脱濡れ」に近い挙動を示したことが予測される。また、中性子反射率測定においても、これらの系においては他の系に比べて界面領域の厚みが薄く、相互浸透が進行し難かったことが示唆される。一方、PS51k、PS395k の単独吸着層、および PS395k をブレンドした吸着層においては、脱濡れの進行は見られず、中性子反射率測定より、熱処理に伴い界面領域厚みが増加し、吸着層と上層の相互拡散が生じたことが示唆された。これは先述した分子量依存性により説明できる。分子量の高い PS が形成する吸着層は吸着密度が低く、上層の PS と吸着層が相互浸透しやすいことが予測される。したがって、厚い界面を形成することにより上層薄膜が安定化すると考えられる。

また本研究では、1-PS の吸着層への添加により上層薄膜が安定化した。先行研究において、二峰性の分子量分布を持つ PS ブラシ上に作製した PS 薄膜の熱的安定性向上は報告されている。Reiter らは、エントロピーを増加させるために長いブラシ鎖が上層の PS に浸透し、コネクターとして機能することで脱濡れが抑制されたと述べている³⁰。本研究においても、1-PS を混合することにより混合領域が厚くなっていたことから、吸着層内の 1-PS が dPS へ浸透したことがわかる。したがって、本研究においても類似の挙動を示し、1-PS がコネクターのように働いたことが想像できる。

最後に、吸着層内に PS395k を混合した試料において、1-PS の混合組成が 40% より低い場合は、s-PS の分子量が低い場合により相互拡散が生じた一方、1-PS の組成が 40% になると、s-PS の分子量が高い場合により相互拡散が生じた理由を考察する。Fig. 3-26 からわかる通り、PS51k/dPS390k のブレンドで作製した吸着層において、dPS390k の混合組成が 40% になると、1-dPS 成分の体積分率 ϕ_{1-dPS} は大きく低下した。この結果を踏まえ、次のようなメカニズムを考えた。前項に示した通り、基板に吸着している s-PS の分子量が高くなると、それに対応して 1-PS の吸着構造が緩くなり、比較的大きく拡がった構造をとることが考えられる。一方、s-PS は 1-PS に比べて溶出されやすく、その結果として 1-PS の緩い loop 構造の合間を縫うように吸着した高分子が溶出される。したがって、大きく拡がった loop の空隙に吸着していた PS51k が溶出され、PS10k の場合よりも大きく

広がった構造が残った結果、吸着密度が下がり、界面の拡散がより生じたと予想される。

第五章 総括

分子量の異なる PS のブレンド薄膜を用いて界面吸着層を作製し、X 線反射率測定および中性子反射率測定により深さ方向の密度分布および成分分布を評価し、それらの混合組成および分子量による変化を調べた。また、その上に PS 薄膜を作製し、光学顕微鏡観察により熱的安定性を評価し、中性子反射率測定により界面構造を調査した。

吸着層に対する XR 測定より、ブレンド吸着層において、I-PS の混合組成が高くなるにつれて膜厚が厚くなり、単独吸着層では見られなかった二層構造が示唆された。また、NR 測定より、s-PS と I-PS の分子量差が大きい場合に、s-PS が優先的に基板から脱離し、吸着層に占める I-PS の割合が高くなることが明らかとなった。これは吸着層の形成過程において、I-PS が形成する train セグメントの割合が大きく、I-PS が基板から脱着するのに必要なエネルギーが高いことが要因であると考察した。

吸着層上に PS10k の薄膜を作製し、真空加熱の前後で光学顕微鏡観察および XR 測定を行った。Si 基板上および PS10k 単独吸着層上の PS 薄膜は脱濡れしている様子を示したが、PS51k、PS395k 単独吸着層上の PS 薄膜は熱処理後も安定であり、ブレンド吸着層上の PS 薄膜は、I-PS の混合組成が高くなるにつれて安定性が向上する傾向がみられた。また、吸着層上に dPS13k の薄膜を作製し、NR 測定を行ったところ、吸着層に占める I-PS の組成が高くなるにつれて、吸着層と dPS の混合領域の厚みが増加し、I-PS の分子量が同一の場合、s-PS の分子量が高い場合により混合領域が厚くなる傾向が見られた。このことから、吸着層上の PS 薄膜の熱的安定性は吸着層と上層薄膜の混合領域厚みと相関し、吸着層作製に用いる PS の分子量および混合組成を変化させることで、それらを制御できる可能性を見出した。

第六章 今後の展望

本研究では、PS10k と PS51k のブレンド吸着層において 10 時間の熱処理による作製を行っており、他の系と熱処理の条件を揃えられていない。これは前駆体となる膜が脱濡れしてしまうのを恐れての設定であったが、この系においてもほかの系と同様に 48 時間の熱処理を行って吸着層を作製し、一連の調査を行う必要がある。また、吸着層作製時の熱処理時間時間をより細かく調整することにより、吸着層の形成過程および構造制御におけるさらなる知見が得られると考えられる。さらに、積層試料の熱処理条件についても揃えられていないため、これを揃えて中性子反射率測定を行う必要がある。

本研究で扱った PS の分子量は PS10k、PS51k、PS395k の 3 種類である。したがって、より分子量の高い、もしくは低いものを使用し、組み合わせることにより、分子量差が吸着層の構造および同種高分子薄膜との界面構造に及ぼす影響をより系統的に評価できると考えられる。

吸着層にまつわる研究において、クロロホルムなどのより相互作用が強い溶媒を使用することで、表面側の緩い吸着層が溶出されることが報告されている。よって本研究のような分子量の異なる二成分に対しこれらの溶媒を用いることで、本研究とは異なる結果が得られると考えられる。さらに、疎水性基板において、ピラニア酸処理基板よりも厚い吸着層が形成されることが報告されており、基板との相互作用に着目することも方針として考えられる。

本研究では PS の分子量差に着目しブレンドを行ったが、基板との相互作用の違う分子や、吸着形態の違う分子を混合することで様々な吸着形態をとる吸着層が得られると考えられる。高分子ブレンドによる吸着層作製については、興味は数多く残されている。

参考文献

1. R. Xie, A. Karim, J. Douglas, C. Han, R. Weiss, “Spinodal Dewetting of Thin Polymer Films”, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1251 (1998)
2. A. Das, A. B. Dey, G. Manna, M. K. Sanyal, R. Mukherjee, “Nanoparticle-Mediated Stabilization of a Thin Polymer Bilayer”, *Macromolecules*, 55, 5, 165703 (2022).
3. N. Hosaka, H. Otsuka, M. Hino, A. Takahara, “Control of Dispersion State of Silsesquioxane Nanofillers for Stabilization of Polystyrene Thin Films”, *Langmuir*, 24, 11, 5766 (2008).
4. R. S. Krishnan, M. E. Mackay, C. J. Hawker, B. Van Horn “Influence of Molecular Architecture on the Dewetting of Thin Polystyrene Films”, *Langmuir*, 21, 13, 5770, (2005).
5. 濱崎 星太,”ランダムコポリマーを混合した高分子薄膜の界面偏析と熱的安定性”,平成 28 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文.
6. 杉浦 直樹,”二元ブロック共重合体の界面偏析およびポリスチレン薄膜構造への影響”,令和 3 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文.
7. K. Azuma, N. Hariyama, Y. Kamata, N. L. Yamada, N. Torikai, M. Kawaguchi, “Depth Distribution of Component for the Thin Films of Binary Polystyrene Blends with Different Molecular Weights”, *JPS Conf. Proc.*, 8, 033013, (2015).
8. 佐々木 陽星,”分子量の異なるポリスチレンブレンド薄膜の界面偏析と熱的安定性”,平成 29 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文.
9. A. Voronov and O. Shafranska, “Synthesis of Chemically Grafted Polystyrene “Brushes” and Their Influence on the Dewetting in Thin Polystyrene Films”, *Langmuir*, 18, 11, 4471, (2002).
10. H. Arita, K. Mitamura, M. Kobayashi, N. L. Yamada, H. Jinnai, A. Takahara, “Chain-mixing behavior at interface between polystyrene brushes and polystyrene matrices”, *Polymer J.*, 45, 117 (2013).
11. Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach, H. Atarashi, K. Tanaka, O.K.C. Tsui, “Affinity of Polystyrene Films to Hydrogen-Passivated Silicon and Its Relevance to the Tg of the Films”, *Macromolecules*, 42, 7418 (2009).

12. M. F. Thees, J. A. McGuire, C. B. Roth, “Review and reproducibility of forming adsorbed layers from solvent washing of melt annealed films”, *Soft Matter*, 16, 5366 (2020).
13. P. Gin, N. Jiang, C. Liang, T. Taniguchi, B Akgun, S. K. Satija, M K. Endoh, T. Koga, “Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 265501 (2012).
14. Y. Zhou, J. Zhang, J. Huang, “Dynamic Propagation Depth in Substrate-Supported Polymer Films: A Molecular Dynamics Simulation”, *Macromolecules*, 56, 2437 (2023).
15. X. J. Cai, J. Genzer, R. J. Spontak, “Evolution of Homopolymer Thin-Film Instability on Surface-Anchored Diblock Copolymers Varying in Composition”, *Langmuir*, 30, 11689 (2014).
16. 宮村 瑤, ”吸着様式の異なる高分子層上でのポリスチレン薄膜の界面構造と熱的安定性”, 平成 28 年度 三重大学大学院工学研究科 修士論文.
17. Y. Matsushita, I. Noda, M. Nagasawa, ”Expansion Factor of a Part of a Polymer Chain in a Good Solvent Measured by Small-Angle Neutron Scattering”, *Macromolecules*, 17, 1785 (1984).
18. Y. Miyaki, Y. Einaga, H. Fujita, “Excluded-Volume Effects in Dilute Polymer Solutions. 7. Very High Molecular Weight Polystyrene in Benzene and Cyclohexane”, *Macromolecules*, 11, 1180 (1978).
19. 桜井 健次 2009『X線反射率法入門』 講談社サイエンス BOOK.
20. K. Mitamura, N. L. Yamada, H. Sagehashi, H. Seto, N, Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, “Advanced Neutron Reflectometer for Investigation on Dynamic/Static Structures of Soft-Interfaces in J-PARC”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 272, 012017 (2011).
21. K. Mitamura., N. L. Yamada, H. Seto, N, Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, “Novel neutron reflectometer SOFIA at J-PARC/MLF for in-situ soft interface characterization”, *Polymer J.*, 45, 100 (2013).
22. A. Nelson, “Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT”, *J. Appl. Crystallogr.*, 39, 273 (2006).

23. 表 和彦、伊藤 義泰「X 線反射率による膜構造測定における不確かさ」 表面化学 27, 642 (2006).
24. K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, “A Novel Method to Examine Surface Composition in Mixtures of Chemically Identical Two Polymers with Different Molecular Weights”, *Macromolecules*, 35, 4702 (2002).
25. M. Kawaguchi, K. Hayakawa, A. Takahashi, “Adsorption of Polystyrene onto Silica at the Theta Temperature”, *Polym. J.*, 12, 265 (1980).
26. N. Jiang, J. Shang, X. Di, M. K. Endoh, T. Koga, “Formation Mechanism of High-Density, Flattened Polymer Nanolayers Adsorbed on Planar Solids”, *Macromolecules*, 47, 2682 (2014).
27. 川口正美、1999『高分子の界面・コロイド科学』、コロナ社
28. B. O'Shaughnessy, D. Vavylonis, “Irreversibility and Polymer Adsorption”, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 056103 (2003).
29. N. Jiang, J. Wang, X. Di, J. Cheung, W. Zeng, M. K. Endoh, T. Koga, S. K. Satija, “Nanoscale adsorbed structures as a robust approach for tailoring polymer film stability”, *Soft Matter*, 12, 1801 (2016).
30. G. Reiter, P. Auroy, L. Auray, “Instabilities of Thin Polymer Films on Layers of Chemically Identical Grafted Molecules”, *Macromolecules*, 29, 2150 (1996)
31. O. Guiselin, “Irreversible Adsorption of a Concentrated Polymer Solution”, *Europhys. Lett.*, 17, 225 (1992).

謝辞

研究を進めるにあたって多大なご助言、ご指導を頂き、考え方や物事の取り組み方において沢山の知恵を与えてくださいました鳥飼直也教授に深く御礼申し上げます。また、中間発表等においてご助言を頂き、多くの気づきを与えてくださった藤井義久准教授に感謝申し上げます。薬品や備品の発注や管理をはじめ、出張の事務処理およびX線反射率測定において大変お世話になりました、技術専門員の藤田由紀子さんに感謝申し上げます。

J-PARC MLF BL16 SOFIA における中性子反射率測定におきまして、技術的支援をいただきました、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の山田雅子助教、瀬戸秀紀教授、日本原子力研究開発機構の青木裕之研究主幹に感謝申し上げます。

何かと気を配って、仲良くしてくださった先輩方や後輩のみんな、苦楽を共にし、互いに支えあって研究を進めてきた同期の皆様のおかげで、充実した研究室生活を送ることができました。深く感謝申し上げます。また長い大学生活において関わってくれた友人たち、そして生活面や精神面において多大なサポートをしていただいた家族のおかげで、素晴らしい学生生活を過ごすことができました。皆様に深く感謝の意を申し上げ、修士論文を締めくくらせていただきます。