

ボトルブラシ高分子を添加した
ポリスチレンブレンド膜の
表面偏析挙動と機械的性質

令和5年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

西村 安理

目次

第一章 序章	1
1-1 緒言	1
1-2 参考文献	5
第二章 単一膜およびブレンド膜の表面形態観察	9
2-1 試料・試薬	9
2-1-1 ポリスチレン	9
2-1-2 ボトルブラシ高分子	9
2-1-3 溶媒	12
2-1-4 シリコン基板	12
2-2 実験装置	13
2-2-1 スピンコーター	13
2-2-2 真空加熱乾燥器	13
2-2-3 示差走査熱量計 (DSC)	13
2-2-4 エリプソメーター	13
2-2-5 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	13
2-3 実験手順	14
2-3-1 溶液調製	14
2-3-2 超音波洗浄	14
2-3-3 基板の表面処理	14
2-3-4 薄膜作製	14
2-3-5 真空加熱処理	14
2-4 結果と考察	15
2-4-1 ガラス転移温度(T_g)測定	15
2-4-2 膜厚測定	17
2-4-3 (L-PS/B-PS)ブレンド膜の表面形態観察	18
2-5 まとめ	25
2-6 参考文献	26
第三章 ブレンド薄膜におけるボトルブラシ高分子の膜内分布評価	27
3-1 緒言	27
3-2 試料	28
3-2-1 重水素化ポリスチレン	28
3-2-2 ボトルブラシ状ポリスチレン	28
3-2-3 シリコン基板	28
3-3 実験装置	28
3-3-1 X線光電子分光(XPS)装置	28

3-3-2	中性子反射率計	28
3-3-3	飛行時間型二次イオン質量分析計	30
3-3-4	接触角計	30
3-4	実験手順.....	31
3-4-1	溶液調製	31
3-4-2	製膜	31
3-4-3	XPS 測定	31
3-4-4	中性子反射率測定	31
3-4-5	飛行時間型二次イオン質量分析測定	31
3-4-6	接触角測定	31
3-5	結果と考察.....	32
3-5-1	XPS 測定	32
3-5-2	中性子反射率測定	36
3-5-3	飛行時間型二次イオン質量分析測定	39
3-5-4	接触角測定	43
3-6	まとめ.....	45
3-7	参考文献.....	46
第四章 単一膜およびブレンド膜の機械的性質の解明		48
4-1	緒言.....	48
4-2	試料.....	49
4-3	装置.....	49
4-3-1	原子間力顕微鏡	49
4-3-2	摩擦力顕微鏡	50
4-4	実験手順.....	50
4-4-1	溶液調製	50
4-4-2	薄膜作製	50
4-4-2	フォースディスタンスカーブ測定	50
4-4-3	摩擦力測定	51
4-5	結果と考察.....	52
4-5-1	フォースディスタンスカーブを用いた弾性率の評価	52
4-5-2	単一膜の水平力測定	56
4-5-3	ブレンド膜の水平力測定	57
4-5-3	ブレンド膜表面の粗さ評価	60
4-5-4	ストライベック曲線	60
4-5-5	ブレンド膜の摩擦力に及ぼす影響	62
4-6	まとめ.....	63
4-7	参考文献.....	63

第五章 総括	65
第六章 謝辞	66

第一章 序章

1-1 緒言

新材料・新物質の発見が社会にもたらす効果は大きく、材料研究の進歩によって人類社会は大きく発展してきた。高機能性材料の需要は幅広い分野で高まっており、現代社会の発展に資する革新的な技術開発、および、材料研究は必要不可欠であるといえる^{1,2)}。そのなかでも、高分子材料は軽量性、易成形加工性、耐熱性、耐久性の観点から、電子³⁾、バイオ⁴⁾、エネルギー⁵⁾など多岐にわたる様々な分野で用いられている。その上、高分子に特徴的な階層性により、合成条件によって構造や物性が異なる多種多様な材料を得ることができ、物理的・化学的性質を変化させることができる。したがって、目的に応じた要求性能を満たすためには、材料の適切な選択と精密な分子設計が必要不可欠である⁶⁾。

材料の機能性を考えるうえで、バルク材料そのものの性質も重要であるが、材料とそれを取り巻く環境との境界である表面および界面の性質は材料の機能性と直結しており、極めて重要である^{7,8)}。また、材料全体を機能性発現部位のみで製造することは、コストが膨大になる可能性もあるため、接着性や摩擦特性のように表面の機能が重要視される場合では、材料表面を改質することにより、低コストで高機能な材料を得ることができる。そのため、これまでも表面および界面の理解を深めるために、表面組成や表面形態を制御し、これらが表面機能性に与える影響についての研究が広く展開されてきた⁹⁾。

表面および界面特性に対して、官能基がもたらす影響は非常に大きいことが知られている。代表的な表面改質方法であるプラズマ処理法は、材料表面にプラズマを照射することで表面を改質する。具体的には、プラズマ化した作動ガスと材料表面とを反応させることによって、表面の洗浄やエッチング、新しい官能基の導入が起こる。例として、大気中および空気中で、材料表面にプラズマ処理を行うと、酸素官能基が材料に導入され親水性を向上することが報告されている¹⁰⁾。一方で、材料設計の段階から表面特性を制御する方法もあり、高分子材料に任意の官能基を導入することで、表面特性を変化させる方法もよく用いられている。

官能基の制御が容易であり、その効果を高く発揮できる高分子として、多分岐高分子に注目が集まっている。ブラシポリマー¹¹⁾や楕型高分子¹²⁾、デンドリマー^{13,14)}、ハイパーブランチポリマー¹⁵⁾などの分岐が多い高分子は、末端官能基数が非常に多く、末端の官能基に由来する様々な特性を効率的に材料に付与することができる。

デンドリマーは、各モノマー単位に分岐点をもつ樹枝状のポリマーであり、生体適合性材料としての利用が期待されている。これまでにアミン末端ポリアミ

ドアミン (PAMAM) デンドリマーは、線状ポリマーと比較して低い細胞毒性を示すことが明らかになっており¹⁶⁾、さらにデンドリマーの末端官能基によって分解性が変化することが明らかになっている¹⁷⁾。また、表面がアミンまたはカチオン基であるデンドリマーは比較的高い毒性を示すが、官能基にポリエチレングリコール (PEG) 鎖を導入することによって細胞毒性が低下することが示された¹⁸⁾。これは、結合した PEG 鎖によって、デンドリマー表面の正電荷が遮蔽され、細胞との相互作用が抑制されるためである¹⁹⁾。デンドリマーは、このような複数の官能基の制御と内部に空洞をもつ球状構造を利用して、構造内部に目的物質をカプセル化することで、ドラッグデリバリーとして有用であることも広く知られている²⁰⁾。

ブラシポリマーは、材料表面からポリマー鎖をグラフトさせることによって、材料表面をコーティングし機能性を付与することができる。これまでにブラシポリマーを用いて、微生物や細菌付着の抑制^{21,22)}や濡れ性^{23,24)}、防汚性²⁴⁾、潤滑性²⁵⁻²⁷⁾を制御する研究が積極的に展開されている。Tsujii らは、グラフト密度が極めて高い濃厚ブラシポリマーを作製し、ブラシポリマーが超潤滑特性を示すことを報告している²⁸⁾。これは、濃厚ブラシポリマーが良溶媒中で膨潤し伸びた構造をとることによって、急激な浸透圧の増加をもたらし、分子鎖間の相互侵入が抑制されたためである。さらに、Yoshikawa らは親水性のポリ (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA) ブラシポリマーを用いてタンパク質吸着特性に焦点を当て、グラフト密度とタンパク質のサイズに相関がみられることを明らかにし、高密度ブラシは、表面を覆うほどの高いグラフト密度とその引き伸ばされた構造によって、タンパク質のサイズにかかわらず吸着を抑制できることを報告している²⁹⁾。

多分岐高分子の一種であり、ブラシポリマーや櫛型高分子と同様にグラフト鎖をもつボトルブラシ高分子は、主鎖と側鎖で構成されるブラシ状の高分子であり、一般的に主鎖の繰り返し単位ごとに 1 つ以上の側鎖が伸長しているのが特徴である³⁰⁻³²⁾。そのため、ボトルブラシ高分子の側鎖のグラフト密度は、櫛型高分子と比較しても非常に高く、側鎖の長さをボトルブラシ高分子の直径とみなすことができる³⁰⁾。この高密度な側鎖によって立体反発が生じるため、分子鎖は剛直で、ランダムコイルではなく伸びた構造をとり、分子鎖間での絡み合いも生じにくくなると考えられている³³⁾。さらに、ボトルブラシ高分子のもう一つの特徴として、分子構造の自由度が高いことが挙げられ、多くの研究により、主鎖長、側鎖長、側鎖の組成を精密に制御したボトルブラシ高分子が合成されている^{34,35)}。デンドリマーやブラシポリマーでも焦点が当てられているように、表面特性には、分子サイズや鎖長などの分子構造が与える影響も大きい³⁶⁾。そのため、構造を制御し末端官能基などの化学的要素と合わせて表面特性を検討で

きるボトルブラシ高分子の物性評価は、高分子材料の表面特性と構造の関係を理解するために重要であると考えられる^{32,37)}。

また、ブラシポリマーでは、主鎖がほかの物質（例えば、基板）に固定されているのに対し、ボトルブラシ高分子ではそのような制約がないため、他の材料とのブレンド系へと応用することができる。これまでも楕型高分子などの多分岐高分子と線状高分子とのブレンド系に関する研究は盛んに行われており、多分岐高分子は界面活性添加剤として有用であることが示されている³⁸⁻⁴²⁾。多分岐高分子において、比較的運動性が高い分子鎖末端は表面近傍で良くパッキングできるため、鎖末端は表面に引き寄せられる傾向にあり、この効果によって末端数が多い多分岐高分子も線状高分子とのブレンド系において表面偏析するためである^{38,39)}。界面活性添加剤は、バルク材料の特性を維持しながら、材料表面を改質することができ⁴⁰⁻⁴²⁾、プラズマエッチング法やコーティングなどの追加の加工を必要とする表面改質方法とは異なり、添加剤を混合するだけで材料表面に機能性を付与することができる。ボトルブラシ高分子を添加剤に用いる場合においても、官能基への低表面自由エネルギー成分の導入や⁴³⁾、多分岐高分子に特有のエントロピー的な寄与を利用することによって⁴⁴⁻⁴⁶⁾、ボトルブラシ高分子が自発的に表面偏析することが明らかになっている。このように高分子材料の表面偏析挙動は、材料のエントロピーつまり分子鎖凝集状態に大きく依存するため、構造の自由度が高いボトルブラシ高分子は、表面偏析のメカニズム解明や効率的な材料設計に不可欠な存在であるといえる。

前述のように、ブラシポリマーを用いた表面機能性評価や、ボトルブラシ高分子を含む多分岐高分子の表面偏析挙動に関する研究は広く展開されつつあるが、ボトルブラシ高分子を添加剤として用いた場合の表面機能性評価や、表面偏析挙動の詳細なメカニズム、また表面機能性と表面偏析挙動の相関については未解明な点も多い。

卒業論文では、汎用高分子の一つであるポリスチレンを側鎖とし、ノルボルネンを主鎖とするボトルブラシ状ポリスチレンに着目した。ボトルブラシ状ポリスチレンと線状ポリスチレンのブレンド薄膜において、原子間力顕微鏡を用いた表面形態観察によって、ブレンド膜表面にはそれぞれの単一膜では観られないくぼみが観察され、ボトルブラシ状ポリスチレンの添加によって、表面形態が変化することを見出した。また、接触角測定に基づき、ブレンド膜表面には混合比以上のボトルブラシ状ポリスチレンが濃縮していることが示唆されたが、さらなる検討が必要であると考えた。そこで、修士論文では、ブレンド膜表面の組成を詳細に評価するため、中性子反射率に基づきブレンド膜の深さ方向の組成分布評価を行った。また、ボトルブラシ状ポリスチレンの特異的な構造が及ぼす効果を検討するために、摩擦力測定や弾性率評価を行った。さらに、主鎖長およ

び側鎖長が異なるボトルブラシ状ポリスチレンを用い、ボトルブラシ状ポリスチレンの構造が機能特性および表面偏析挙動に及ぼす効果を検討した。

以上により、ボトルブラシ高分子を添加剤に用いたブレンド薄膜において、高分子構造が機能特性や表面偏析挙動に及ぼす効果を検討するとともに、これらの相関を明らかにすることを目的として研究を展開した。

1-2 参考文献

1. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, *Small*, **7**, 1876-1902 (2011).
DOI: 10.1002/smll.201002009
2. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705-714 (2003).
DOI: 10.1038/nature01650
3. P. W. M. Blom, *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 2000144-1/14 (2020).
DOI: 10.1002/admt.202000144
4. J. M. Goddard, J. H. Hotchkiss, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 698-725 (2007).
DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.04.002
5. D. Lasrado, S. Ahankari, K. Kar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48959(2020).
DOI: 10.1002/app.48959-1/14
6. M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.*, **9**, 101-113(2010).
DOI: 10.1038/nmat2614
7. S. K. Nemani, R. K. Annavarapu, B. Mohammadian, A. Raiyan, J. Heil, Md. A. Haque, A. Abdelaal, H. Sojoudi, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1801247-1/26 (2018).
DOI :10.1002/admi.201801247
8. J. T. Koberstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2942-2956 (2004).
DOI: 10.1002/polb.20157
9. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 171-177 (2004).
DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006
10. D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **208**, 281-286 (2003).
DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X
11. B. Xu, C. Feng, J. Hu, P. Shi, G. Gu, L. Wang, X. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 6685-6692 (2016).
DOI: 10.1021/acsami.5b12820
12. D. J. Irvine, A. M. Mayes, L. G. Griffith, *Macromolecules*, **2**, 85-94 (2001).
DOI: 10.1021/bm005584b
13. J. M. J. FRÉCHET, *Science*, **263**, 1710-1715 (1994).
DOI: 10.1126/science.8134834
14. G. M. Dykes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 903-918 (2001).

- DOI: 10.1002/jctb.464
15. M. E. Machay, G. Carmezini, B. B.Sauer, W. Kampert, *Langmuir*, **17**, 1708-1712(2001).
DOI: 10.1021/la0011230
 16. D. Kaur, K. Jain, N. K. Mehra, P. Kesharwani, N. K. Jain, *J. Nanopart. Res.*, **18**, 1-14 (2016).
DOI: 10.1007/s11051-016-3423-0
 17. N. Feliu, M. V. Walter, M. I. Montañez, A. Kunzmann, A. Hult, A. Nyström, M. Malkoch, B. Fadeel, *Biomaterials*, **33**, 1970-1981 (2012).
DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.11.054
 18. D. Bhadra, S. Bhadra, S. Jain, N. K. Jain, *Int. J. Pharm.*, **257**, 111-124 (2003).
DOI: 10.1016/S0378-5173(03)00132-7
 19. R. Jevprasesphant, J. Penny, R. Jalal, D. Attwood, N. B. McKeown, A. D'Emanuele, *Int. J. Pharm.*, **252**, 163-166 (2003).
DOI: 10.1016/S0378-5173(02)00623-3
 20. P. Kesharwani, K. Jain, N. K. Jain, *Prog. Poly. Sci.*, **39**, 268-307 (2014).
DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.005
 21. A. Razatos, Y. Ong, F. Boulay, D. L. Elbert, J. A. Hubbell. M. M. Sharma, G. Georgiou, *Langmuir*, **16**, 9155-9158 (2000).
DOI: 10.1021/la000818y
 22. D. Mitra, E. Kang, K. G. Neoh, *Appl. Polym. Mater*, **3**, 2233-2263 (2021).
DOI: 10.1021/acsapm.1c00125
 23. M. Motornov, S. Minko, K. Eichhorn, M. Nitschke, F. Simon, M. Stamm, *Langmuir*, **19**, 8077-8085 (2003).
DOI: 10.1021/la0343573
 24. M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara, A. Takahara, *Langmuir*, **28**, 7212-7222 (2012).
DOI: 10.1021/la301033h
 25. W. Yan, S. N. Remakrishna, N. D. Spencer, E. M. Benetti, *Langmuir*, **35**, 11255-11264 (2019).
DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01265
 26. H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka, A. Takahara, *Polym. J.*, **37**, 767-775 (2005).
DOI 10.1295/polymj.37.767
 27. N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, C. J. M. van Rijn, H. Zuilhof, *Langmuir*, **30**, 12532-12540 (2014).
DOI: 10.1021/la501802b
 28. Y. Tsujii, A. Nomura, K. Okayasu, W. Gao, K. Ohno, T. Fukuda, *J. Phys.: Conf. Ser.*,

- 184**, 012031-1/6 (2009).
DOI: 10.1088/1742-6596/184/1/012031
29. C. Yoshikawa, A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Kimura, K. Yamamoto, A. Kishida, *Macromolecules*, **39**, 2284-2290 (2006).
DOI: 10.1021/ma0520242
30. G. Xie, M. R. Martinez, M. Olszewski, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **20**, 27-54 (2019).
DOI: 10.1021/acs.biomac.8b01171
31. C. Feng, X. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 2314-2323 (2018).
DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00307
32. T. Pan, S. Dutta, Y. Kamble, B. B. Patel, M. A. Wade, S. A. Rogers, Y. Diao, D. Guironnet, C. E. Sing, *Chem. Mater.*, **34**, 1990-2024 (2022).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c04030
33. H. Liang, Z. Cao, Z. Wang, S. S. Sheiko, A. V. Dobrynin, *Macromolecules*, **50**, 3430-3437 (2017).
DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00364
34. S. L. Pesek, Q. Xiang, B. Hammouda, R. Verduzco, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 104-111 (2017).
DOI: 10.1002/polb.24251
35. H. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, K. Matyjaszewski, *Prog. Poly. Sci.*, **35**, 24-44 (2010). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.11.002
36. Y. Xia, J. A. Kornfield, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **42**, 3761-3766 (2009).
DOI: 10.1021/ma900280c
37. J. Rzyayev, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1146-1149 (2012).
DOI: 10.1021/mz300402x
38. A. H. Mah, T. Laws, W. Li, H. Mei, C. C. Brown, A. Ievlev, R. Kumar, R. Verduzco, G. E. Stein, *Macromolecules*, **52**, 1526-1535 (2019).
DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02242
39. D. T. Wu, G. H. Fredrickson, *Macromolecules*, **29**, 7919-7930 (1996).
DOI: 10.1021/ma9602278
40. A. P. Narrainen, L. R. Hutchings, I. Ansari, R. L. Thompson, N. Clarke, *Macromolecules*, **40**, 1969-1980 (2007).
DOI: 10.1021/ma062349y
41. S. L. Pesek, Y. H. Lin, H. Z. Mah, W. Kasper, B. Chen, B. J. Rohde, M. L. Robertson, G. E. Stein, R. Verduzco, *Polymer*, **98**, 495-504 (2016).
DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.057
42. T. S. Laws, H. Mei, T. Terlier, R. Verduzco, G. E. Stein, *Langmuir*, **39**, 7201-7211

- (2023).
DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c00703
43. D. Chang, M. Lorenz, M. J. Burch, O. S. Ovchinnikova, K. Hong, B. G. Sumpter, J. M. Y. Carrillo, *Appl. Polym. Mater.*, **2**, 209-219 (2020).
DOI: 10.1021/acsapm.9b00763
44. D. Lee, N. Charpota, H. Mei, T. Terlier, D. Pietrzak, G. E. Stein, R. Verduzco, *Macromolecules*, **55**, 8909-8917 (2022).
DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01418
45. K. Miyagi, H. Mei, T. Terlier, G. E. Stein, R. Verduzco, *Macromolecules*, **53**, 6720-6730 (2020).
DOI: 10.1021/acs.macromol.0c00744
46. I. Mitra, X. Li, S. L. Pesek, B. Makarenko, B. S. Lokitz, D. Uhrig, J. F. Ankner, R. Verduzco, G. E. Stein, *Macromolecules*, **47**, 5269-5276 (2014).
DOI: 10.1021/ma501070w

第二章 単一膜およびブレンド膜の表面形態観察

2-1 試料・試薬

2-1-1 ポリスチレン

数平均分子量 (M_n) が 427×10^3 g/mol (430k)、 1090×10^3 g/mol (1M)、 2110×10^3 g/mol (2M)であり、分子量分布指標 (M_w/M_n) がそれぞれ 1.02、1.08、1.08 のものを TOSOH CORPORATION から購入し、そのまま使用した。これらのポリスチレンを L-PS と表記した。それぞれの分子量における回転半径 (R_g)は、以下の式(1)を用いて算出した¹⁾。

$$R_g^2 = \frac{1}{6}nb^2 \quad (1)$$

ここで、 n は重合度、 b はセグメント長²⁾ ($b = 0.68$ nm)である。Table 2-1 にそれぞれの L-PS の特性を示した。

Table 2-1. 線状ポリスチレン (L-PS) の特性

Samples	分子量 [kg/mol]	分子量 分布指標	重合度	回転半径 [nm]
L-PS (2M)	2110	1.02	20288	39.54
L-PS (1M)	1090	1.08	10480	28.42
L-PS (430k)	427	1.08	4135	17.79

2-1-2 ボトルブラシ高分子

物質・材料研究機構から提供されたボトルブラシ高分子を用いた³⁾。ボトルブラシ高分子は2段階で合成され、その合成フローを以下の Figure 2-1 に示す。2つの 2-ブロモイソブチレート *endo*, *endo*-面にもつノルボルネン誘導体(NB)の CH_2Cl_2 溶液を、第三世代 Grubbs 触媒であるルテニウム錯体(G3)の CH_2Cl_2 溶液に添加し、開環メタセシス重合(ROMP)によって主鎖ポリマーが形成される。多くのノルボルネンにおいて、*endo*, *endo*-体は *exo*, *exo*-体よりも反応性が低いため、ROMP の進行が遅くなることが知られている。しかし、この反応性の低下は、カルボニル基がノルボルネン環と直接置換している場合に成り立ち、本研究で用いた NB は、 CH_2O 結合を介してカルボニル基が置換しているため、NB の反応性を低下させることなく ROMP が進行する。モノマー転化率は 99 %以上であ

り、ROMPの開始剤として働くG3とNBの仕込み比によって主鎖ポリマー(pNB)の長さを制御できるため、pNBの平均分子量はG3/NBに比例する。側鎖は原子移動ラジカル重合(ATRP)によって重合される。重合開始剤はpNB、アニソールとスチレンを2:1(v/v)で混合したものを溶媒、遷移金属触媒としてCuCl₂/CuCl³を用い、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を配位子(リガンド)として用いた。遷移金属触媒とリガンドによる、CuCl(I)錯体/リガンドによって、重合開始剤NBの2-ブロモイソブチレートのBr基が単離し、炭素ラジカルが生成され、この炭素ラジカルに側鎖モノマーが結合することで側鎖が伸長していく。モノマーの付加後、CuCl₂(II)錯体/リガンドにより、Br基は再びpNBと結合(キャッピング)し反応は休止状態となる⁴⁾。このラジカルによる活性化とキャッピングが可逆的に進行するため、長さがそろった側鎖の伸長が可能である。ATRPによる生成物をメタノール中で単離することで、ボトルブラシ高分子を得た。側鎖をグラフトする前の主鎖(pNB)と、ボトルブラシ高分子から切断された側鎖はともに単分散であるため、合成されたボトルブラシ高分子も単分散であった。この2段階の手順により、主鎖長が長いボトルブラシ高分子が合成された。

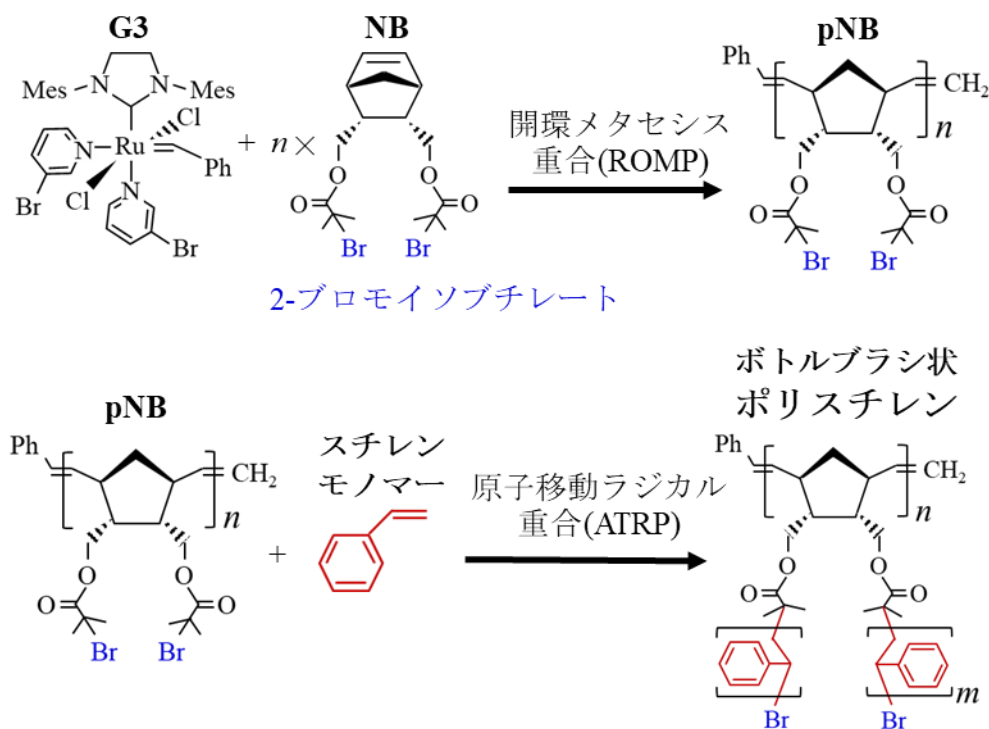


Figure 2-1. B-PSの合成フロー.

本研究では、側鎖をポリスチレンとするボトルブラシ高分子を使用し、これを以下B-PSと表記する。主鎖長および側鎖長が異なるB-PSを使用し、それぞれのB-PSの特性をTable 2-2に、構造式をFigure 2-2に示した。B-PSは主鎖(NB)

の重合度と側鎖(PS)の重合度を用いて表記した。CH-CH₂の結合距離は0.153 nm、ポリエチレンの結合角は112°⁵⁾であるため、ポリスチレンのモノマー単位の長さは0.253 nmと計算される。これを用いて、側鎖の重合度から、ボトルブラシ高分子のポリスチレン側鎖繰り返し部分の長さ算出することができる。ここで、ボトルブラシ高分子では側鎖が一方向だけではなく、様々な方向に伸長していると考えられるため、最大の側鎖長つまり、主鎖の上下方向に側鎖が伸長した場合を側鎖長とした。

Table 2-2. 各ボトルブラシ高分子の特性

Samples	分子量 [kg/mol]	分子量 分布	主鎖の 重合度	主鎖長 N _b [nm]	側鎖の 重合度	側鎖長 N _{sc} [nm]
B-PS (NB10000PS17)	2200	1.17	10000	5000	17	9
B-PS (NB400PS14)	259	1.37	400	200	14	7
B-PS (NB400PS24)	363	1.30	400	200	24	12
B-PS (NB400PS42)	590	1.47	400	200	42	21
B-PS (NB400PS127)	410	1.53	400	200	127	64

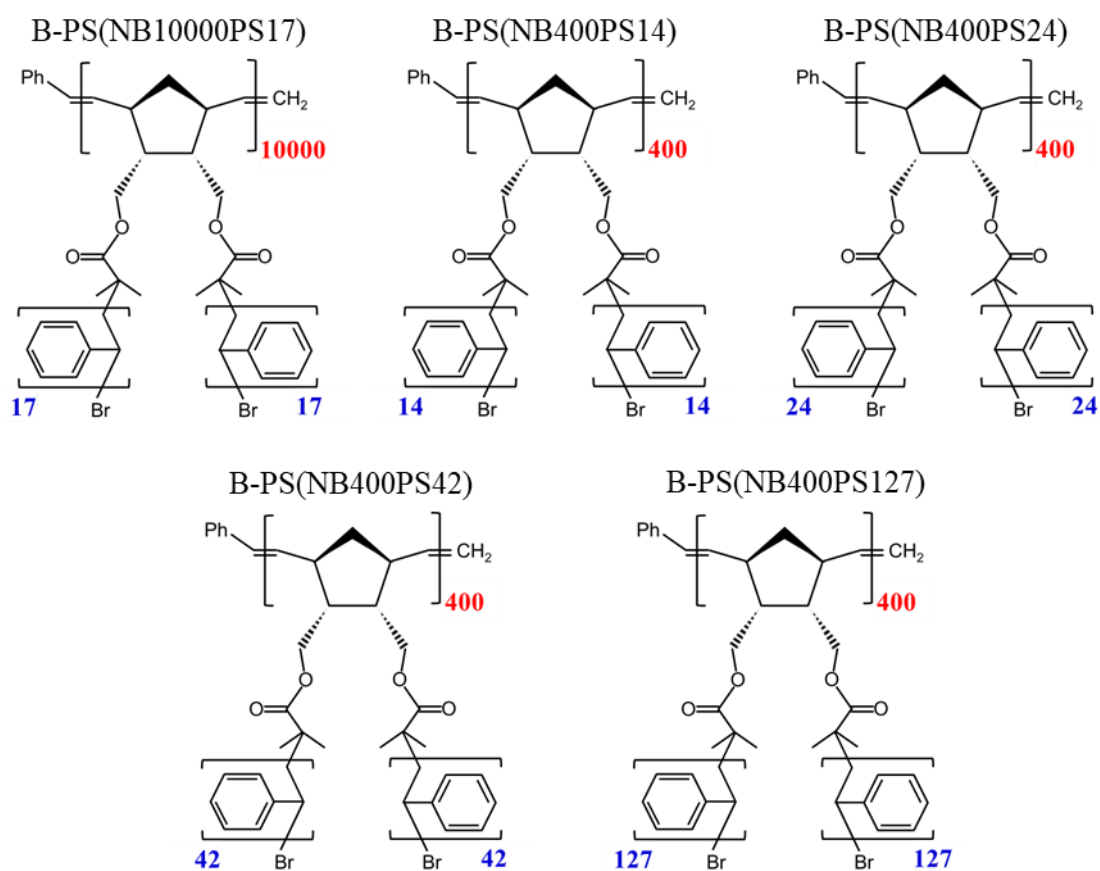


Figure 2-2. 各ボトルブラシ高分子の構造式.

2-1-3 溶媒

- ・トルエン

溶液調製の際に富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級、純度 99.5 %のものを用いた。

- ・超純水

メルク株式会社製の Elix Essential UV と Milli-Q Reference により得られた「超純水」を使用した。比抵抗は、18.2 MΩcm であった。

- ・ピラニア溶液

硫酸 (98 %) (ナカライテスク株式会社) と過酸化水素水 (30 %) (富士フィルム和光純薬株式会社) を体積比が 3:1 になるように混合したもので、基板の表面の酸処理・有機物の除去に使用した。

2-1-4 シリコン基板

タイプ : N 型、直径 : 150 ± 0.5 mm、厚さ : 625 ± 25 μm をヤマナカヒューテッ

ク株式会社から購入し使用した。基板は適切なサイズに切り出し、実験に用いた。

2-2 実験装置

2-2-1 スピンコーター

ミカサ株式会社の 1H-7D を使用した。基板を試料台に置き、調製した溶液を基板に滴下し高速回転させ、回転の遠心力で薄膜を作製する装置として使用した。

2-2-2 真空加熱乾燥器

東京理科器械株式会社の VOS-601SD を使用した。薄膜試料を熱アニール処理する際に使用した。温度は 150 °C で使用した。ダイヤフラム真空ポンプを用いて乾燥機内を真空にした。

2-2-3 示差走査熱量計 (DSC)

三重大学が所有する DSC6100 (セイコーインスツルメンツ株式会社) および物質・材料研究機構所有の DSC2000 (TA Instruments) を用い、L-PS、B-PS のガラス転移温度(T_g)の測定に使用した。DSC 測定では、測定試料と基準物質との間の熱容量の差を計測することで、 T_g などの試料の熱的性質を測定することができる。昇温速度と降温速度 10 °C /min、保持時間 0.5 分とし、10~160 °C の温度範囲で測定を行った。

2-2-4 エリプソメーター

日本分光株式会社の ELC-300 を用い、作製した薄膜の膜厚を測定した。Xe 光源を使用し、スペクトル測定条件は入射角 45.0°、バンド幅 1.0 nm、レスポンス 0.5 sec、開始波長 300 nm、終了波長 800 nm、データ取り込み間隔 2 nm、分解能 0.1 nm で測定を行った。

2-2-5 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

株式会社日立ハイテクの AFM5200s を用い、薄膜の表面形態観察を行った。SPM のなかでも、原子間力顕微鏡 (AFM) は、プローブと試料間の原子間力を検出し、微小領域の表面形状や物性を測定することができる。本章ではダイナミックフォースモード (DFM) を用いて表面形状の観察を行った。カンチレバーを共振させた状態で、プローブと試料の距離を近づけると、試料表面の凹凸により反射するレーザーの位置が変化する。DFM はその変化に追従して、レバーの振動振幅が一定になるように、プローブと試料間の距離を制御しながら表面形状を

測定するモードである⁶⁾。また、コンタクトモードとは異なり、プローブで試料表面を叩きながら走査するため、測定による試料の変形が抑制される。測定には、シリコン製の SI-DF3 (共振周波数：27 kHz、ばね定数：1.8 N/m、先端半径：10 nm) のカンチレバーを使用した。

2-3 実験手順

2-3-1 溶液調製

L-PS および B-PS 単体膜は、トルエンを溶媒として溶液調製を行った。(L-PS/B-PS) ブレンドは、溶媒にトルエンを使用し、B-PS を L-PS に対して 5% または 10% の割合で混合し、溶液全体の濃度が 3 wt% となるように調製した。すべての溶液は、調製した後に攪拌子を入れ数時間攪拌し、恒温槽(25 °C) 内で一晩静置した。

2-3-2 超音波洗浄

シリコン基板の切り粉を取り除くために、切り出した基板をエタノールにつけ、30 min 超音波洗浄を行った。

2-3-3 基板の表面処理

基板表面の汚れを落とし、表面の有機物除去をするために基板を 90~100 °C のピラニア酸に 60 min 浸し、超純水で基板表面に残留したピラニア酸を洗浄した。

2-3-4 薄膜作製

基板を試料台にのせ、マイクロピペットを用いて溶液を滴下した。1 cm × 1 cm のシリコン基板には 80 μL、1.5 × 1.5 cm のシリコン基板には 300 μL 滴下している。3000 rpm で 1 分間高速回転させ、薄膜を作製した。

2-3-5 真空加熱処理

真空加熱乾燥器を用いて、作製した薄膜を真空乾燥させた。熱処理温度は 150 °C であり、表面性状に対する熱処理の効果を検討するため、加熱時間を変えて熱処理を行った。

2-4 結果と考察

2-4-1 ガラス転移温度(T_g)測定

L-PS および B-PS のガラス転移温度測定を行った。測定には粉体の試料をそのまま使用した。基準物質には空のアルミパンを用いた。

Figure 2-3、2-4 および Table 2-3 に測定した各試料のガラス転移温度の結果を示した。

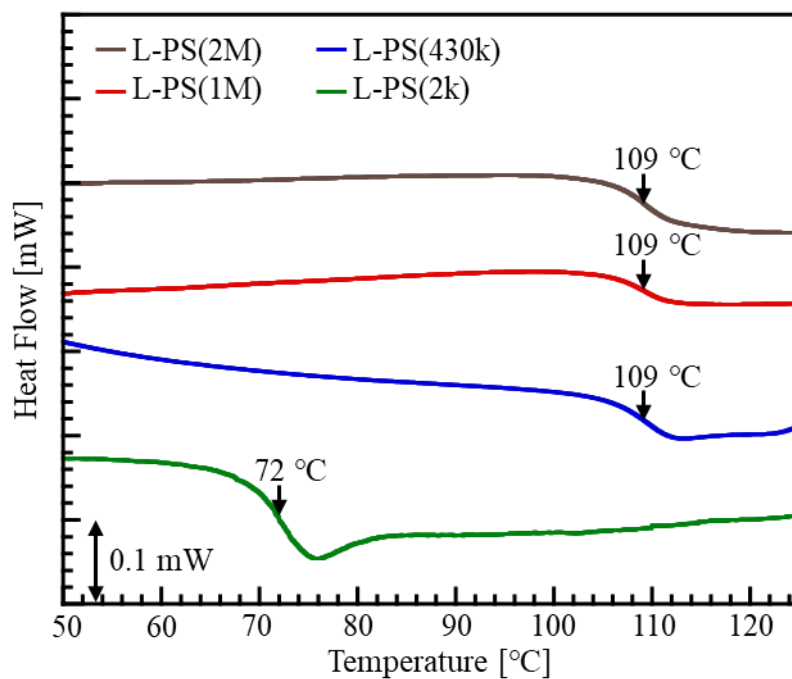


Figure 2-3. L-PS のガラス転移温度.

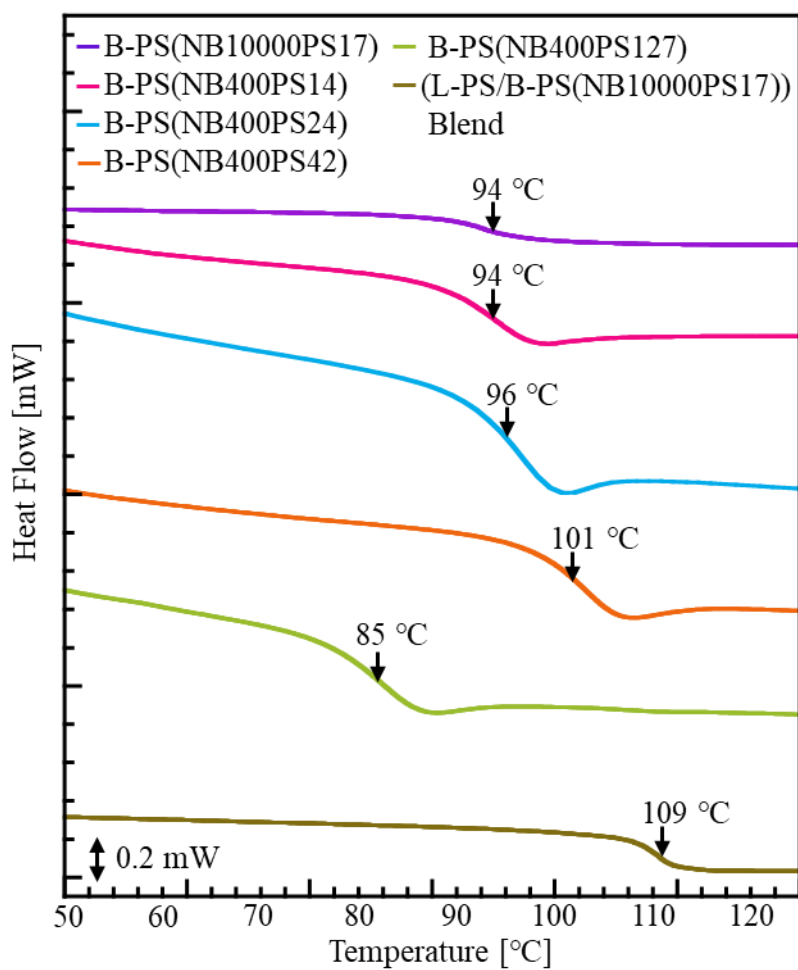


Figure 2-4. B-PS のガラス転移温度.

Table 2-3. ガラス転移温度.

Samples	ガラス転移温度 (T_g) [°C]
L-PS (2M)	109
L-PS (1M)	109
L-PS (430k)	109
B-PS (NB10000PS17)	94
B-PS (NB400PS14)	94
B-PS (NB400PS24)	94
B-PS (NB400PS42)	101
B-PS (NB400PS127)	85

同分子量の L-PS と B-PS つまり、L-PS(2M)と主鎖長が長い B-PS(NB10000PS17)、L-PS(430k)と主鎖長が短い B-PS(NB400)を比較すると、どちらも B-PS がより低い T_g を示した。これは、B-PS の高い末端数密度により、L-PS よりも誘起される自由体積が多いことに起因すると考えられる。さらに、B-PS(NB10000PS17)と B-PS(NB400PS24)のポリスチレン側鎖の分子量と近い分子量である、L-PS(2k)の T_g を比較すると、L-PS(2k)のほうが低い T_g を示していた。これは、ランダムコイルとなる L-PS と比較して、B-PS のポリスチレン側鎖は主鎖に結合しており、ポリスチレンはよりパッキングしやすい密な構造をとるため、分子運動が抑制され高い T_g を示したと考えられる。

さらに、2成分から成る混合系の T_g の理論値は以下の式で計算される。

$$T_g = T_g^1 \phi^1 + T_g^2 \phi^2$$

ガラス転移温度に用いたブレンドは、B-PS を L-PS に対して 5 vol%混合しているので、測定結果を以上の式に代入すると、L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17)ブレンドの T_g は、109 °C と計算されたことから理論値と、測定した T_g の値がほとんど一致していることがわかる。さらに、ブレンドの T_g が一つしか観測されなかったことから、L-PS と B-PS が相溶していることが明らかとなった。

2-4-2 膜厚測定

エリプソメーターのスペクトル測定モードで測定したデータを多層膜解析によってフィッティングし膜厚を得た。エリプソメーターを用いた膜厚測定の場合、入射光と反射光の偏光状態の変化は振幅比と位相差で表され、これらの値がエリプソメーターの測定データとして得られる。このパラメーターは波長、膜厚、屈折率等に依存するので本研究では屈折率を固定し、解析を行った。

屈折率の計算式は以下の式(1)示すセルマイヤーの分散式を用いた。

$$n = \sqrt{A + \frac{B_1}{1 - \frac{C_1}{\lambda^2}} + \frac{B_2}{1 - \frac{C_2}{\lambda^2}}} \quad (1)$$

ここで、 n は屈折率、 λ はエリプソメーターのレーザーの波長、 A , B , C は定数を表しており、 $A=0$ 、 $B_1=1.4435$ 、 $B_2=0$ 、 $C_1=0.020216$ 、 $C_2=0$ の値を代入して行った⁷⁾。

B-PS を 5 %添加したブレンド膜の膜厚と、B-PS を 10 %添加したブレンド膜の膜厚をそれぞれ Table 2-4、2-5 に示した。

Table 2-4. B-PS を 5 % 添加したブレンド膜の膜厚.

Samples	膜厚 [nm]
L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17)	303.3 ± 1.6
L-PS(1M)/B-PS(NB400PS14)	305.6 ± 0.1
L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24)	312.4 ± 0.2
L-PS(1M)/B-PS(NB400PS42)	300.3 ± 1.6
L-PS(1M)/B-PS(NB400PS127)	307.5 ± 0.5
L-PS(430k)/B-PS(NB400PS24)	203.2 ± 1.5

Table 2-5. B-PS を 10 % 添加したブレンド膜の膜厚.

Samples	膜厚 [nm]
L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17)	304.2 ± 0.9
L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24)	299.8 ± 2.3

2-4-3 (L-PS/B-PS)ブレンド膜の表面形態観察

Figure 2-5 は、B-PS を 5 % 添加した(L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の表面形状像および 12 時間熱処理後の表面形状像の断面プロファイルである。ブレンド膜表面には、熱処理前から膜表面にくぼみが観察され、このくぼみの深さおよび直径は熱処理時間の増加に伴い、増大する傾向が観られた。12 時間熱処理後のブレンド膜表面に観察されたくぼみの深さは、約 104.4 nm であり、膜厚 303 nm よりも小さいため、膜表面のくぼみは基板まで到達していないことが明らかになった。

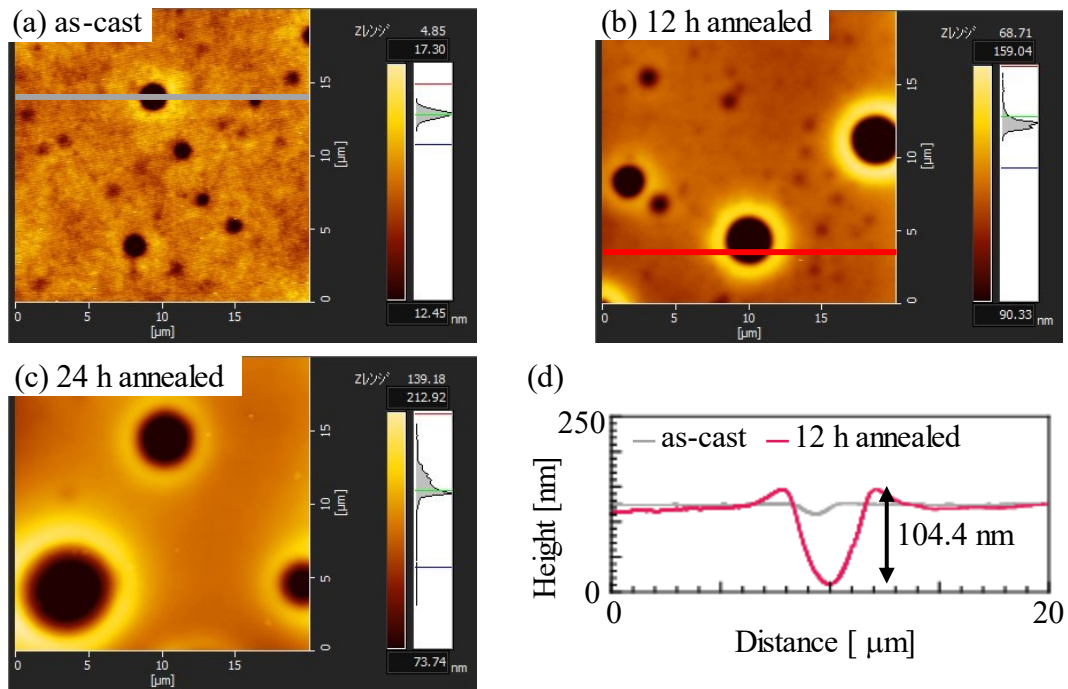


Figure 2-5. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17)) ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル.

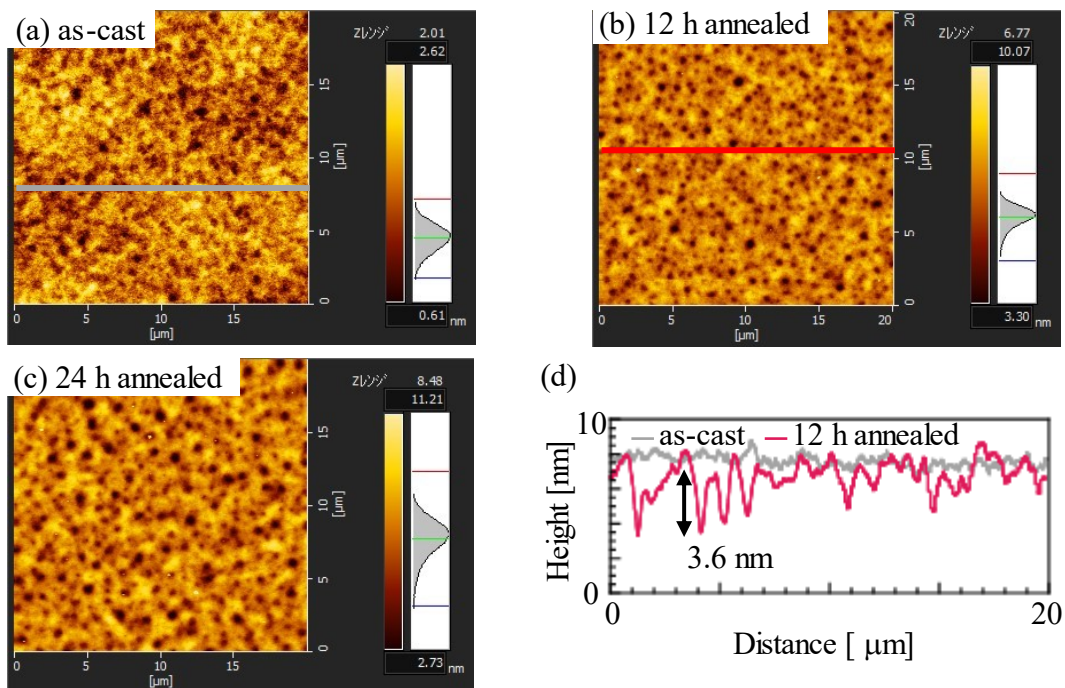


Figure 2-6. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル。

Figure 2-6 に、Figure 2-5 で示したブレンド膜の B-PS と側鎖長がほぼ等しい B-PS を用いた(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の表面形状像および 12 時間熱処理後の表面形状像の断面プロファイルを示した。熱処理前には膜表面にくぼみが観られず、熱処理後に膜表面にくぼみが観察された。B-PS(NB400PS24)を添加したブレンド膜表面で観察されたくぼみの直径および深さは、より主鎖長が長い B-PS(NB10000PS17)を添加したブレンド膜表面のくぼみよりも小さいことが示され、12 時間熱処理後の膜表面のくぼみの深さは約 3.6 nm であった。主鎖長が長い B-PS を用いたブレンド膜と同様に、くぼみの深さは膜厚よりも小さかった。

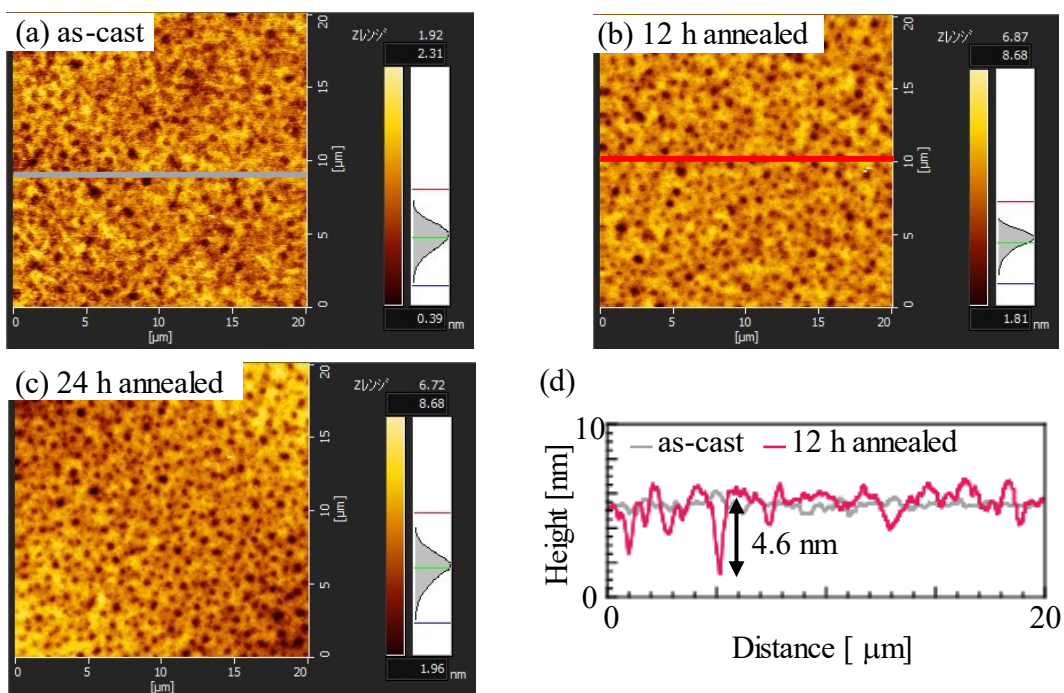


Figure 2-7. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS14)) ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル。

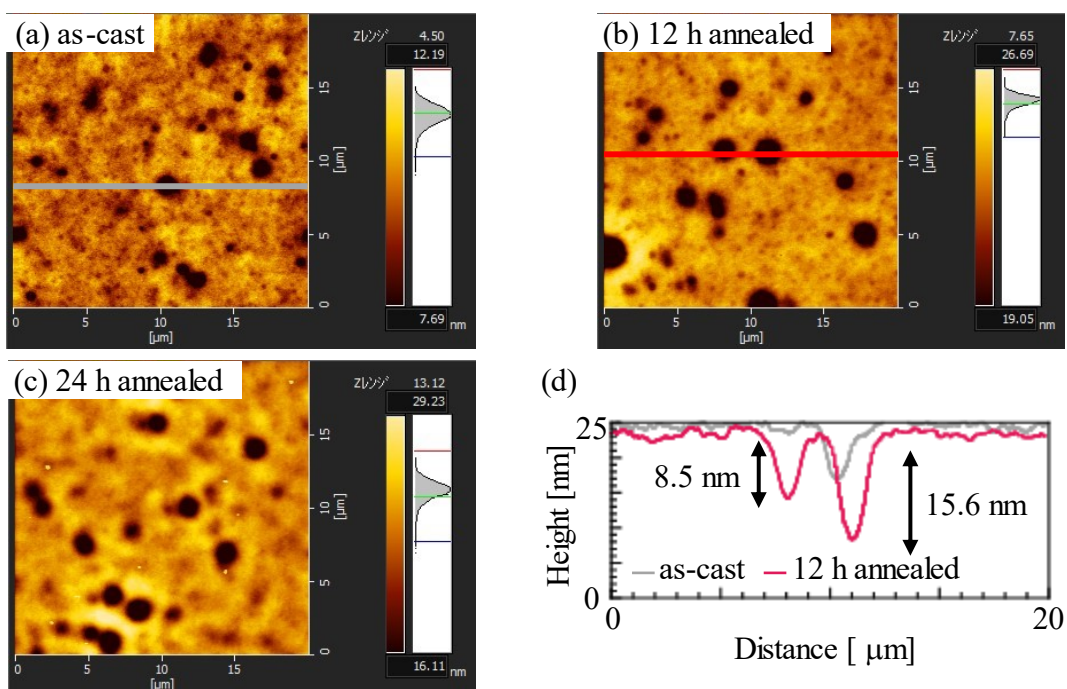


Figure 2-8. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS42)) ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル。

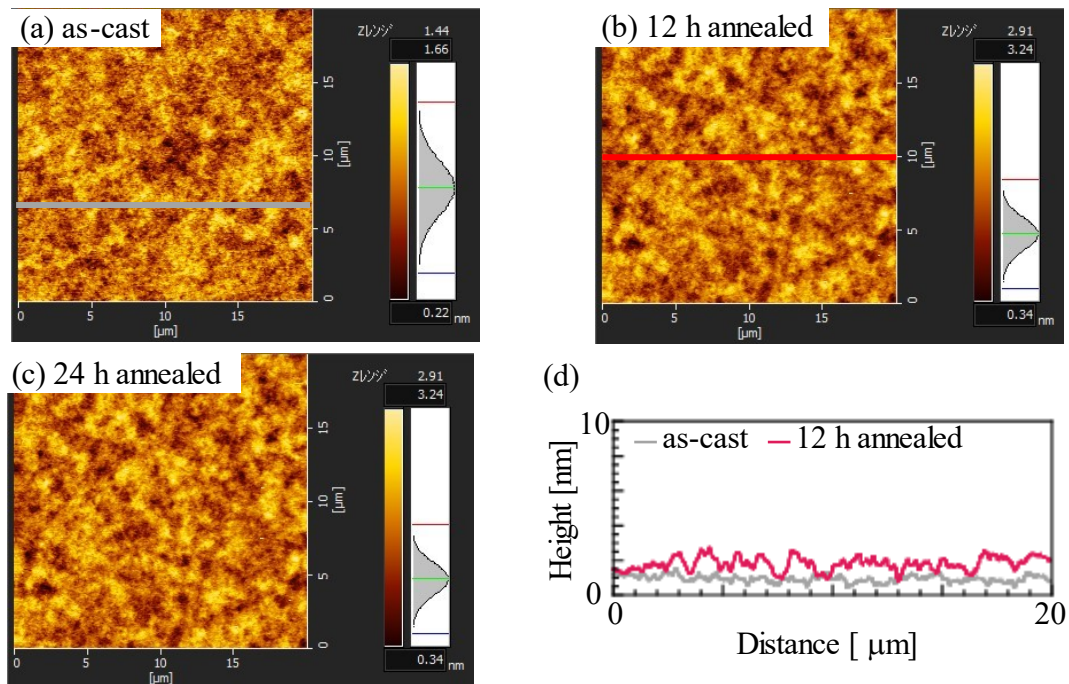


Figure 2-9. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS127)) ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル.

主鎖長が同じで、側鎖長が異なる B-PS を添加したブレンド膜の表面形状像を比較するため B-PS(NB400PS14)、B-PS(NB400PS42)、B-PS(NB400PS127)を用いてブレンド膜を作製し、その表面形状と断面プロファイルを Figure 2-7、2-8、2-9 に示した。側鎖長の長さがほぼ等しい B-PS(NB400PS14)、B-PS(NB400PS24)の表面形状像を比較すると、同様な表面形状が観察され、熱処理後には膜表面全体に小さなくぼみが観られた。側鎖長が長くなるにつれて表面形状は変化し、B-PS(NB400PS42)ブレンド膜では、側鎖長が短い B-PS を添加したブレンド膜と比較してくぼみの数が減少し、くぼみの深さが大きくなることが分かった。また、Figure 2-9 の示したように、側鎖長が最も長い B-PS(NB400PS127)を添加したブレンド膜表面には、24 時間熱処理後においてもくぼみが観られなかった。

さらに、B-PS の添加量を変えて表面形状像の評価を行った。Figure 2-10、2-11 に、B-PS を 10% 添加した(L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜および、(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の表面形状像と断面プロファイルを示す。Figure 2-5、2-6 に示した B-PS の添加量が 5% のブレンド膜と比較すると、表面形状像に大きな違いは観られなかった。しかし、断面プロファイルを比べると、

B-PS の添加量が 10 % のブレンド膜のほうくぼみの深さが大きいことが明らかになった。

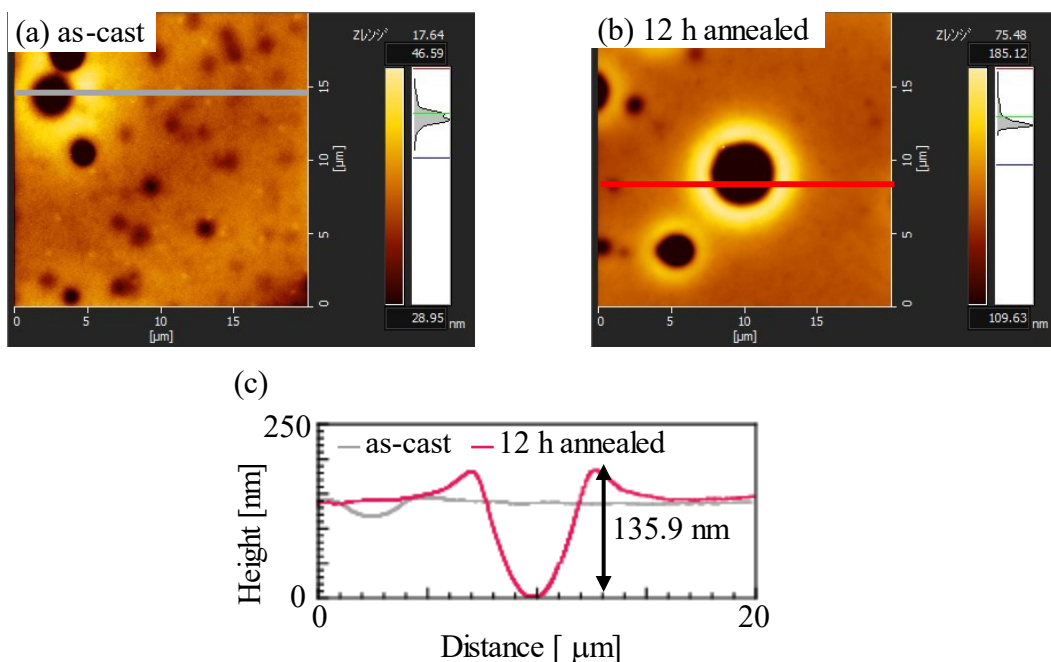


Figure 2-10. B-PS を 10 % 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB10000PS17)ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後と (c) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル。

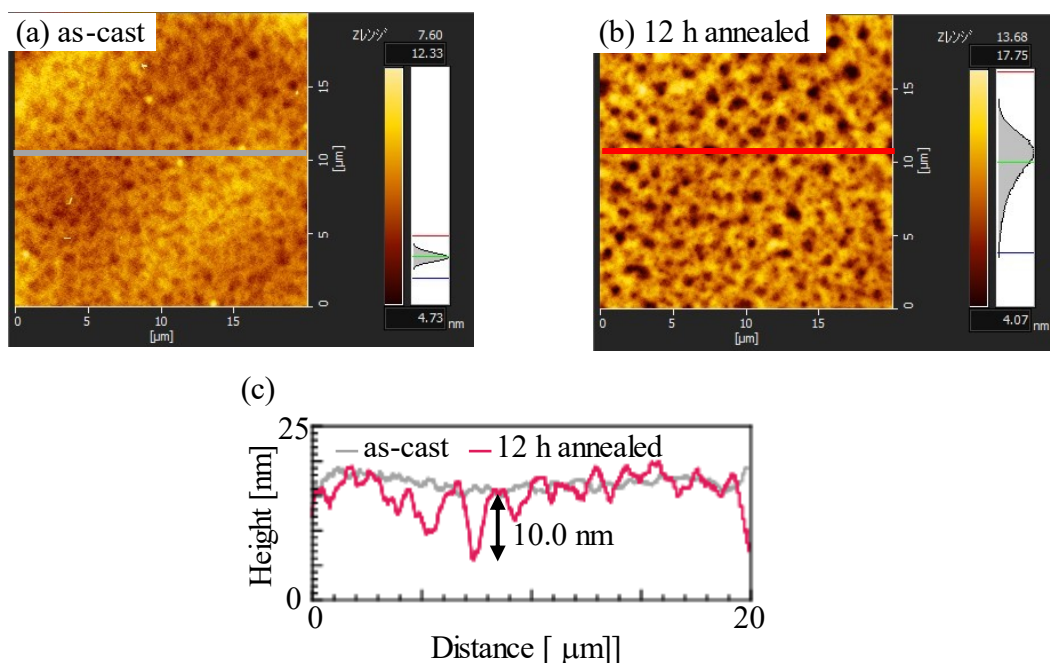


Figure 2-11. B-PS を 10 % 添加したときの(L-PS(1M)/B-PS(NB400PS24)ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後と (c) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル

また、マトリックスである L-PS の分子量が 430k のものを使用したブレンド膜を作製した。Figure 2-12 に、(PS(430k)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の表面形状像と断面プロファイルを示した。マトリックスの L-PS の分子量が 1M の場合とは異なり、12 時間の熱処理後でも膜表面にくぼみは観られなかった。

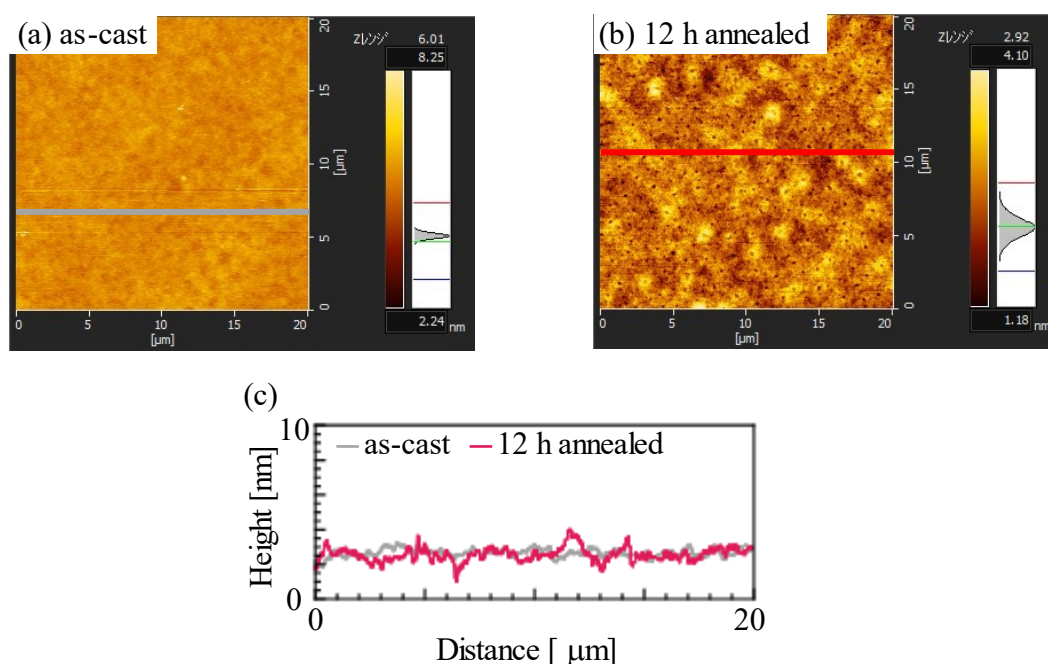


Figure 2-12. B-PS を 5% 添加したときの(L-PS(430k)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の表面形状像(a) as-cast (b)12 h 熱処理後 (c) 24 h 熱処理後と (d) 熱処理前および 12 h 熱処理後の断面プロファイル

以上の結果より、構造が異なる B-PS を用いることにより、ブレンド膜の表面形状が大きく変化することが明らかになった。また、Figure 2-5 および Figure 2-10 (もしくは、Figure 2-6 および Figure 2-11) を比較すると、添加量を変化させてもブレンド膜の表面形状に大きな差は観られないことから、膜表面のくぼみは B-PS の構造由来によるものであると考えられ、B-PS と L-PS の表面偏析能の差に起因して生じたと推察される。B-PS は高い剛直性により絡み合いにくいいため、ブレンド膜内で L-PS と B-PS がわずかに相分離していると予想される。相分離した B-PS はその絡み合いの低さから、より不安定であると考えられ、L-PS と異なり膜表面ではじかれるため膜表面にくぼみが生じたと考えられる。とくに、主鎖長が長い B-PS と主鎖長が短い B-PS では表面のくぼみの大きさに違いが観られていた。これは、主鎖長の違いによる凝集構造の大きさの差異によるものであると考えられる。主鎖長が長い B-PS(NB10000PS17)は分子サイズが大きいため、より大きく分子鎖が凝集し、くぼみの大きさも大きくなったと考えられ

る。一方で、主鎖長が短い B-PS(NB400PS24)では、小さな凝集が表面で生じていると考えられるため、膜表面のくぼみの大きさも小さいと推察される。

また、主鎖長が短い系のなかでも側鎖長が最も長い B-PS(NB400PS127)を添加したブレンド膜では、24 時間の熱処理後も膜表面にくぼみが観察されなかった。これは、側鎖が絡み合いを形成したためであると考えられる。

さらに、マトリックスの L-PS の分子量が 430k と小さいとき、膜表面には L-PS の分子量が大きい条件と比較して、膜表面にはくぼみが観察されなかった。混合系において、形態エントロピーの観点から、分子量が小さい高分子ほど表面に偏析しやすいことが明らかになっている。B-PS(NB400PS24)の分子量は 363k であるため、L-PS(1M)とのブレンドと比較して L-PS(430k)とのブレンドの条件では相分離が抑制されていると考えられる。そのため、(L-PS(430k)/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜では表面にくぼみが観察されなかったと考えられる。

2-5 まとめ

2 章では B-PS のガラス転移温度測定と、ブレンド膜の表面形状像について検討した。同分子量の L-PS と比較して、B-PS のガラス転移温度は低い値を示した。また、原子間力顕微鏡を用いて L-PS(1M)と B-PS を混合したブレンド膜の表面形状観察を行った。主鎖長が長い B-PS(NB10000PS17)を用いたブレンド膜では、熱処理前から、単一膜では観られないくぼみが膜表面に観察された。このくぼみは膜厚以下の深さであるため、基板まで到達していなかった。また、くぼみの深さおよび直径は熱処理時間の増加とともに増加していく傾向が観られた。この B-PS と側鎖長が等しく、より主鎖長が短い B-PS(NB400PS24)を用いたブレンド膜では、熱処理前にくぼみは観察されなかったが、熱処理後にくぼみが生じていた。くぼみの深さおよび直径は B-PS(NB10000PS17)ブレンド膜と比較して小さかった。この B-PS の添加量を 5%から 10%に増加させても、表面形状に大きな違いは観られなかった。しかし、B-PS(NB400PS24)を用いたブレンド膜において、マトリックスに L-PS(430k)を用いたときは、熱処理後においても膜表面にくぼみが観られなかった。このことから、このようなブレンド膜の特異的な表面形状は、B-PS の構造由来のものであると予想され、剛直な B-PS の絡み合いの低さが表面形状に影響を与えていることが示唆された。

2-6 参考文献

1. 松下裕秀, 高分子化学Ⅱ物性, 丸善出版株式会社 (1996).
2. Y. Yamauchi, N. N. Horimoto, K. Yamada, Y. Matsushita, M. Takeuchi, Y. Ishida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 1528–1534 (2021).
DOI: 10.1002/anie.202009759
3. C. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **44**, 7546-7557 (2011).
DOI: 10.1021/ma201035u
4. K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039 (2012).
DOI: 10.1021/ma3001719
5. 社団法人 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂5版”, (2004).
6. A. M. Joshua, G. Cheng, E. V. Lau, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **17**, 100488-1/14 (2023).
DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100448
7. M. Bellingeri, A. Chiasera, I. Kriegel, F. Scotognella, *Optical Materials*, **72**, 403-421 (2017).
DOI: 10.1016/j.optmat.2017.06.033

第三章 ブレンド薄膜におけるボトルブラシ高分子の膜内

分布評価

3-1 緒言

本章では、X線光電子分光装置を用いたブレンド膜の表面組成の観察と、中性子反射率計および飛行時間型二次イオン質量分析法を用いたブレンド膜の組成分布評価を行い、ブレンド膜の内部方向におけるB-PSの分布を評価した。

X線光電子分光(XPS)装置は、厚さ数nmから10nmの材料最表面の観察が可能であり、H、Heを除くすべての元素において高感度に元素情報を得ることができる¹⁾。また、膜表面から放出される電子の取り出し角度を変えることにより、分析深さが異なる情報を得ることができ、試料の最表面のみの情報を得ることができる測定手法として材料の表面分析に重要なツールである。

中性子反射率(Neutron Reflectivity: NR)測定法は、X線よりも物質への透過性が高い中性子線を利用することで、サブナノメートルの高い分解能で、表面だけではなく材料の内部や埋もれた界面を非破壊に評価することができる^{2,3)}。さらに、中性子は同位体の識別に優れているため、高分子を構成する主要な元素の一つである水素の同位体つまり軽水素と重水素を区別することができる。したがって、重水素化試料を用いることで、試料の性質を変えることなく、試料間のコントラストを与えることができるため、異種材料間の界面構造解析や薄膜の組成分布評に広く用いられている⁴⁻⁶⁾。

また、飛行時間型二次イオン質量分析法(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)も中性子反射率測定と同様に、高い分解能をもち、マイクロスケールの非常に小さな面積の表面分析が可能である。TOF-SIMS測定では、試料に一次ビームを照射し、それによって試料表面から放出される二次イオンを収集することで質量スペクトルを得ることができる。この質量スペクトルにより、試料表面の元素や分子に関する情報が得られ、これを利用した二次元イメージングや、エッチングとの組み合わせにより深さ方向プロファイルを得ることができる^{7,8)}。そのため、試料表面の組成分析だけではなく、中性子反射率測定と同様に高分子ブレンドのイメージングに用いられている^{9,10)}。

本実験では、重水素化試料として線状ポリスチレンを用いることで、(L-PS/B-PS)ブレンド膜の深さ方向におけるB-PSの分布評価を行った。

3-2 試料

3-2-1 重水素化ポリスチレン

線状ポリスチレン (L-PS) を重水素化したものを使用し、試料は Polymer Source 社から購入した。数平均分子量が 1088 kg/mol、390 kg/mol、 M_w / M_n はそれぞれ 1.11 と 1.09 のものを使用した。

3-2-2 ボトルブラシ状ポリスチレン

2-1-2 で記述したボトルブラシ状ポリスチレンを使用した。

3-2-3 シリコン基板

NR 測定用のシリコン基板は、直径 2 インチで厚さ 1 mm の基板(ヤマナカヒューテック社)を使用した。TOF-SIMS 測定には、直径：150 mm、厚さ：675±25 μm の基板(六甲電子株式会社)を使用した。基板は 1.3 cm×1.3 cm に切り出し、実験に用いた。

3-3 実験装置

3-3-1 X 線光電子分光(XPS)装置

XPS は、ULVAC-PHI.社の PHI Quantera SXM を用い、作製した薄膜の表面組成を評価するために使用した。XPS 測定では X 線などの励起源を試料に照射することにより使用表面から放出される光電子を検出し、その運動エネルギー測定することで、試料最表面の組成分析を行うことが可能である¹⁾。測定は広いエネルギー範囲を測定する Survey 測定とエネルギー範囲を絞り測定する Multiplex 測定を行った。

3-3-2 中性子反射率計

中性子反射率計は、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 のソフト界面解析装置(SOFIA)を用いた^{11,12)}。SOFIA は試料水平型の反射率測定装置であり、定常的に中性子が発生する中性子源ではなく、加速器を利用した核反応により瞬時に発生した白色中性子(パルス中性子ビーム)を用いている。白色中性子は 0.2~0.88 nm の広い波長領域をもち、速度つまりエネルギーが異なる中性子が発生するため、これらの中性を飛行時間法(ToF)により観測することで、幅広いエネルギーの中性子を利用することができる。中性子の波長 λ は、中性子の粒子性と波動性から、ド・ブロイ式(1)により、中性子の質量 m 、中性子が検出器に到達する時間 t 、プランク定数 h 、中性子源から検出器までの距離 L (17.8 m)から算出される。

$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad (1)$$

それぞれの波長の中性子は式(2)を用いて、中性子の移行運動量 q に変換した。

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2)$$

変換された波長および反射率から、移行運動量 q の関数として、反射率プロフィールを得た。反射率のデータは縦軸が反射率、横軸は移行運動量 q で表される。さらに、測定により得られた反射率曲線を解析ソフトウェアである *motofit*¹³⁾ いてモデル解析することで散乱長密度(SLD)プロフィールを得ることができる。そのプロフィール中の SLD の分布から(d-L-PS/B-PS)ブレンド膜の膜厚方向の構造解析を行った。Figure 3-1 に B-PS(NB400PS127)単一膜で測定した反射率プロフィールと SLD プロファイルの例を示す。

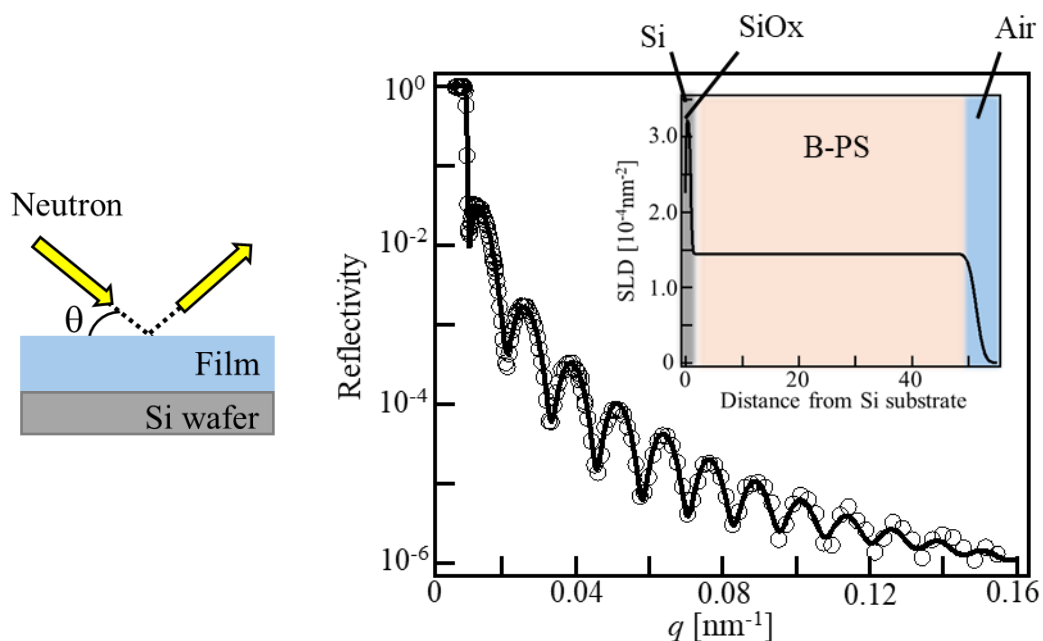


Figure 3-1. B-PS(NB400PS127)単一膜の反射率プロフィールと SLD プロファイル。

また、SLD は物質に固有の値であり、以下の式(3)を用いて計算できる。

$$SLD = \frac{(\sum b_i)\rho N_A}{M} \quad (3)$$

ここで b_i は物質の散乱長、 ρ は物質の密度、 M は分子量、 N_A はアボガドロ定数を示している。また、B-PS の SLD については、Figure 3-1 に示したモデルフィッティングから求めた。

Table 6-1 に、本実験で用いた物質の散乱長密度(SLD)を示す。

Table 6-1. 物質の散乱長密度.

Materials	Scattering length density (SLD) [10^{-4} nm^{-2}]
Si	2.07
SiO ₂	3.39
d L-PS	6.14
B-PS	1.45
Air	0

3-3-3 飛行時間型二次イオン質量分析計

TOF-SIMS 測定は JSR 株式会社所有のアルバックファイ株式会社の nano TOF II を使用した。

TOF-SIMS 測定では、数 keV のエネルギーをもつ一次イオンを表面に照射すると、衝突したイオンの運動エネルギーによって、試料表面から二次粒子が放出される。これらの粒子の一部は、正または負にイオン化され、飛行時間差を利用して質量分析計に収集されることで、試料表面の情報を反映した正または負の質量スペクトルを得ることができる^{14,15)}。

また、TOF-SIMS 測定の分析深さは 1 nm 以下であるため、スパッタリングを利用した表面エッチングによって、より深い領域の評価が可能である。一次イオン源とは別にスパッタイオン銃を用い、一次イオンの照射とスパッタリングを交互に繰り返すことで深さ方向の組成分析が可能であるため、本実験ではブレンド膜の表面偏析挙動の評価のために使用した。

3-3-4 接触角計

接触角測定には、協和界面科学株式会社の DMS-401 を用い、単一膜およびブレンド膜の接触角測定に使用した。薄膜表面を 3 点測定し平均化して接触角を算出した。

3-4 実験手順

3-4-1 溶液調製

L-PS に対して B-PS が 5 % および 10 % になるように混合し、任意の濃度で(L-PS/B-PS)ブレンド溶液を調製した。ブレンド溶液は、攪拌子で数時間攪拌し、恒温槽(25 °C)内で一晩静置した。

3-4-2 製膜

2-3-1 で記述した(L-PS/B-PS)ブレンド膜の作製手順と同様の手順で行った。

3-4-3 XPS 測定

X 線源には Al K α 線を用い、そのエネルギーは 1486.6 eV であった。また、X 線のビーム径は 100 μm 、X 線源パワーは 25 W、加速電圧は 25 kV とし、光電子放出角 θ は、5°、45°とした。測定は広いエネルギー範囲を測定する Survey 測定とエネルギー範囲を絞り測定する Multiplex 測定を行った。

3-4-4 中性子反射率測定

膜表面から中性子ビームを照射し、ブレンド膜中の B-PS の深さ方向分析を行った。中性子ビームの入射角は、膜表面に対して 0.3°、0.7°、1.6°で行った。

3-4-5 飛行時間型二次イオン質量分析測定

一次イオン源には、液体金属型イオン銃(LMIG) (加速電圧 30 kV、イオン源 Bi³⁺)を使用し、測定範囲は 100 μm で行った。エッチングは、アルゴンガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB) (5 kV_5 nA、400 μm)を使用した。1 フレーム/2 sec の条件で測定を行った。重水素化した L-PS と軽水素試料の B-PS を用い、H⁺と D⁺によってブレンド膜中の B-PS の分布を評価した。膜厚から換算したエッチングレートは 1.2 nm/サイクルであった。

3-4-6 接触角測定

プローブには Milli-Q 水を使用し、試料の 3 点の接触角を測定し平均化した。試料に滴下量 2 μL で水滴を滴下する液滴法を用いて、滴下 1 秒後の画像を取得し、得られた画像は楕円フィッティング法により解析した。

3-5 結果と考察

3-5-1 XPS 測定

Figure 3-2、3-3 に入射角 $\theta = 5^\circ$ 、Figure 3-4、3-5 に入射角 $\theta = 45^\circ$ で測定した B-PS(NB10000PS17)単一膜と B-PS を 5 %添加した(L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の XPS の測定結果を示す。薄膜はどちらも 12 時間熱処理後のものを用い、グラフは縦軸に強度、横軸に結合エネルギーを示している。

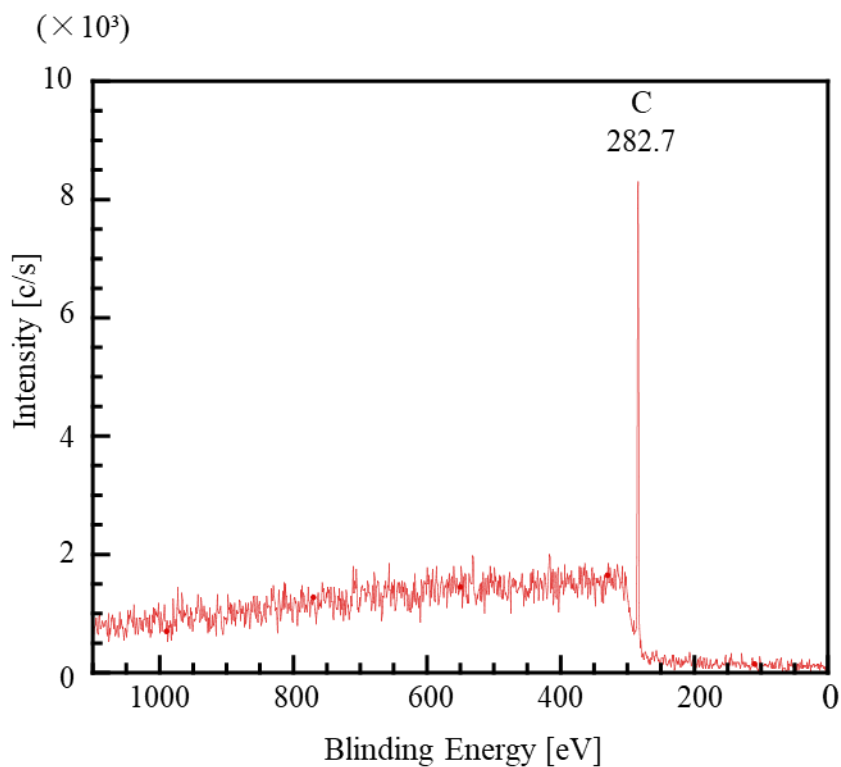


Figure 3-2. 入射角 $\theta = 5^\circ$ における B-PS(NB10000PS17)単一膜の XPS.

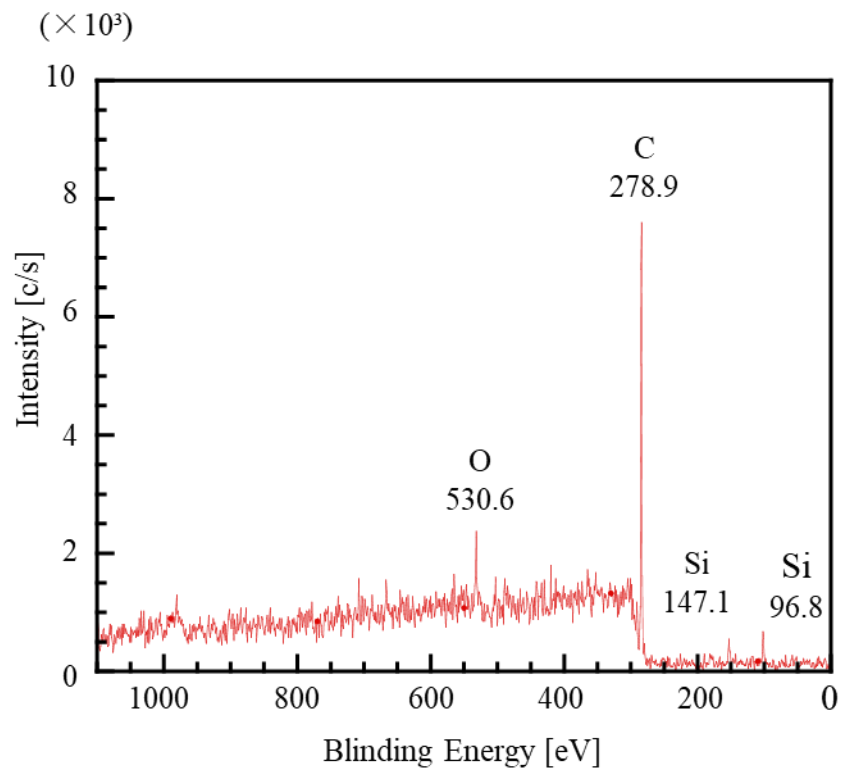


Figure 3-3. 入射角 $\theta = 5^\circ$ における(L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の XPS.

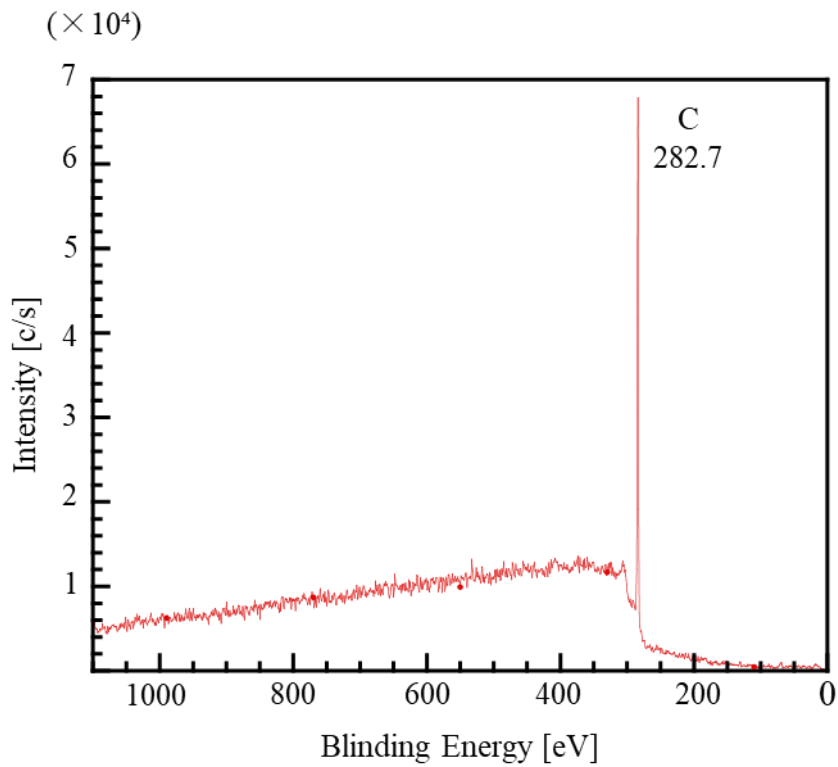


Figure 3-4. 入射角 $\theta = 45^\circ$ における B-PS(NB10000PS17)単一膜の XPS.

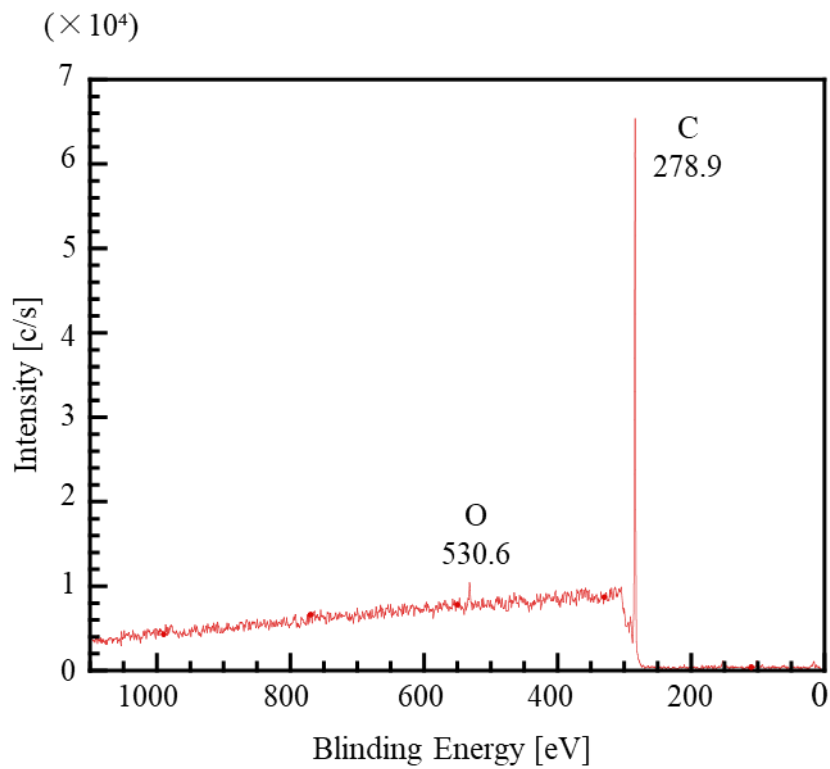


Figure 3-5. 入射角 $\theta = 45^\circ$ における(L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の XPS.

入射角 $\theta=5^\circ$ のブレンド膜では、Siのピークがみられた。これは、コンタミネーションであると考えられ、入射角 $\theta=5^\circ$ では分析深さが小さいため、Siのピークがみられたと考えられる。またBrの3s軌道のピークは257 eV、3p軌道のピークは189、182 eV、3d軌道のピークは70 eVである¹⁶⁾。B-PS単一膜では、B-PSのポリスチレン側鎖の末端官能基であるBr基のピークが観察されると予想していたが、グラフからは非常に小さいBr基のピークしか観られない結果となった。したがって、XPSでは、ブレンド膜の表面組成を考察するために十分なデータが得られなかった。

3-5-2 中性子反射率測定

熱処理前後における(d-L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の反射率プロファイルを図 3-6、SLD プロファイルを図 3-7 に示す。

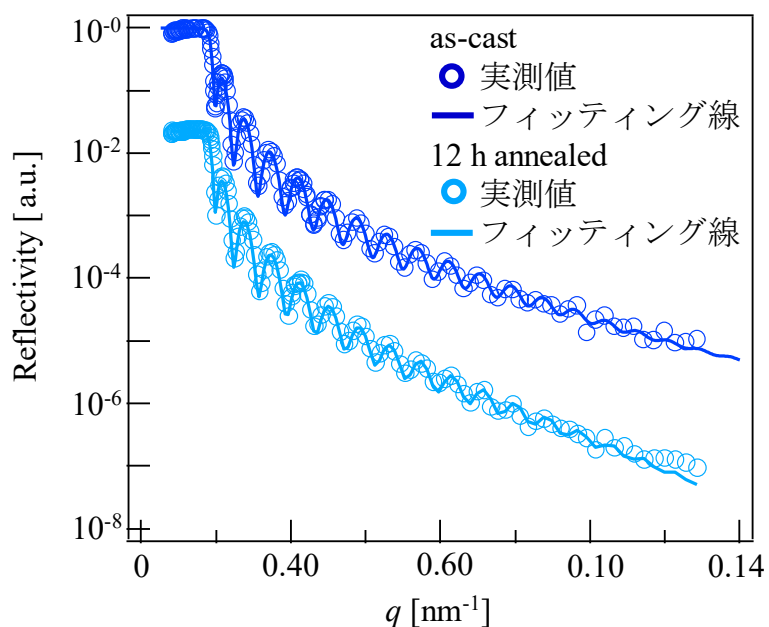


Figure 3-6. (d-L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の反射率プロファイル.

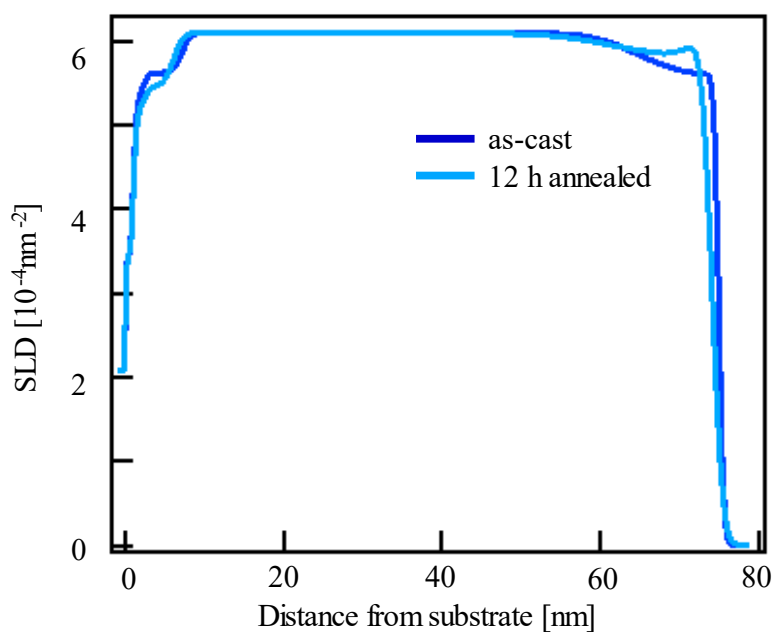


Figure 3-7. (d-L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜の SLD プロファイル.

熱処理前後における(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の反射率プロファイルを図 Figure 3-8、SLD プロファイルを図 Figure 3-9 に示す。

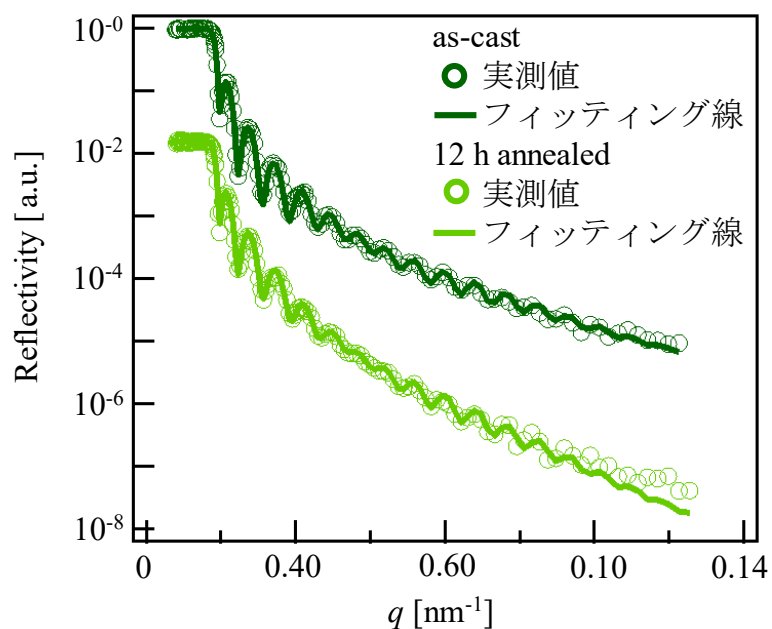


Figure 3-8. (d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の反射率プロファイル.

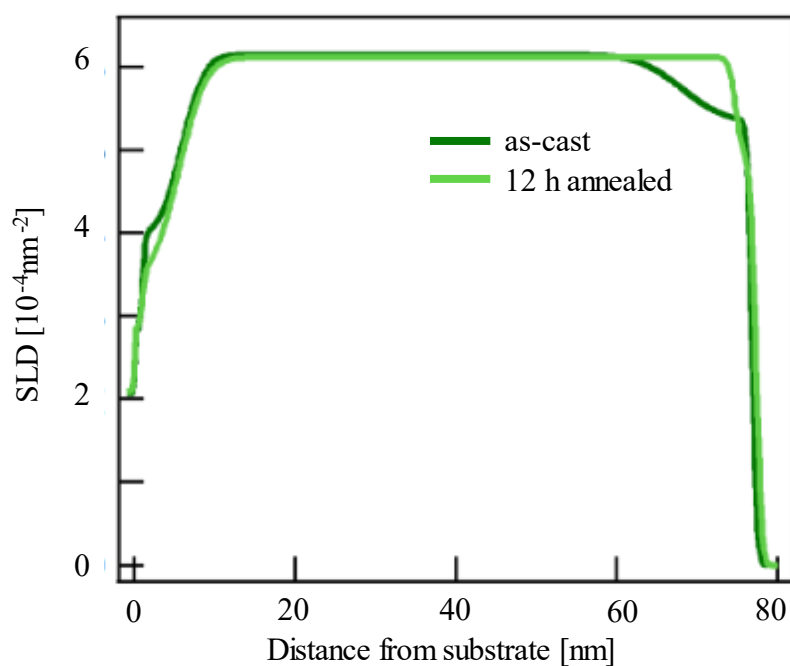


Figure 3-9. (d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の SLD プロファイル.

SLD プロファイルより、基板界面と空気界面の両方で SLD の低下が観られた。本研究で用いた d-L-PS の SLD は 6.14 であり、B-PS の SLD は 1.45 であるため B-PS が界面に偏析していることにより SLD は低下したと考えられる。ここで、SLD プロファイルから、空気界面および基板界面において、SLD プロファイルの面積を用いて B-PS の体積分率およびその界面厚みを算出し、Table 3-2 に示した。

Table 3-2. 空気界面における B-PS の体積分率と界面厚み。

Samples	空気界面		基板界面		
	体積分率 [%]	界面厚み [nm]	体積分率 [%]	界面厚み [nm]	
as-cast	12	9.4	12	6.1	
d L-PS(1M)/ B-PS(NB1000PS17)	12 hours	7	5.0	16	12.9
annealed					
as-cast	22	9.2	33	5.0	
d L-PS(1M)/ B-PS(NB400PS24)	12 hours	6	4.6	38	23.7
annealed					

NR 測定に用いたブレンド膜は B-PS を 5 % 添加して作製しているため、界面での B-PS の体積分率が 5 % 以上である場合、B-PS が表面偏析していると考えられる。空気界面における B-PS の体積分率は、(d-L-PS/B-PS(NB1000PS17))ブレンド膜では、熱処理前で 12 % であり、12 時間熱処理後の体積分率では 7 % であった。界面厚みも熱処理によって 9.4 nm から 5.0 nm まで減少した。また、(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜においても、熱処理前の体積分率が 22 % であるのに対して熱処理後の体積分率は 6 % まで減少した。界面厚みは 9.2 nm から 4.6 nm まで減少した。以上の結果より、熱処理によって、空気界面における B-PS の濃縮は減少したことが示唆された。一方で、基板界面において、(d-L-PS/B-PS(NB1000PS17))ブレンド膜では、B-PS の体積分率と界面厚みは熱処理前でそれぞれ 12 %、6.1 nm であり、12 時間熱処理後ではそれぞれ 16 %、12.9 nm に増加した。(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜においても、熱処理前の体積分率が 33 %、界面厚みが 5.0 nm であるのに対して、熱処理後の体積分率は 38 %、界面厚みは 23.7 nm であった。空気界面とは異なり、基板界面では熱処理によって B-PS の体積分率と界面厚みが増加する傾向が観察された。

ブレンド膜における B-PS の分布をさらに評価するために、飛行時間型二次イオン質量分析測定を行った。

3-5-3 飛行時間型二次イオン質量分析測定

B-PS に特有な $C_7H_7^+$ のピークを追跡することで、ブレンド膜中の B-PS の分布を評価することができる。本研究では、 $C_7D_7^+$ および $C_7H_7^+$ の比を用いることで、B-PS の体積分率を算出した。Figure 3-10、3-11 に B-PS を 5% 添加したときの (d-L-PS/B-PS(NB10000PS17)) ブレンド膜および (d-L-PS/B-PS(NB400PS24)) ブレンド膜における B-PS の体積分率を示している。熱処理前および 12 時間熱処理後のブレンド膜に対して測定を行い、B-PS の混合比つまり体積分率 = 5% を赤い点線で示した。

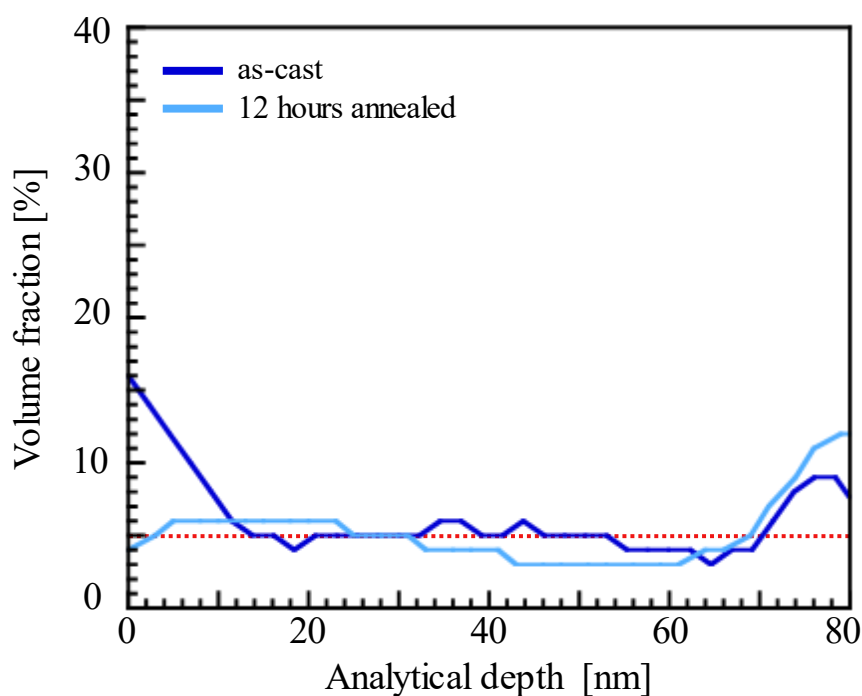


Figure 3-10. B-PS を 5% 添加した (d-L-PS/B-PS(NB10000PS17)) ブレンド膜中の B-PS の体積分率.

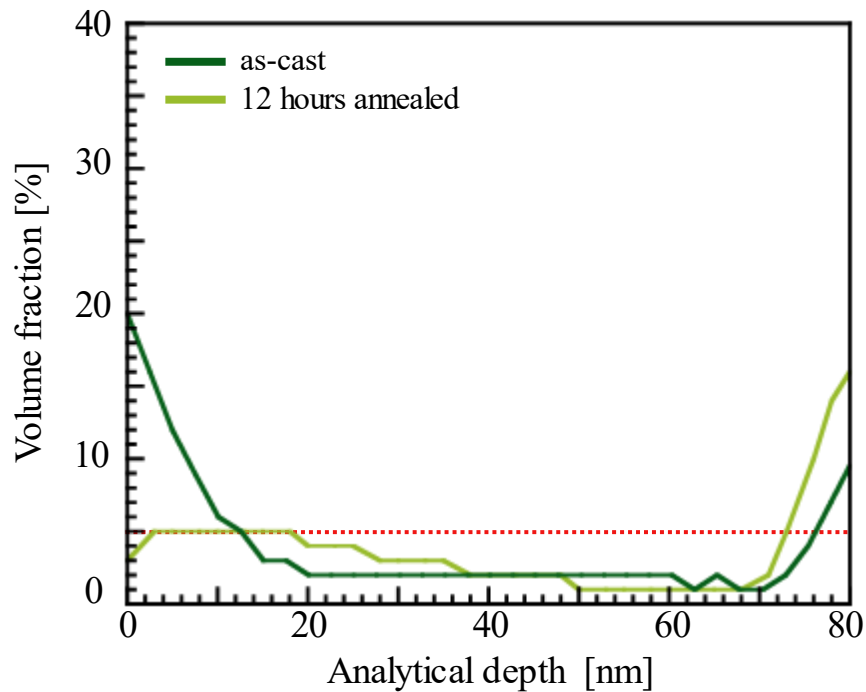


Figure 3-11. B-PS を 5 % 添加した(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜中の B-PS の体積分率.

Figure 3-12、3-13 に B-PS を 10 % 添加したときの(d-L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜および(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜における B-PS の体積分率を示している。熱処理前および 12 時間熱処理後のブレンド膜に対して測定を行い、B-PS の混合比つまり体積分率 = 10 % を赤い線で示した。

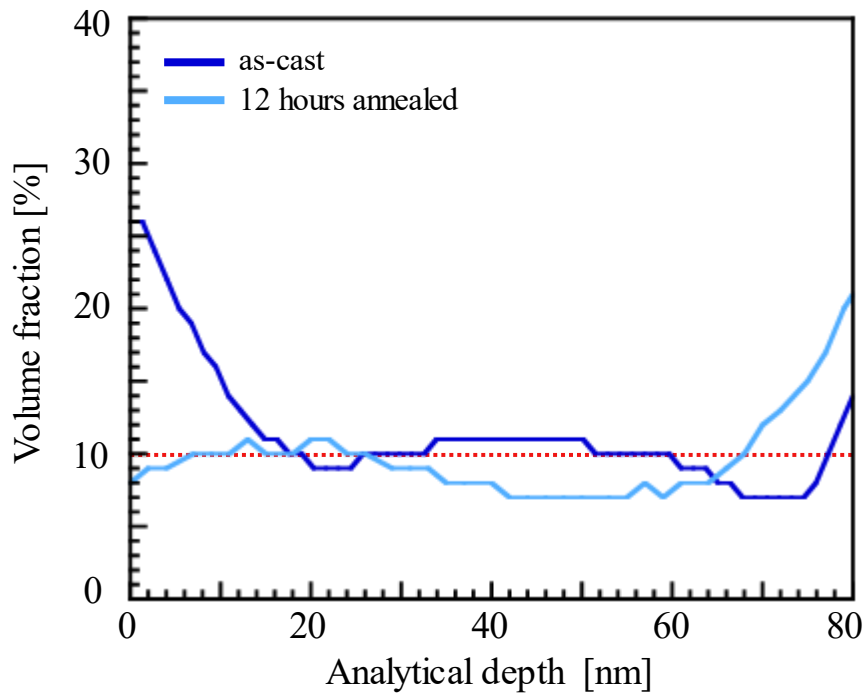


Figure 3-12. B-PS を 10 % 添加した(d-L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜中の B-PS の体積分率.

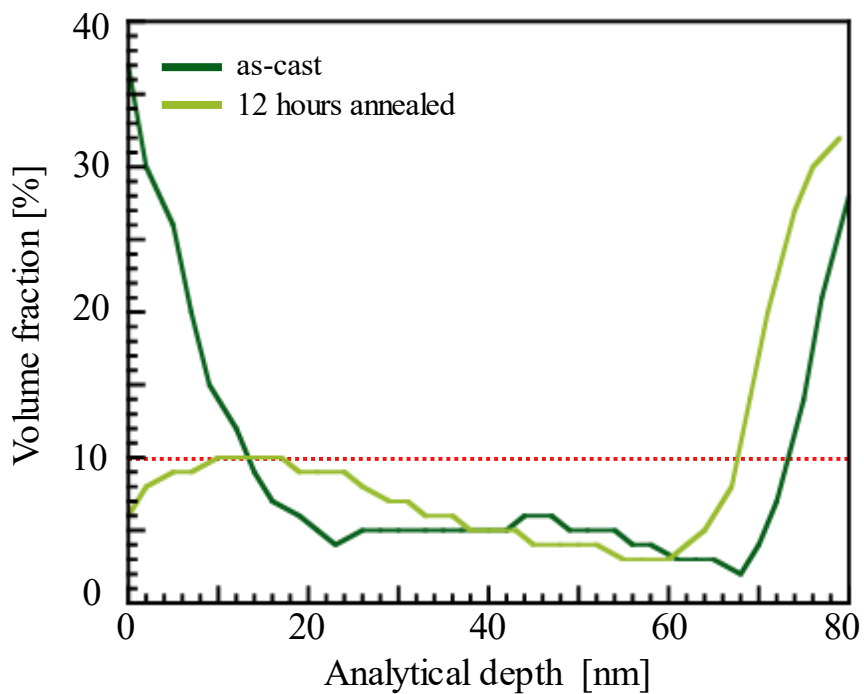


Figure 3-13. B-PS を 10 % 添加した(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜中の B-PS の体積分率.

3-5-2 で述べた NR 測定と同様に、熱処理前ではブレンド膜の空気界面と基板界面に B-PS が濃縮する傾向が観られ、熱処理により空気界面の偏析は弱まり、基板界面の偏析は強くなった。ここで基板界面、特に、12 時間熱処理後の条件において、B-PS の表面偏析は、NR 測定で観察された体積分率と比較して弱く、界面厚みは厚くなっていることが分かる。これは、2 章で説明した表面粗さの影響で説明出来る。TOF-SIMS 測定では、膜表面の粗さの影響は基板界面側に反映される。本測定に用いたブレンド膜は、熱処理後の膜表面にくぼみが観察されていた。そのため、くぼみがある部分はくぼみがなくフラットな部分と比較してより早く基板に到達したため、TOF-SIMS 測定で得られた体積分率は、実際の基板界面における B-PS の体積分率よりもより少なくなり、界面厚みも厚くなったと考えられる。

まず、As-cast 膜における分子鎖凝集状態を比較すると、NR 測定と TOF-SIMS 測定で観察された B-PS の表面偏析は、形態エントロピーの効果によるものであると考えられる。膜内部とは異なり、膜表面の狭い空間では分子鎖がつぶれた形をとりながら、表面近傍の空間を埋めている。このとき、薄膜表面でつぶれた分子鎖は分子鎖の形態変化によって、形態エントロピーの損失が生じる。表面では自由エネルギーが低くなるように分子が配列するため、L-PS と B-PS をどちらも PS とみなし、エンタルピーが等しいと考えると、形態エントロピー損失が少ない成分が表面に偏析するはずである。したがって、ランダムコイルを形成する L-PS と比較して、ブラシ状の B-PS は表面での形態エントロピーの損失が少ないため、B-PS が表面偏析したと考えられる。さらに、2 種類のブレンド膜を比較すると、熱処理前、熱処理後ともに、空気界面における B-PS の体積分率は(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜のほうが高い値を示しており、B-PS(NB400PS24)を添加剤として用いた場合のほうがより表面偏析することが示された。これも形態エントロピーの観点から説明できる。膜表面における形態エントロピーの損失は、分子サイズが大きいほど大きいため、分子量が小さい成分が表面に偏析しやすい。ここで、L-PS、B-PS(NB10000PS17)、B-PS(NB400PS24)の分子量を比較すると、 $B-PS(NB10000PS17) > L-PS > B-PS(NB400PS24)$ となる。B-PS(NB400PS24)はマトリックスの L-PS よりも分子量が小さいため、より B-PS が表面偏析しやすい状況であると考えられる。分子量と B-PS の形態の 2 つの効果によって、(d-L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の空気界面では、B-PS の体積分率が高い値を示したと考えられる。また、L-PS よりも分子量が高い B-PS(NB10000PS17)においても、B-PS の表面偏析が観られたことから、剛直な B-PS が及ぼす形態の効果が大きいことが示唆された。

しかし、B-PS の表面偏析は熱処理後に弱くなる傾向が観られた。これは、B-PS の長い主鎖長と剛直性によるものであると考えられる。側鎖の立体反発により曲がりにくい B-PS も、わずかに絡み合いが生じていると考えられる。しかし、

絡み合いの程度は低いため、膜表面に偏析した B-PS だけでは埋められない空間があると考えられる。そのため、B-PS の絡み合いが少なく、空いた空間を埋めるために膜中の L-PS が表面に濃縮し、それによって B-PS は膜内に拡散したと考えられる。また、本研究で用いた B-PS の主鎖長は 5000 nm と 400 nm と非常に長く、分子鎖が絡み合うためには大きなスペースが必要であると考えられるため、より広い空間である膜内部に B-PS が拡散した可能性も考えられる。空気界面の偏析挙動とは対照的に、基板界面側では熱処理によって B-PS の濃縮が強くなる傾向が観られた。基板界面側では、空気界面と異なり、分子鎖の吸着が起こるため、絡み合いが少ない B-PS は基板に強く吸着することで、絡み合っていない隙間を埋めることができると予想される。そのため、さらなる B-PS の濃縮が起こったと考えられる。

3-5-4 接触角測定

L-PS 膜、B-PS(NB10000PS17)膜、B-PS(NB400PS24)膜および B-PS を 5 % 添加したブレンド膜の接触角を Table 3-3 に示した。

Table 3-3. 単一膜と B-PS を 5 % 添加したブレンド膜の接触角.

Water contact angle [°]	
L-PS	96.8 ± 0.8
B-PS(NB10000PS17)	98.4 ± 0.3
B-PS(NB400PS24)	98.1 ± 0.2
(L-PS/B-PS(NB10000PS17)) Blend (12 h annealed)	97.2 ± 0.3
(L-PS/B-PS(NB400PS24)) Blend (12 h annealed)	98.4 ± 0.3

単一膜の接触角を比較すると、L-PS よりも B-PS のほうが高い接触角を示した。2 種類の B-PS においては、接触角に大きな差は観られずほぼ同じ値を示していた。B-PS の接触角のほうがより高い値を示したことから、表面自由エネルギーは L-PS と比較して、B-PS のほうが低いことが示唆された。この B-PS の低い表面自由エネルギーは高いエントロピーに寄与していると考えられる。

接触角から算出される表面自由エネルギーは、ギブズの自由エネルギーとみなすことができる¹⁷⁾。ギブズの自由エネルギーは以下の式(4)で示される。

$$G = H - TS \quad (4)$$

ここで、 G はギブズの自由エネルギー、 H はエンタルピー、 T は温度、 S はエントロピーである。L-PS と B-PS は、どちらもポリスチレンであり、同種の高分子であるためエンタルピーは等しい。そのため、自由エネルギーはエントロピーが支配的であると考えられる。自由度が高い末端を多くもつ B-PS は、L-PS と比較してエントロピーが大きいいため、式(1)より、自由エネルギーが低下したと考えられる。表面では低表面自由エネルギーの成分がより好まれるため、NR 測定の結果に示されるように、より表面自由エネルギーが低い B-PS が表面に引き寄せられたと考えられる。B-PS(NB10000PS17)単一膜と B-PS(NB400PS24)単一膜の接触角の値はほぼ等しいため、この二つのポリマーには表面自由エネルギーの差がないと考えられるが、NR 測定では B-PS(NB10000PS17)ブレンド膜と B-PS(NB400PS24)ブレンド膜の表面における B-PS の体積分率に差異が観られた。したがって、B-PS の表面偏析は、B-PS の低い表面自由エネルギーの効果だけではなく、前述した形態エントロピーの効果との相乗効果によって引き起こされたと考えられる。

さらに、接触角の結果を用いて、ブレンド膜表面の B-PS の割合を算出した。成分1と成分2で構成される不均一な表面の接触角は以下の式(4)の Cassie-Baxter の式を用いて計算できる^{18,19)}。

$$\cos\theta = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

ここで、 θ は接触角、 f は表面を占める面積($f_1+f_2 = 1$)である。L-PS と B-PS のブレンド膜において、それぞれの単一膜の接触角とブレンド膜の接触角が測定によって明らかになっているため、式(4)を用いて各成分が表面を占める割合 f を計算することができる。式(4)と接触角測定の結果を用いて計算すると、B-PS(NB10000PS17)ブレンド膜表面の B-PS の割合は約 25 %であり、B-PS(NB400PS24)ブレンド膜の表面の B-PS の割合は約 100 %であった。しかし、式(4)においては、膜表面の粗さによる影響は考慮していない。膜表面の粗さにより、液滴と試料表面の間に空気層が存在すると、膜の見かけの接触角は高くなる。ここで、2-4-3 で述べたように、熱処理後のブレンド膜表面にはくぼみが観察されているため、ブレンド膜表面の実際の接触角は測定値よりも低いと考えられる。そのため、接触角測定の結果と式(4)を用いて、ブレンド膜表面の L-PS と B-PS の割合を算出することはできなかった。

3-6 まとめ

本章では、(L-PS/B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜と(L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜に関して、中性子反射率測定および飛行時間型二次イオン質量分析測定を用いた膜の深さ方向の組成分析と、接触角測定を用いて B-PS の表面自由エネルギーの評価を検討した。

NR 測定、TOF-SIMS 測定では、熱処理前のどちらのブレンド膜においても、基板・空気界面において B-PS の表面偏析が観察された。しかし、熱処理によって、空気界面における B-PS の偏析は弱くなり、基板界面における B-PS の偏析は強くなる傾向が観られた。熱処理前のブレンド膜で観られた B-PS の表面偏析は、剛直でブラシ状の形態をとる B-PS のほうが L-PS よりも表面での形態変化が少なく、形態エントロピー損失が低いことに起因していると考えられる。

さらに、接触角測定より、L-PS と比較して B-PS は表面自由エネルギーが低いことが示唆された。したがって、形態エントロピー損失の効果に加えて、B-PS が低表面自由エネルギー成分であることが、B-PS の表面偏析に寄与していると考えられる。

3-7 参考文献

1. D. N. G. Krishna, J. Philip, *App. Surf. Sci. Adv.*, **12**, 100332-1/30 (2022).
DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100332
2. M. Koayashi, *日本接着学会誌*, **52**, 249-254 (2016).
DOI: 10.11618/adhesion.52.249.
3. K. Jo, Y. Oh, B. J. Sung, T. Kim, M. S. Um, W. J. Choi, J. Bang, G. Yuan, S. K. Satija, J. Koo, *ASC Macro Lett.*, **9**, 210-215 (2020).
DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b01011
4. K. Shimokita, K. Yamamoto, N. Miyata, Y. Nakanishi, H. Ogawa, M. Takenaka, N. L. Yamada, T. Miyazaki, *Langmuir*, **37**, 14550-14557 (2021).
DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02771
5. B. D. Vogt, C. L. Soles, R. L. Jones, C. Wang, E. K. Lin, W. Wu, S. K. Satija, D. L. Goldfarb, M. Angelopoulos, *Langmuir*, **20**, 5285-5290 (2004).
DOI: 10.1021/la035830f
6. P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, M. Stamm, *Macromolecules*, **33**, 4886-4895 (2000).
DOI: 10.1021/ma991073+
7. C. M. Chan, L. Weng, *Materials*, **9**, 655 (2016).
DOI: 10.3390/ma9080655
8. F. Jia X. Zhao, Y. Zhao, *Frontiers in Chemistry*, **11**, 1237408 (2023).
DOI: 10.3389/fchem.2023.1237408
9. L. T. Weng, C. M. Chan, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 532-537 (2003).
DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00734-1
10. A. Takahara, D. Kawaguchi, K. Tanaka, M. Tozu, T. Hoshi, T. Kajiyama, *Appl. Surf. Sci.*, **203-204**, 538-540 (2003).
DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00748-1
11. K. Mitamura, N. Yamada, H. Seto, N. Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, *Journal of Physics Conference Series*, **272**, 012017-1/4 (2011).
DOI: 10.1088/1742-6596/272/1/012017.
12. K. Mitamura, N. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, S. Goto, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, *Polymer Journal*, **45**, 100-108 (2013).
DOI: 10.1038/pj.2012.156.
13. A. Nelson, *Journal of Physics Conference Series*, **251**, 012094-1/4 (2010).
DOI: 10.1088/1742-6596/251/1/012094.
14. B. Hagenhoff, *Mikrochimica. Acta*, **132**, 259-271 (2000).

DOI: 10.1007/s006040050019

15. D. Kawaguchi, K. Tanaka, N. Torikai, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir*, **23**, 7269-7275 (2007).

DOI: 10.1021/la700418j

16. 株式会社 東京化学同人, 光電子スペクトルーその基礎と応用ー (1975).

17. M. Imoto, 表面張力の理解のために (1993).

18. S. Imabayashi, *Review of Polarography*, **54**, 115-121 (2008).

DOI: 10.5189/revpolarography.54.115

19. A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).

DOI: 10.1039/TF9444000546.

第四章 単一膜およびブレンド膜の機械的性質の解明

4-1 緒言

本章では、単一膜およびブレンド膜の機械的性質を理解するために弾性率および摩擦力の評価を行った。

ボトルブラシ高分子は高い靱性や弾性を持つ材料としての応用が期待されている。Tranchida らは、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いて、スピコート膜と基板から PMMA 鎖を伸長させたブラシ膜の弾性率を評価し、ブラシ膜ではスピコート膜と比較して高い弾性率を示すことを報告した¹⁾。これは、測定の際にブラシ鎖が変形する際のエントロピー上昇が大きく、変形にはより高い垂直荷重を必要とするためである。

さらに、ボトルブラシ高分子と同様の構造をもつブラシポリマーは高い潤滑性を示すことが明らかになっている。第 1 章でも述べたが、基板から伸長したブラシポリマーは良溶媒中で膨潤し、浸透圧で伸長したブラシ鎖の変形が抑制され、高い潤滑性を示すことが明らかになっている²⁾。さらに、ポリマー鎖をグラフトさせた測定プローブを用いて基板から伸長したボトルブラシポリマー層の摩擦力を測定すると、低い摩擦力を示すことが明らかになっている³⁾。これも、ブラシ鎖間の相互侵入が抑制されるためである。このように、溶媒中などの条件下でブラシポリマーが低い摩擦力を示すことが明らかになっているが、ボトルブラシ高分子の摩擦力とくに空気中での摩擦力に関する研究は少なく、その摩擦挙動や詳細なメカニズムは明らかではない。

そこで、4 章では、薄膜試料としてのボトルブラシ高分子の弾性率と摩擦力特性の解明を目的とした。測定には、原子間力顕微鏡を用いて行い、膜表面の弾性率と摩擦力を評価した。

4-2 試料

分子量が 1090 kg/mol の L-PS と側鎖長が同程度で主鎖長が異なる B-PS(NB10000PS17)と B-PS(NB400PS24)を使用した。

4-3 装置

4-3-1 原子間力顕微鏡

装置は株式会社日立ハイテクの AFM5200s を用いた。薄膜表面の硬さを、AFM を用いたフォースディスタンスカーブ測定によって得た。フォースディスタンスカーブ測定とは、試料にカンチレバーを押し込み、カンチレバーと試料間の距離を変化させながら、カンチレバーに働く力を測定する方法であり、得られたフォースディスタンスカーブから硬さなどを算出できる。

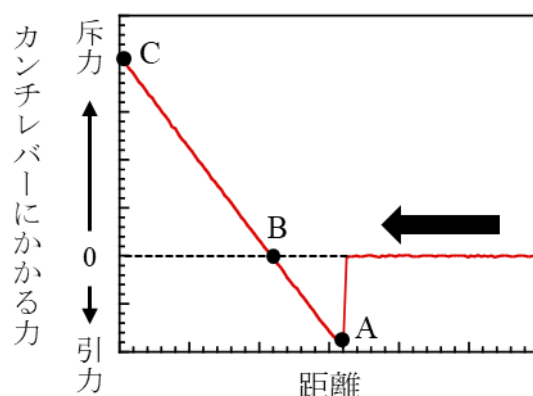


Figure 4-1. フォースディスタンスカーブの例.

Figure 4-1 は測定によって得られるフォースディスタンスカーブの例である。縦軸はカンチレバーにかかる力、横軸はカンチレバーと試料の距離を示している。試料台を上昇させ、試料とカンチレバーが近づくと、カンチレバーの先端と試料表面間の引力が大きくなり、カンチレバーが試料側に大きくたわむ(Figure 4-1 の A 点)。カンチレバーがたわんだまま、試料とカンチレバーの距離を近づけていくと、たわみは減少していく(Figure 4-1 の B 点)。その後、試料台は上昇し続け、設定した押し込み量に到達するまで近づく(Figure 4-1 の C 点)。硬い試料ほどカンチレバーのたわみが大きく、B 点から C 点のラインの傾きが大きくなる。

4-3-2 摩擦顕微鏡

薄膜の摩擦測定に使用した。原子間力顕微鏡のフリクショナルフォースモード (FFM) は、カンチレバーがねじる方向に走査したときのねじれ変位から摩擦力を測定することができる。測定によって、Figure 4-2 で示すようなフリクショナルカーブが得られ、このフリクショナルカーブの差分から水平力を算出することができる。この水平力が摩擦力に比例するため、水平力の測定によって摩擦力を評価することができる⁴⁾。

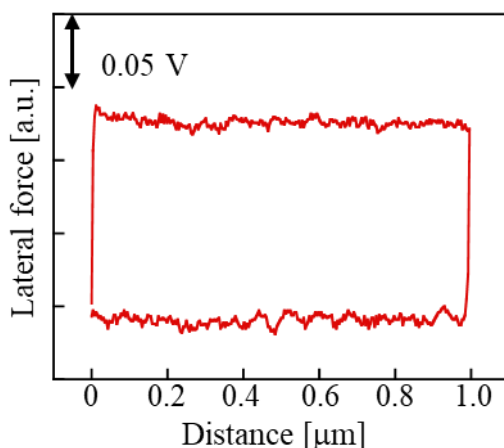


Figure 4-2. フリクショナルカーブ.

4-4 実験手順

4-4-1 溶液調製

単一膜には、溶媒をトルエンとし、濃度が 1wt% となるように調製した溶液を使用した。ブレンド膜には、溶媒をトルエンとし、L-PS に対して B-PS が 5% で、全体の濃度が 3 wt% となるように調製した溶液を使用した。

4-4-2 薄膜作製

摩擦測定の際に使用した単一膜とブレンド膜は、2-3-4 と同様に、3000 rpm で 1 分間スピコートすることで作製した。単一膜はキャスト法作製し、用いてシリコン基板に溶液を滴下し、室温で 2 日間静置した後、12 時間の熱処理を行った。

4-4-2 フォースディスタンスカーブ測定

ダイナミックフォースモードで形状像を測定した後、フォースディスタンスカーブ測定を行った。1 枚の形状像につき 10 点測定を行った。カンチレバーは

シリコン製の SI-DF3（共振周波数：26 kHz、ばね定数：1.6 N/m、先端半径：10 nm）を使用した。

4-4-3 摩擦力測定

モードはフリクショナルフォースモード(FFM)で行い、カンチレバーはシリコン製の SI-AF01(ばね定数：0.4 N/m、共振周波数：16 kHz、先端半径：10 nm)を使用した。走査範囲は1 μm 、スキャン速度は1 $\mu\text{m/s}$ で行った。水平力は、10 点の測定を平均することで算出した。

4-5 結果と考察

4-5-1 フォースディスタンスカーブを用いた弾性率の評価

膜表面の硬さは、以下の式(1)を用いて弾性率を算出することで求めた⁵⁾。

$$E = \frac{3}{4} (1 - \nu^2) \frac{k_c}{R^{1/2}} \frac{d_t}{d^{3/2}} \quad (1)$$

ここで、 ν はポアソン比(ポリスチレンのポアソン比: 0.33)、 k_c はばね定数、 d_t はカンチレバーのたわみ量、 R は先端半径(10 nm)、 d はカンチレバーの押し込み深さである。式(1)より、弾性率を算出するために、カンチレバーのたわみ量を求める必要がある。

Figure 4-3 に、単一膜のフォースディスタンスカーブ測定(押し込みの部分)の結果を示している。カンチレバーの追い込み深さを補正するため、十分に硬い試料としてシリコン基板のフォースディスタンスカーブ測定も行った。

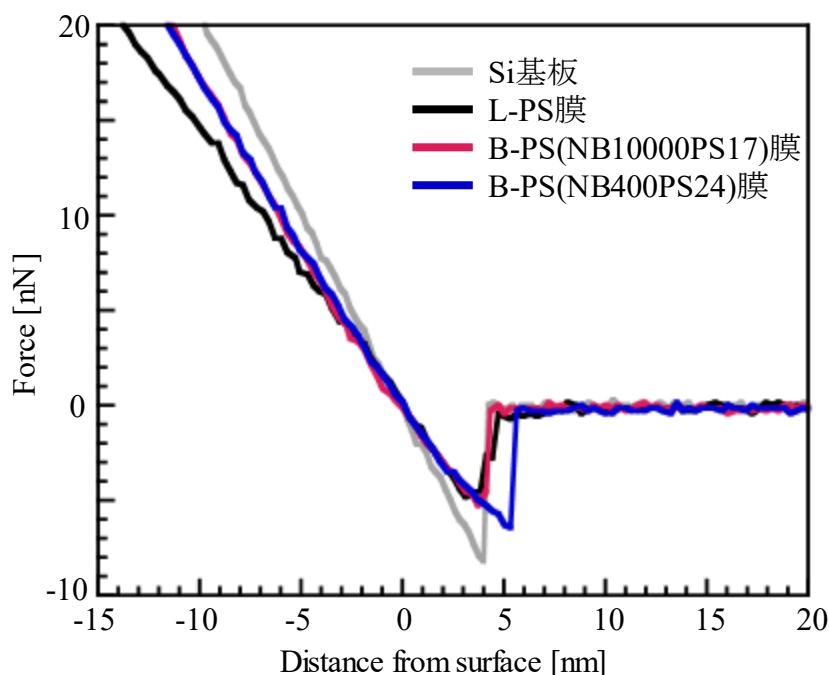


Figure 4-3. Si 基板、L-PS 膜、B-PS(NB10000PS17)膜および B-PS(NB400PS24)膜の典型的なフォースディスタンスカーブ。

カンチレバーにかかる力 F は $F = k_c/d$ であるため、Figure 4-3 の縦軸をばね定数で割ると、縦軸をカンチレバーの反りに変換することができる。変換したグラフを Figure 4-4 に示す。

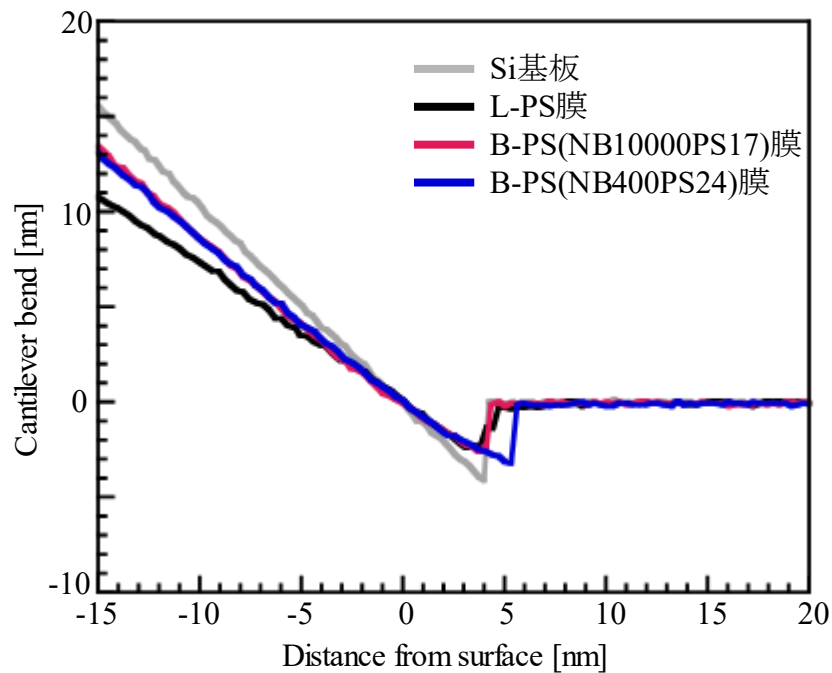


Figure 4-4. 縦軸をカンチレバーの反りに変換した Si 基板、L-PS 膜、B-PS(NB10000PS17)膜および B-PS(NB400PS24)膜のフォースディスタンスカーブ

ここで、シリコン基板は十分に硬いため、カンチレバーを試料に近づけていったとき、カンチレバーの反りと試料台が移動した距離は等しくなり、Figure 4-4 の傾きは 1 になるはずである。そのため、シリコン基板の傾きが 1 になるように Figure 4-4 を補正し、Figure 4-5 に示した。

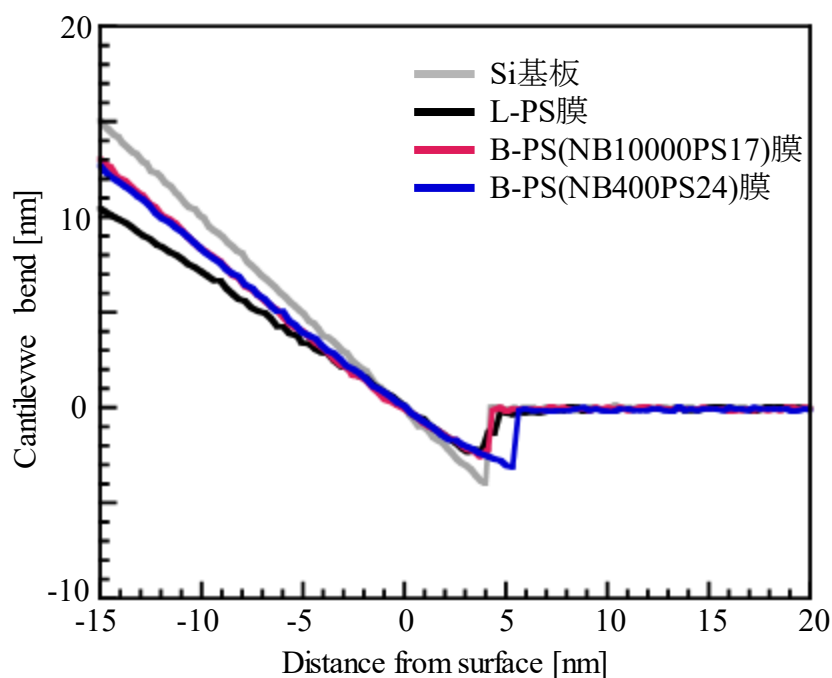


Figure 4-5. Si 基板の傾きが 1 になるように補正した Si 基板、L-PS 膜、
B-PS(NB10000PS17)膜および
B-PS(NB400PS24)膜のフォースディスタンスカーブ

Figure 4-5 において、シリコン基板と高分子薄膜のカンチレバーの反りの差が押し込み深さとなる。ここで、薄膜表面の弾性率を評価するため、押し込み深さが 1 nm となる領域で弾性率を算出した。L-PS、B-PS(NB10000PS17)および B-PS(NB400PS24)単一膜に加え、B-PS を 5 % 添加して作製した(L-PS/ B-PS(NB10000PS17))ブレンド膜および(L-PS/B-PS(NB400PS24))ブレンド膜の熱処理前後の弾性率を、フォースディスタンスカーブ測定と式(1)から算出し、以下の Table 4-1 に示した。

Table 4-1. 単一膜の弾性率.

Samples		弾性率 [GPa]
L-PS	as-cast	2.29 ± 0.43
	12 h annealed	2.34 ± 0.39
B-PS(NB10000PS17)	as-cast	2.18 ± 0.30
	12 h annealed	2.38 ± 0.52
B-PS(NB400PS24)	as-cast	2.45 ± 0.23
	12 h annealed	2.48 ± 0.44
(L-PS/B-PS(NB10000PS17)) Blend	as-cast	2.55 ± 0.19
	12 h annealed	2.62 ± 0.30
(L-PS/B-PS(NB400PS24)) Blend	as-cast	2.33 ± 0.51
	12 h annealed	2.46 ± 0.28

すべての単一膜、ブレンド膜の弾性率は、熱処理前と比較して熱処理後のほうが高くなることが分かった。これは、熱処理により、分子鎖のパッキングが進行したためであると考えられる。また、熱処理後の単一膜の弾性率は、L-PS 膜と比較して B-PS 単一膜のほうが高い値を示し、構造が異なる二種類の B-PS 膜は、どちらも L-PS 膜よりも硬いことが明らかになり、わずかに B-PS(NB400PS24)のほうが高い弾性率を示すことが明らかになった。これは、主鎖の剛直性によって絡み合いを形成しにくい B-PS では分子鎖の運動性が抑制されており、強い圧縮抵抗を示したためであると考えられる。

ポリスチレンのバルクの引張弾性率は 2.8 GPa であるため、本研究で測定された薄膜表面の弾性率はバルクの値よりも低いことが分かる⁶⁾。これは運動性に起因していると考えられる。ポリスチレンの薄膜表面のガラス転移温度が、バルクのガラス転移温度よりも低いことから知られているように、薄膜表面の分子の運動性はバルクよりも高い^{7,8)}。したがって、薄膜表面では分子の運動性が高いために、バルクよりも柔らかくなっているため、弾性率が低い値を示したと考えられる⁹⁾。

4-5-2 単一膜の水平力測定

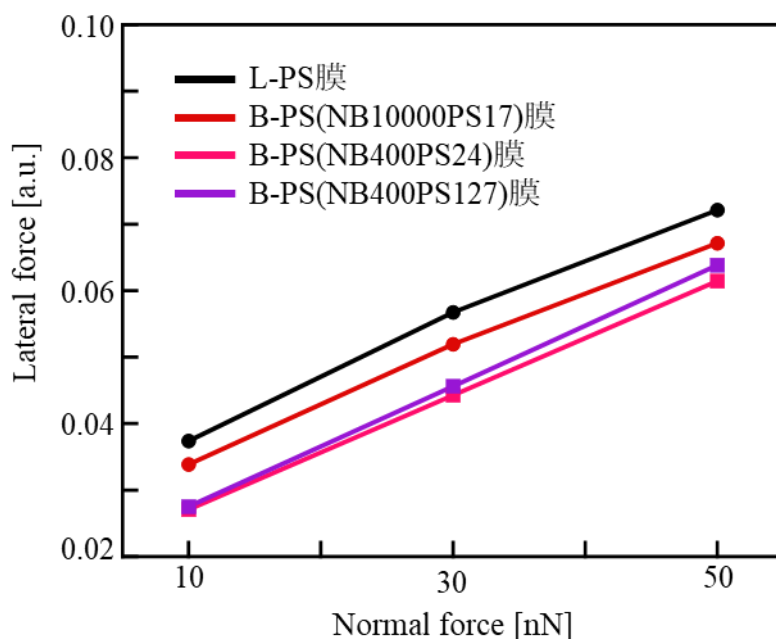


Figure 4-6. 単一膜の水平力

Figure 4-6 に、様々な垂直荷重における L-PS および B-PS 単一膜の水平力を示した。すべての単一膜において、水平力は垂直荷重の増加に伴い増加する傾向が観られた。この傾向は、摩擦力(水平力)が垂直荷重に比例するという「アモントン・クーロンの法則」と一致しており¹⁰⁾、FFM の測定によって得られる水平力は、試料の摩擦力を評価できていることが確認された。

さらに、グラフより、B-PS 単一膜の摩擦力は、L-PS 単一膜の摩擦力よりも低い値を示すことが明らかになった。B-PS 単一膜の摩擦力は主鎖が短い B-PS のほうが低く、主鎖が短い B-PS(NB400)のなかで、側鎖長と摩擦力に相関は観られないため、側鎖長は摩擦力に大きな影響を与えないと考えられる。

この単一膜の摩擦力の違いは、膜表面の弾性率に起因すると考えられる。試料の硬さと摩擦力は密接な関係にあり、柔らかい試料では、測定の際の試料の変形量が大きく、それによって測定プローブとの接触面積が増加するだけでなく、変形量が大きいことからエネルギー損失が増加するため摩擦力は高くなる。一方で、硬い試料では、測定の際の変形が少ないため、エネルギー損失も低く、摩擦力は低い値を示す。ここで、前述の Table 4-1 に示すフォースディスタンスカーブ測定により求めた弾性率より、膜表面の弾性率は L-PS 膜よりも B-PS 膜のほうが高いことが明らかになっているため、膜表面がより硬い B-PS のほうが低い摩擦力を示したと考えられる。

4-5-3 ブレンド膜の水平力測定

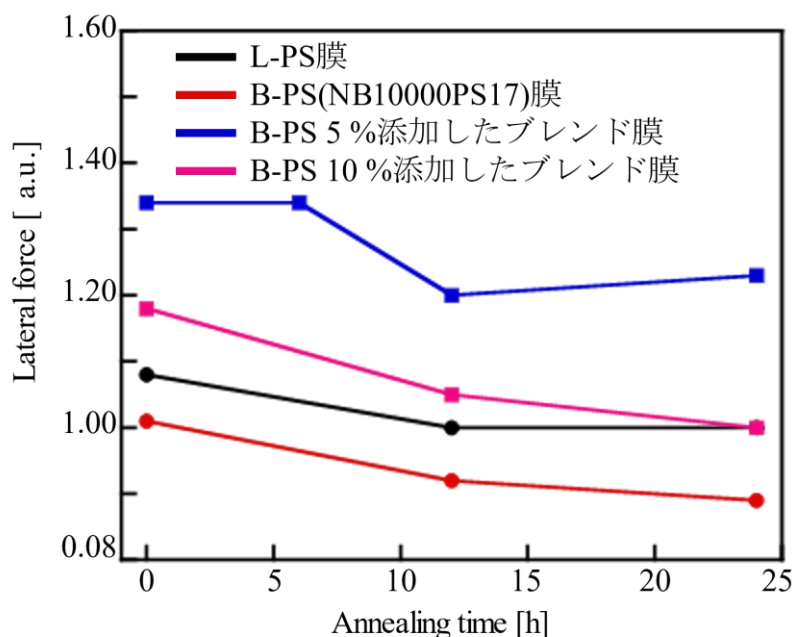


Figure 4-7. B-PS(NB10000PS17)単一膜と B-PS を 5%と 10%添加したブレンド膜の水平力

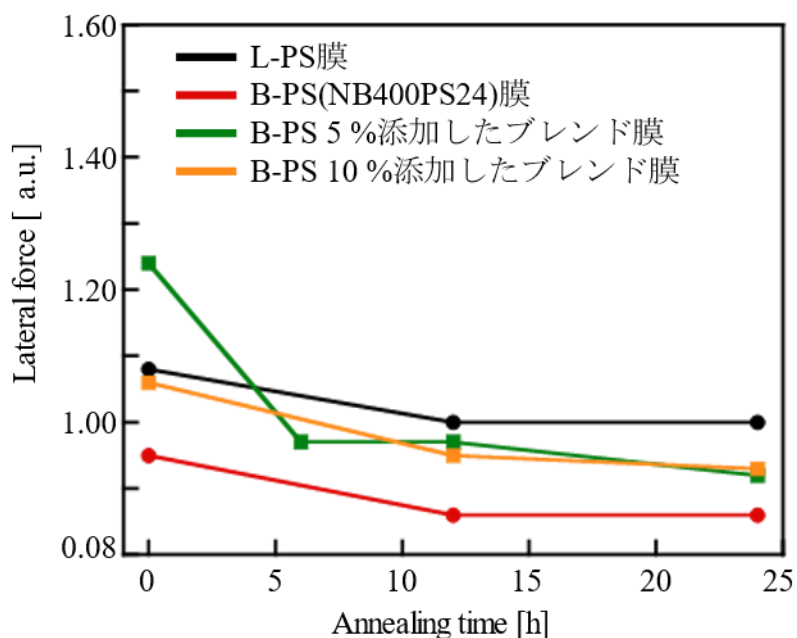


Figure 4-8. B-PS(NB400PS24)単一膜と B-PS を 5%と 10%添加したブレンド膜の水平力

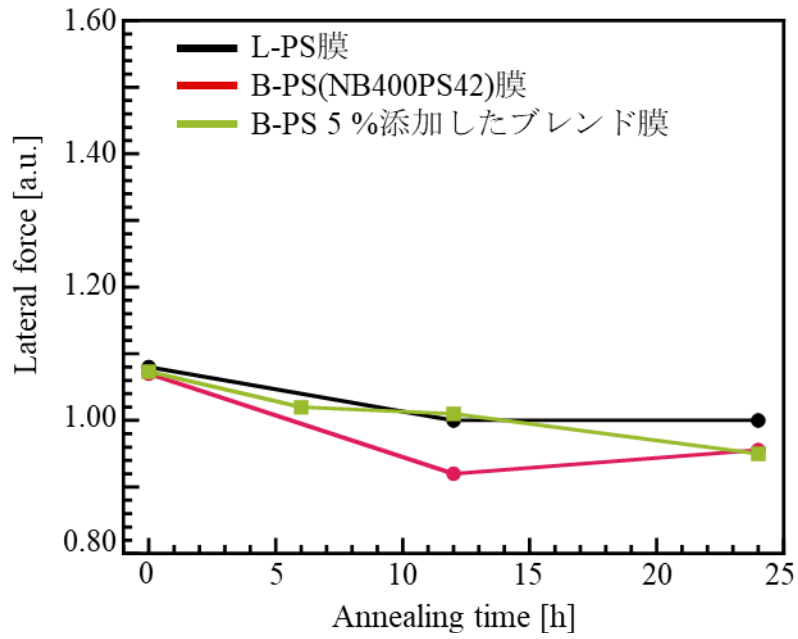


Figure 4-9. B-PS(NB400PS42)単一膜と B-PS を 5%添加したブレンド膜の水平力

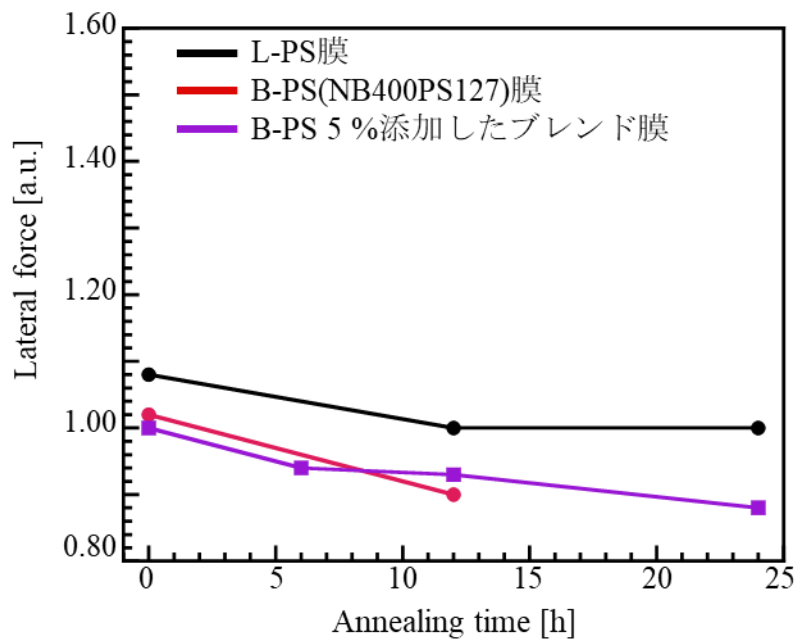


Figure 4-10. B-PS(NB400PS127)単一膜と B-PS を 5%添加したブレンド膜の水平力

B-PS(NB10000PS17)、B-PS(NB400PS24)、B-PS(NB400PS42) および B-PS(NB400PS127)の単一膜とブレンド膜の摩擦力を評価した。Figure 4-7、4-8、4-9、4-10 は、これらの単一膜および(L-PS/B-PS)ブレンド膜の摩擦力の熱処理時間依存性を示したグラフである。

Figure 4-7、4-8 より、単一膜、ブレンド膜どちらも摩擦力は熱処理時間の増加とともに低下していく傾向が観られた。さらに、ブレンド膜の摩擦力は、B-PS の添加量によっても変化することが示され、どちらの B-PS を用いたブレンド膜でも、B-PS の添加量が 5 %のブレンド膜よりも、10 %のブレンド膜のほうが摩擦力は低かった。また、B-PS(NB10000PS17)を用いたブレンド膜の摩擦力において、熱処理前では単一膜よりも高い値を示し、熱処理時間の増加とともに摩擦力が低下していったが、B-PS を 5 %添加したブレンド膜は単一膜よりも摩擦力が高いままである一方で、B-PS を 10 %添加したブレンド膜は 24 時間熱処理後には、L-PS 単一膜と同程度まで摩擦力が低下することが明らかになった。B-PS(NB400PS24)を用いたブレンド膜においては、B-PS を 5 %添加したブレンド膜では熱処理前に単一膜よりも高い摩擦力が観察されたが、B-PS を 10 %添加したブレンド膜では、熱処理前から単一膜と同程度の低い摩擦力を示していた。さらに、PS(NB10000PS17)ブレンド膜とは異なり、B-PS を 5 %添加した場合でも、熱処理によって摩擦力は大きく低下し、6 時間熱処理後には L-PS 単一膜以下の摩擦力を示していた。

Figure 4-9、4-10 で示した B-PS(NB400PS42)および B-PS(NB400PS127)の系でも同様に、単一膜の摩擦力は L-PS と比較して B-PS の摩擦力のほうが低かった。単一膜およびブレンド膜は熱処理時間の増加とともに摩擦力が低下し、ブレンド膜の摩擦力は単一膜と同程度まで低下した。

熱処理時間の増加に伴う摩擦力の低下は、パッキング密度の増加によるものであると考えられる。単一膜の水平力測定でも述べたように、分子鎖の変形は摩擦力に大きな影響を与えており、試料が硬いほど試料の変形が抑制され、摩擦力も低い値を示す。ここで、熱処理前の膜では、分子鎖の凝集状態が密ではないため、測定の際の変形が予想される。しかし、熱処理を行うことによって、分子鎖のパッキングが進行し、分子鎖の凝集はより密になるため、測定に伴う試料の変形が抑制され、摩擦力も低下していく傾向が観られたと考えられる。

しかし、この熱処理時間の増加に伴う摩擦力の低下は、単一膜よりもブレンド膜のほうが比較的急峻であることがグラフからも示されているため、ブレンド膜においては、熱処理によるパッキングの進行以外の要因があると考えられる。

4-5-3 ブレンド膜表面の粗さ評価

ブレンド膜における膜表面の粗さ(RMS)を算出し、Table 4-2 に示した。

Table 4-2. ブレンド膜の表面粗さ(RMS).

Samples		RMS [nm]
(L-PS/B-PS(NB10000PS17)) Blend	as-cast	0.34±0.02
	12 h annealed	0.60±0.35
(L-PS/B-PS(NB400PS24)) Blend	as-cast	0.17±0.06
	12 h annealed	0.71±0.20

2-4-2 でも述べたように、ブレンド膜の表面にはくぼみが観察されており、そのくぼみが熱処理によって増大していたことから、熱処理後の膜表面の粗さが高くなっていることが明らかになった。ブレンド膜において、熱処理後に RMS が増加しているのにもかかわらず、摩擦力は減少しており、本研究で観測しているマイクロスケールの摩擦挙動に表面粗さは影響しないといえる。

4-5-4 ストライベック曲線

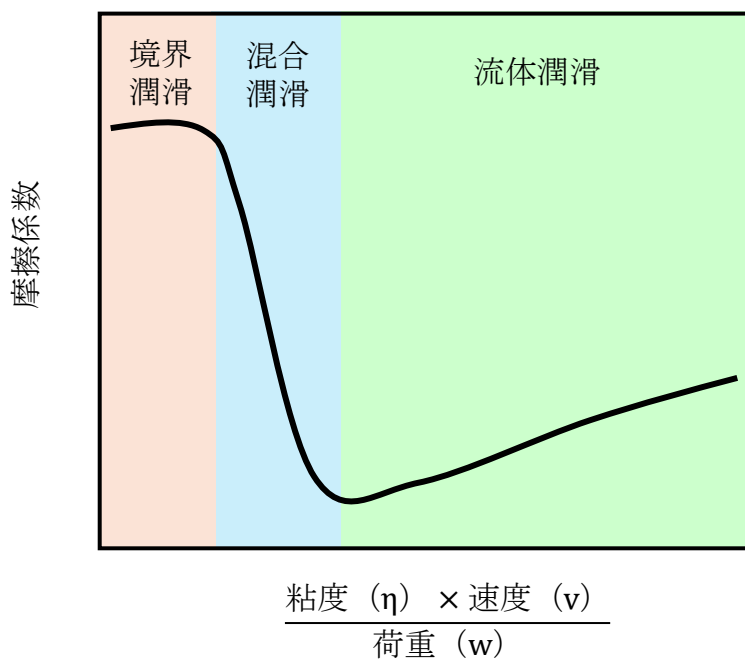


Figure 4-11. ストライベック曲線

Figure 4-11 はストライベック曲線を示している。ストライベック曲線とは潤滑剤を用いた物体の摩擦係数とゾンマーフェルト数の関係を表した曲線のことで、固体の接触頻度から大きく以下の三つの潤滑状態に分類される¹¹⁾。

- ・境界潤滑…固体同士の接触が頻繁に生じる。
- ・混合潤滑…固体接触の割合が減り、潤滑剤の接触が増える。
- ・流体潤滑…固体同士の上に1層の潤滑膜の層が形成する。

た、ゾンマーフェルト数とは以下の式で表される係数である。

$$\text{ゾンマーフェルト数} = \frac{\text{粘度} (\eta) \times \text{速度} (v)}{\text{荷重} (w)}$$

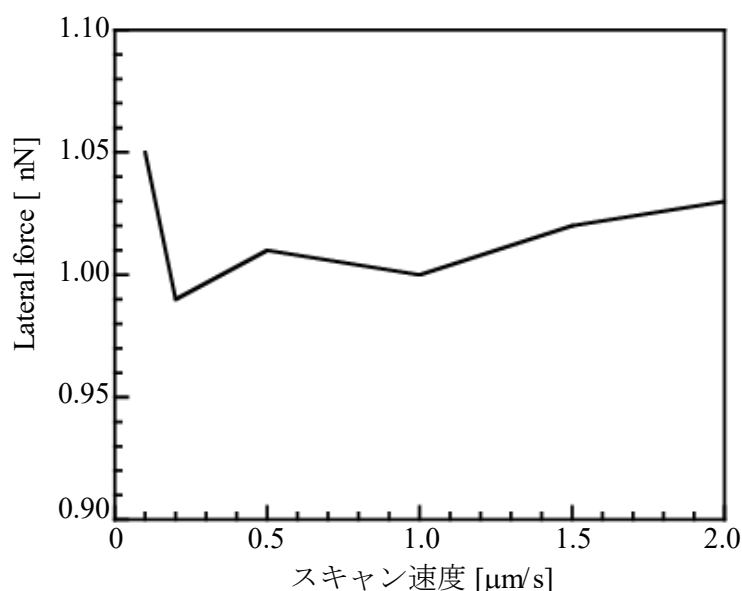


Figure 4-12. スキャン速度に対する L-PS 単一膜の水平力

荷重を 10 nN に固定し、測定の際の速度を変化させることでストライベック曲線を作製した。FFM 測定のスキャン速度に対する L-PS 単一膜の水平力を Figure 4-12 に示した。Figure 4-12 より、スキャン速度が 0.1 μm/s から 2.0 μm/s の範囲では、水平力は変化しないことが分かった。Figure 4-6 から 4-10 に示した水平力はスキャン速度 0.1 μm/s の範囲で測定しており、これは速度を変化させても摩擦係数が比較的一定である「境界潤滑」の範囲であると考えられる。

4-5-5 ブレンド膜の摩擦力に及ぼす影響

第3章で検討したブレンド膜中のB-PSの表面偏析挙動と摩擦力の関係について検討した。NR測定より、ブレンド膜表面のB-PSの体積分率は、熱処理前より12時間熱処理後のほうが低く、また、B-PS(NB400PS24)ブレンド膜のほうが高かった。より低摩擦なB-PSが表面に濃縮した熱処理前のブレンド膜で高い摩擦力を示し、表面偏析が弱くなった熱処理後のブレンド膜で低い摩擦力を示していたことから、B-PSの表面偏析とブレンド膜の摩擦力には相関関係がないことが示された。

したがって、ブレンド膜の摩擦力には分子鎖の絡み合いの影響が大きいと考えた。熱処理前のブレンド膜表面には、B-PSが混合比よりも多く存在し、B-PSとL-PSが混在している。このとき、B-PSは絡み合いが少ないため、それによって分子鎖の絡み合いがより少なく空間が埋まっていない領域が存在すると考えられる。そのため、摩擦力は高い値を示したと考えられる。一方で、熱処理後は分子鎖のパッキングが進行することに加えて、B-PSが膜内部に拡散し、L-PSがより表面に多く存在することで、膜表面の空間が埋められるため、摩擦力が低下したと考えられる。

以上のように、ブレンド膜の摩擦挙動は様々な要因が影響している可能性があるため、より詳細な考察のためにさらなる実験が必要である。

4-6 まとめ

本章では、機械的特性として摩擦力の検討を行い、原子間力顕微鏡を用いて単一膜とブレンド膜の弾性率と摩擦力を評価した。

フォースディスタンスカーブ測定より、単一膜の弾性率を評価した。単一膜の弾性率はL-PSよりもB-PSのほうが高いことが明らかになった。

FFMを用いて測定した摩擦力は、垂直荷重に比例して増加していく傾向が観られたため、FFMによって得られた測定結果は試料の摩擦力を十分捉えることができたと確認された。また、単一膜の摩擦力は、L-PS単一膜よりもB-PS単一膜のほうが低いことが明らかになり、これはB-PS単一膜の弾性率が高く、より膜表面が硬いため、測定プローブとの接触面積が小さくなったためであると考えられる。さらに、熱処理時間を変化させたとき、摩擦力は熱処理時間の増加とともに低下する傾向が観られた。熱処理時間の増加に伴う摩擦力の低下は、熱処理によりパッキング密度の増加と、分子鎖の絡み合いに起因していると考えられる。しかし、これらの摩擦挙動を理解するためには、様々な条件におけるさらなる実験が必要である。

4-7 参考文献

1. Y. Tsujii, A. Nomura, K. Okayasu, W. Gao, K. Ohno, T. Fukuda, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **184**, 012031-1/7 (2009).
DOI: 10.1088/1742-6596/184/1/012031
2. J. Faivre, B. R. Shrestha, G. Xie, M. Olszewski, V. Adibnia, F. Moldovan, A. Montembault, G. Sudre, T. Delair, L. David, K. Matyjaszewski, X. Banquy, *Chem. Mater.*, **30**, 4140-4149 (2018).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01676
3. G. J. Leggett, N. J. Brewerb, K. S. L. Chonga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 1170-1120 (2005).
DOI: 10.1039/b417136p
4. D. Tranchida, E. Sperotto, A. Chateauminois, H. Schönherr, *Macromolecules*, **44**, 368-374 (2011).
DOI: 10.1021/ma102032t
5. K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, T. Nagamura, *Langmuir*, **24**, 296-301 (2008).
DOI: 10.1021/la702132t
6. K. Miyake, N. Satomi, S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 031925-1/3, (2006).

- DOI: 10.1063/1.2234648
7. T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 31-35, (2000).
DOI: 10.1016/S1468-6996(99)00005-4
 8. Z. Yang, Y. Fujii, F. K. Lee, C. Lam, O. K. C. Tsui, *Science*, **328**, 1676-1679, (2010).
DOI: 10.1126/science.1184394
 9. M. Kalin, I. Velkavrh, J. Vizintin, *Wear*, **267**, 1232-1240 (2009).
DOI: 10.1016/j.wear.2008.12.072.
 10. L. Gao, W. D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J.N. Israelachvili, U. Landman, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3410-3425 (2004).
DOI: 10.1021/jp036362l
 11. T. He, D. Zhu, J. Wang, Q. J. Wang, *Journal of Tribology*, **139**, 1-13 (2017).
DOI: 10.1115/1.4034051.

第五章 総括

本論文では、ポリスチレンを側鎖とするボトルブラシ高分子と線状ポリスチレンを用いて、高分子構造が表面偏析挙動や機械的特性に及ぼす影響を中性子反射率測定や走査型プローブ顕微鏡や(SPM)に基づき評価した。

NR 測定より、ブレンド膜の深さ方向における組成分析を行った。ブレンド膜において、**B-PS** は基板界面および空気界面に偏析することが明らかになった。薄膜表面における **B-PS** の体積分率は、主鎖長が短い **B-PS(NB400PS24)** を添加したブレンド膜のほうが高くなっていた。これは、薄膜表面の狭い空間に分子鎖が移動したとき、ランダムコイルを形成する **L-PS** と比較してブラシ状の **B-PS** のほうが分子鎖の変形が少なく、形態エントロピー損失が小さいためであると考えられる。

また、単一膜とブレンド膜の摩擦力の評価を行った。単一膜の摩擦力は **L-PS** よりも **B-PS** のほうが低いことが示された。フォースディスタンスカーブ測定に基づいた弾性率の評価から、**L-PS** と比較して **B-PS** の弾性率が高いことが分かっており、この高い弾性率から、**B-PS** 単一膜では測定の際の変形が抑制されることによって、損失するエネルギーも少ないため、摩擦力が低くなったと推察される。ブレンド膜の摩擦力は、熱処理時間の増加に伴い低下していく傾向が観られた。ブレンド膜表面における **B-PS** の表面偏析挙動とブレンド膜の摩擦挙動は相関関係が観られず、**B-PS** の表面偏析は摩擦挙動に寄与しないことが示唆された。熱処理に伴う、ブレンド膜の摩擦力の低下は、分子鎖の絡み合いが影響を与えていると考えられるが、それを裏付ける実験結果は持ち合わせていないため、さらなる実感に基づく詳細な議論が必要であると考えられる。

第六章 謝辞

本研究を進めるうえで、多くのご助言、ご指摘をいただきました鳥飼直也 教授に深く御礼申し上げます。また、本研究の担当であり実験を進めていくうえで多くのご指導をいただいた藤井義久 准教授、器具の注文・薬品の管理などでお世話になった技術職員の藤田由紀子 様に深く御礼申し上げます。

また、本研究に際して、貴重なボトルブラシ高分子を提供して頂き、多くのご助言をいただきました国立研究開発法人 物質・材料研究機構 山内祥弘先生、佐光貞樹先生に心より感謝申し上げます。

また、中性子反射率測定においては高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 瀬戸秀紀先生、山田雅子先生、青木裕之先生にお世話になり、深く感謝申し上げます。

飛行時間型二次イオン質量分析を引き受けて頂きました JSR 株式会社 後藤宏文様、植野富和様をはじめとする多くの方々に、深く感謝申し上げます。

最後に、有意義な学生生活・研究生活を送るに際し、様々な面でご支援いただきました両親と互いに切磋琢磨しあった同期や先輩、後輩に心より感謝いたします。