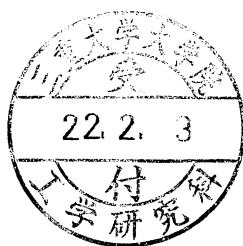


# 高分子電解質のセリア粒子への吸着特性



平成二十一年度

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

有機素材化学研究室

濱崎 菜絵

# 目次

第一章	緒言	1
第二章	実験	
2.1	試料及び試薬	3
2.2	装置	6
2.3	高分子電解質の精製	7
2.3-1	沈殿精製法	7
2.3-2	分別沈殿法	7
2.4	予備実験	11
2.4-1	セリア粉末に含まれる不純物の存在の確認	11
2.5	吸着実験	12
2.5-1	吸着量の時間依存性	12
2.5-2	吸着量の高分子濃度、分子量及び添加塩濃度依存性	12
2.5-3	絶乾法による吸着量測定	14
2.5-4	GPC( gel permeation chromatography )測定による吸着量測定	14
第三章	結果と考察	16
3.1	高分子の精製後の物性	16
3.1-1	粘度測定	16
3.1-2	GPC 測定	16
3.2	予備実験	18
3.3	吸着実験	19
3.3-1	吸着量の時間依存性	19
3.3-2	吸着量の高分子濃度、分子量及び添加塩濃度依存性	19
3.3-3	考察	25
3.3-4	GPC クロマトグラムからみる吸着量の時間変化	26
第四章	総括	35
参考文献		36
謝辞		37

# 第一章

## 緒言

酸化セリウムは研磨剤としての有用性が知られており、1940 年代以降板ガラスの研磨に使用されてきた。現在では光学ガラス、ブラウン管、液晶表示用基板、ハードディスク基板などの研磨に幅広く用いられている。特に、近年ますます高密度化、高速化する多層配線半導体デバイス製造工程において、CVD で形成された層間絶縁膜や素子分離酸化膜、配線金属膜を平坦にする CMP (chemical mechanical polishing) プロセスで酸化セリウム系研磨剤が使用されている<sup>1), 2)</sup>。CMP スラリーに酸化セリウムを使用することには多くの利点が存在する。例えば、酸化セリウム系研磨剤の研磨速度がシリカ系研磨剤に比べると数倍以上であること<sup>2), 3)</sup>や、一般的なシリカ系スラリーがアルカリ領域において高い研磨速度を示すのに比べて、中性領域で高い研磨速度を示すこと<sup>3)</sup>が挙げられる。その反面、セリア粒子が高密度( $\sim 7.2 \text{ g/cm}^3$ )であるためにスラリー中で分散安定性が低く、すぐに沈降するという欠点を持つ。その欠点を補うために市販の CMP セリアスラリーにおいて化学的作用を担う分散安定剤が添加されており、その添加剤の研究は工業的にも学問的にも活発に行われている。

その酸化セリウム系の CMP 研磨剤の添加剤として、高分子電解質を用いることが現在注目を浴びている。高分子電解質とは多くの解離基をもった高分子物質のことである<sup>4)</sup>。水溶液中では大きな電荷を持つ巨大な高分子イオンと低分子イオンに解離するために、非高分子電解質とはまた違った特有な性質を示すことが知られている。市販のセリアスラリーには高分子電解質であるポリアクリル酸が用いられることが多いが、ポリア

クリル酸の他にも酸成分など様々な分散剤が添加されており、セリア粒子と高分子電解質の吸着特性に着目することは難しい。

そこで本研究では、純度の高いセリア粉末から調製したセリアスラリーにポリアクリル酸ナトリウムを添加し、セリア粒子とポリアクリル酸ナトリウムの吸着量を GPC (gel permeation chromatography) 測定から求め比較し評価した。



## 第二章

### 実験

#### 2.1 試料及び試薬

##### (1) セリア粉末

セリア粉末は、信越化学工業株式会社製のセリア粉末（BB タイプ）を使用した。  
セリア粉末の物性は以下の通りである。

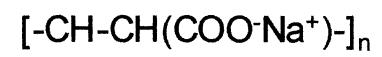
表 1. セリア粉末の物性

品名	ロット番号	純度	比表面積[m <sup>2</sup> /g]
酸化セリウム	CE-07-554	>99.9	166

##### (2) ポリアクリル酸ナトリウム

ポリアクリル酸ナトリウム（以下、NaPA）は東亜合成株式会社製の分散剤 NaPA について、以下に示す方法（2.2 参照）で精製したものを使用した。NaPA の化学構造は図 2.1 に示す通りである。精製によって得た粉体について、ホルファルト法<sup>4)</sup>によって決定した 1.5N NaBr 水溶液を溶媒に用いて、柴田科学器械工業株式会社製の窓付恒温水槽 WK-40 内で温度 15.00±0.01℃のもとウベローデ希釈型多球粘度計で粘度測定を行い、次式の Mark-Houwink-Sakurada の粘度式<sup>5)</sup>より分子量を求めた。

(a)



(b)

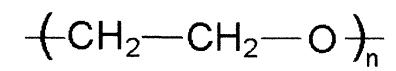


図 2.1 高分子の化学構造 (a) NaPA (b) PEO

$$[\eta] = 12.4 \times 10^{-4} M^{0.5} \quad \text{分子量範囲：} 6 \times 10^4 - 64 \times 10^4 \quad (1)$$

GPC は大きさの異なる高分子の混合物の溶液を、充填剤による分子ふるい効果でもって高分子のサイズを見積もる簡便な方法<sup>6)</sup>である。東ソー株式会社製の高速 GPC 装置を用いて、今回は NaPA に適する東ソー会社製の TSK gel  $\alpha$ -M というカラムを用いた。測定条件として溶離液は 0.2 M NaNO<sub>3</sub>、流量は 0.5 mL/min、測定時間は 0～35 min、runtime は 40 min で測定を行った。

### (3) ポリエチレンオキシド

ポリエチレンオキシド（以下、PEO）は、NaPA の GPC 測定において分子量と分子量分布を算出するための標準物質として、東ソー株式会社製のものを用いた。PEO の化学構造は図 2.1 に示す通りである。

## 2.2 装置

(1) 攪拌機

ヤマト科学株式会社 ラボスターラー LR400C

(2) 遠心分離機

株式会社久保田製作所 コンパクト高速冷却遠心機 6500  
ローター；アングルローター AG-1212

(3) 観覧車型攪拌機

アズワン株式会社 チューブローテーター TR-118  
オプションホルダー；チューブホルダー（50mL,  $\phi$  29mm 用）

(4) 恒温水槽

柴田科学器械工業株式会社 窓付恒温水槽 WK-40

(5) 循環装置

東京理化学器械株式会社 冷却水循環装置 CAP-100

(6) 空気恒温槽

三洋電機株式会社 インキュベーター MIR-153

(7) pH 計

メトラー・トレド株式会社 pH メーター

(8) 凍結乾燥機

ヤマト科学株式会社 フリーズドライヤー DC400

(9) GPC 装置

東ソー株式会社 高速 GPC 装置 HLC-8220GPC  
カラム；TSK gel  $\alpha$ -M

## 2.3 高分子電解質の精製

使用する高分子電解質である NaPA の精製手順の概略図を図 2.2 に示す。

### 2.3-1 沈殿精製法

沈殿精製<sup>4)</sup>は分子に対する良溶媒と貧溶媒を用いて精製を行なう方法であり、主な操作は以下に示す通りである。その装置の概略図を図 2.3 に示す。

- ① 0.4N NaOH の NaPA 水溶液を調製した。
- ② 貧溶媒であるメタノールを攪拌し、その中に 0.4N NaOH の NaPA 水溶液をゆっくりと滴下し、析出してきた高分子をテフロン製の箸にからませることで沈殿精製物を得た。
- ③ その精製物を水に溶解し、凍結乾燥をおこない、1 次精製済み試料とした。

### 2.3-2 分別沈殿法

分別沈殿法<sup>4)</sup>は、分子量による溶解度の差を利用して分子量分別を行なっていく方法である。分別は冷却水循環装置を連結させた恒温水槽中 25℃で行なう。主な操作は以下に示す通りであり、その装置の概略図を図 2.4 に示す。

- ① 1 次精製済み試料 (2.3-1 参照) 15 g を良溶媒である 0.4N NaOH 水溶液に溶解させた。
- ② 調製した NaPA 水溶液 をヤマト科学株式会社製のラボスターラー LR 400C で

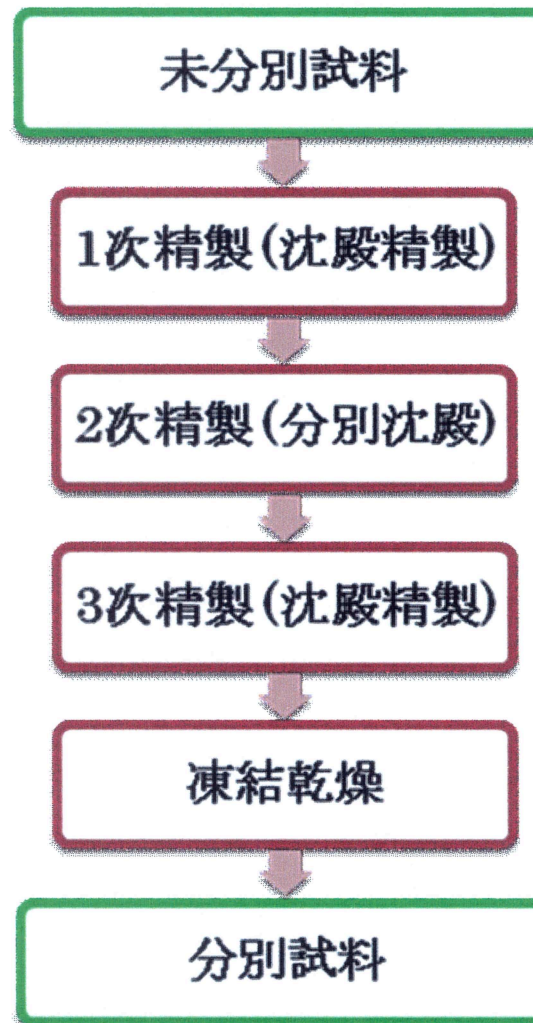


図 2.2 NaPAの精製の概略図

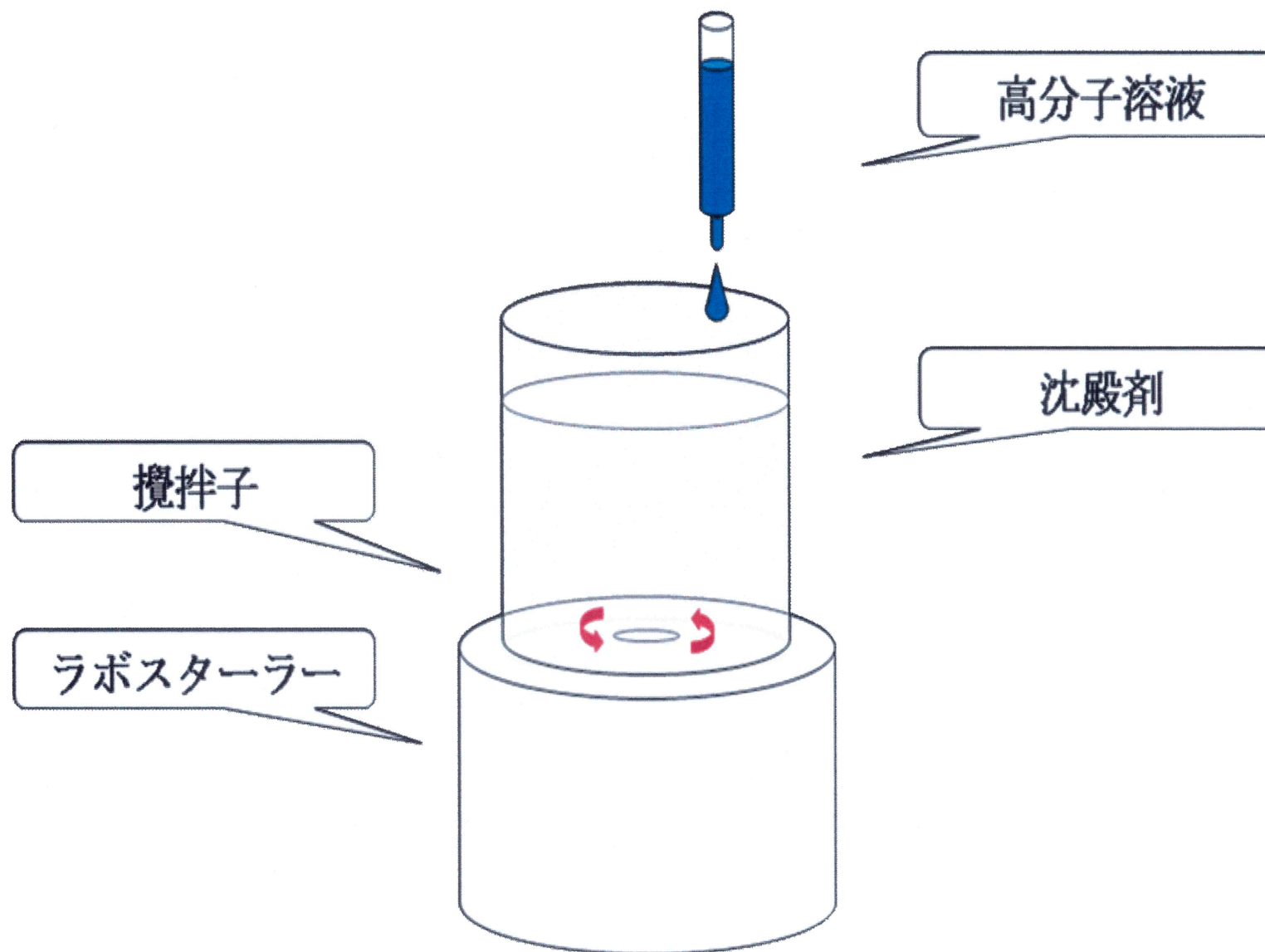


図 2.3 NaPAの沈殿精製の概略図

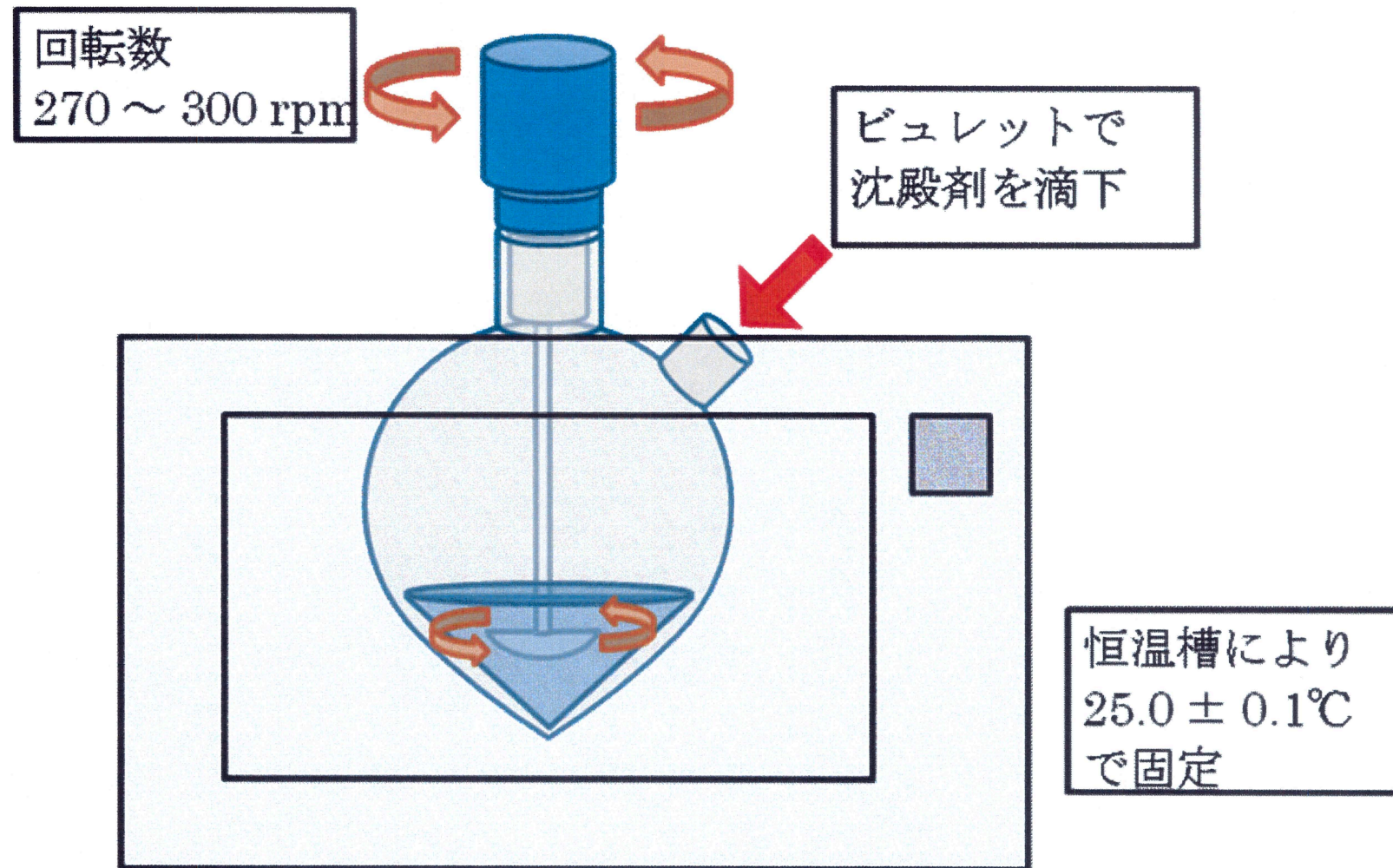


図 2.4 NaPAの分別沈殿の概略図



攪拌しながら、メタノールと 0.4N NaOH 水溶液の混合溶媒（体積比 1 : 1）をビュレットにより沈殿剤として少量ずつ加えて、スターラーが白濁して見えなくなるまで相分離させた。

- ③ 溶液が白濁したら滴下を中止し、温度を上昇させて一度完全に溶解させた。溶解後、再び 25℃まで除冷し攪拌を停止してから一昼夜静置した。この操作で、沈殿剤の滴下量は各フラクションで白濁度がほぼ同じになるように調節した。
- ④ 静置後二相に分離したうちの上相は、サイホンの原理を利用してポリエチレンチューブで別の分別フラスコに移した。
- ⑤ その分別フラスコはまた恒温槽内で 25℃に保ち、②～④の操作を同様に繰り返した。
- ⑥ 相分離した下相は 0.4N NaOH 水溶液を加えて分別フラクションとして得た。その分別フラクションは 3 次精製(2.3-1 と同じ操作)後、凍結乾燥を行なって固体試料としてから真空乾燥を行ない減圧下で保存した。
- ⑦ 沈殿剤に対する白濁具合が少なくなってきたら、沈殿剤を加えた後に 10℃前後まで冷却させて、さらに沈殿剤を加えてから攪拌を止めて静置した。

分別フラクションは 12 に分けることができた。後述するが、12 のフラクションの中でも 1g 前後の試料を得ることができた 4 つのフラクションを本研究で使用した。

## 2.4 予備実験

### 2.4-1 セリア粉末に含まれる不純物の存在の確認

吸着実験に先立ち、セリア粉末を純水に分散し吸着実験と同じ操作（2.5 参照）を行なうことで、攪拌後の遠心分離の過程によってセリア粒子の表面及び内部に付着する

不純物による絶乾法の誤差の有無を確認した。

## 2.5 吸着実験

本実験の概略図を図 2.5 に示す。今回は NaPA 水溶液に NaCl を添加しているが、これはセリアスラリー中のセリア粒子の分散安定性を高めるためではなく、吸着量を算出する際の GPC 測定が可能な添加塩及び添加塩濃度<sup>7)</sup>を採用した。吸着実験は全て 25℃ に保った空気恒温槽内で行なった。

### 2.5-1 吸着量の時間依存性

NaPA 濃度が 0.1 g/100mL の 0.3 M NaCl の NaPA 水溶液とセリア粒子 0.2 g を遠沈管内で混合し、アズワン株式会社製のローテーター用チューブホルダー( 50mL,  $\phi$  29mm 用 )を垂直に取り付けた同じくアズワン株式会社製のチューブローテーター TR-118 を回転速度 18 r.p.m で攪拌させた。攪拌時間を 1, 6, 12, 24, 96, 144 時間とし、各時間攪拌後、3000 rpm で 5 分間の遠心分離を行い、セリア粒子と上澄み溶液に分離した。得られた上澄み溶液は、再度 9000 rpm で 5 分間の遠心分離を 2 回行い、高密度であるセリア粒子やその他の残留物を完全に取り除いた。

攪拌前的高分子水溶液及び攪拌後に分離した上澄み溶液は、pH メーターで pH を測定した。

### 2.5-2 吸着量の高分子濃度、分子量及び添加塩濃度依存性

NaPA を所定の濃度に調整した 2 種類の塩濃度 (0.3 M NaCl, 0.5M NaCl) の NaPA

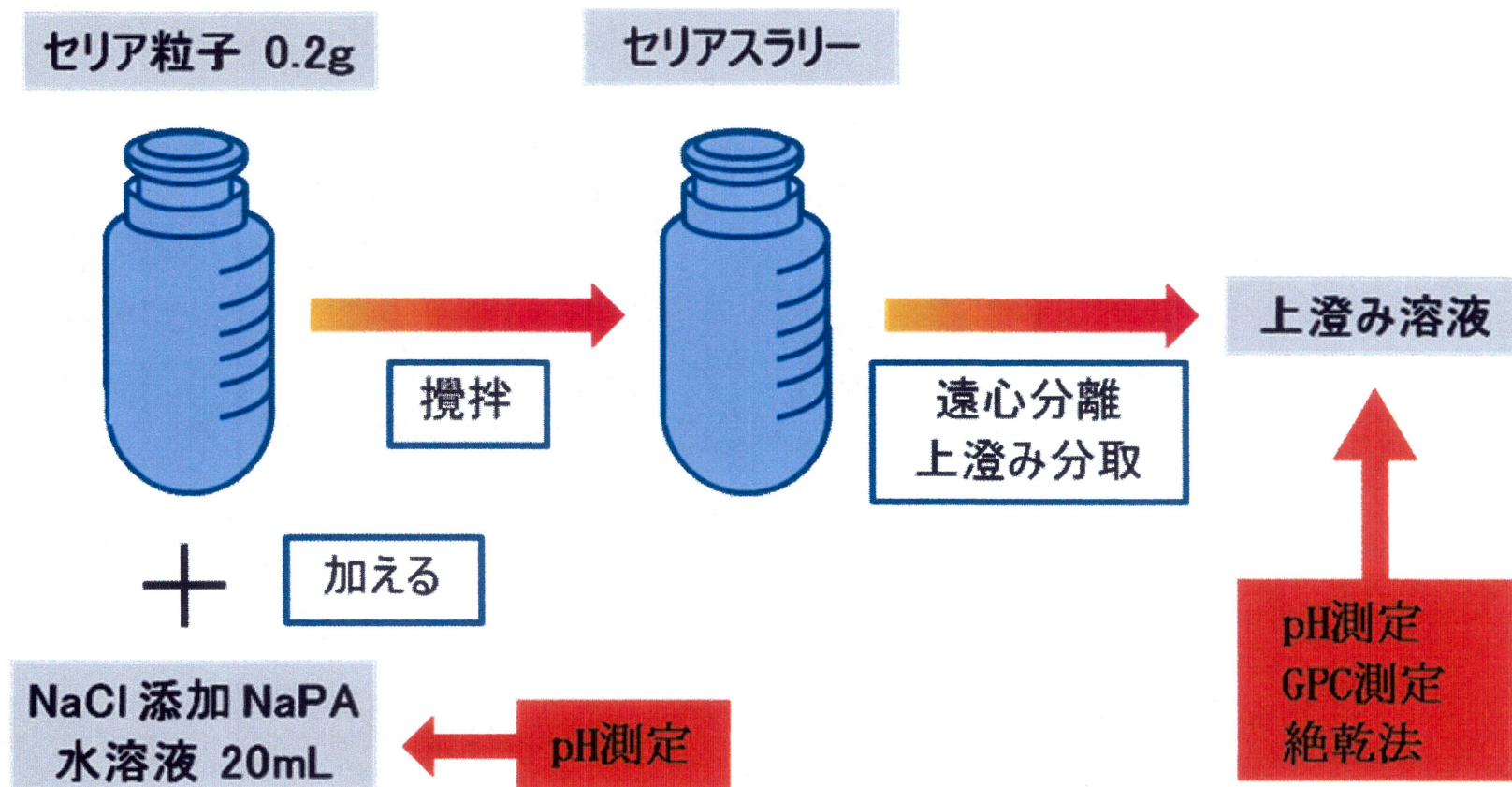


図 2.5 吸着実験の概略図

水溶液とセリア粒子 0.2 g を遠沈管内で混合した。NaPA の仕込み濃度は、0.1 g/100mL, 0.06 g/100mL, 0.03 g/100mL, 0.01 g/100mL である。混合セリアスラリーは、アズワン株式会社製のチューブローテーター TR-118 を回転速度 18 r.p.m で 24 時間攪拌させた。その後、3000rpm で 5 分間の遠心分離を行い、セリア粒子と上澄み溶液に分離した。前述と同じ方法により、得られた上澄み溶液は、再度 9000 rpm で 5 分間の遠心分離を 2 回行い、セリア粒子などの残留物を取り除いた。

吸着量の時間依存性と同じく、攪拌の前後で pH 測定を行なった。

### 2.5-3 絶乾法による吸着量測定

吸着実験において攪拌した後の上澄み溶液 10mL について絶乾法を行うことで上澄み溶液の濃度を求め、以下の式<sup>5),6),7),8)</sup>を用いてセリア粒子への高分子の吸着量を算出した。

$$A = \frac{C_0 - C_p}{W_s \times S} \times \frac{V}{100} \quad (2)$$

ここで、 $A$  (g/m<sup>2</sup>) はセリアの単位面積当たりの高分子吸着量、 $C_0$  (g/100mL) は高分子水溶液の仕込み濃度、 $C_p$  (g/100mL) は決定した上澄み溶液の高分子濃度、 $V$  (mL) は高分子水溶液の体積、 $W_s$  (g) はセリアの重量、 $S$  (m<sup>2</sup>/g) はセリアの比表面積である。

### 2.5-4 GPC (gel permeation chromatography) 測定による吸着量測定

GPC は緒言でも述べたように、網目構造の高分子ゲル、多孔質のガラスビーズなどの充填剤を詰めたカラム溶媒とともに測定試料を流し、充填剤による分子ふるい効果で

もって高分子溶液中の高分子のサイズを見積もる簡便な方法<sup>4)</sup>である。東ソー株式会社製の高速 GPC 装置を用いて、同じく東ソー株式会社製の TSK gel  $\alpha$ -M という水系カラムを用いた。測定条件として溶離液は吸着実験に使用した同じ塩濃度( 0.3M 又は 0.5M )の NaCl 水溶液を用い、流量は 0.5 mL/min 、測定時間は 40 min 、runtime は 45 min で測定を行った。

攪拌前の NaPA 仕込み濃度に対する GPC クロマトグラムのピーク面積と攪拌後に分離した上澄み溶液のピーク面積を用いて吸着後の上澄み溶液の NaPA 濃度を算出し、式(2)用いて吸着量を求めた。

## 第三章

### 結果と考察

#### 3.1 高分子の精製後の物性

高分子電解質の精製( 2.3 参照 )により分別した 12 のフラクションの中でも 1g 前後の試料を得ることができた Frac.3, Frac.5, Frac.7, Frac.8 を本研究で使用した。得られた試料の重量は表 3.1 の 7 行目に示す。

##### 3.1-1 粘度測定

粘度測定により求めた分子量及び  $C^*$  を表 3.1 の 2, 3 行目に示す。ここで、 $C^*$  は高分子がからみ合いを始める濃度である。粘度測定により求めた分子量から、分子量が 226 万の Frac.3 を 2260K、125 万の Frac.5 を 1250K、51 万の Frac.7 を 515K、31 万の Frac.8 を 372K と以下呼ぶことにする。

##### 3.1-2 GPC 測定

GPC 測定により求めた数平均分子量  $M_n$ , 重量平均分子量  $M_w$ , 分子量分布  $M_w/M_n$  を表 3.1 の 4, 5, 6 行目に示す。

**表3.1 NaPAの物性値**

<b>Frac No.</b>	<b>Frac.3</b>	<b>Frac.5</b>	<b>Frac.7</b>	<b>Frac.8</b>
<b>M</b>	$2.26 \times 10^6$	$1.25 \times 10^6$	$5.14 \times 10^5$	$3.72 \times 10^5$
<b>C*</b>	0.536	0.722	0.899	1.322
<b>Mn</b>	$4.84 \times 10^5$	$4.19 \times 10^5$	$3.40 \times 10^5$	$2.31 \times 10^5$
<b>Mw</b>	$7.70 \times 10^5$	$5.72 \times 10^5$	$4.52 \times 10^5$	$3.04 \times 10^5$
<b>Mw/Mn</b>	1.59	1.37	1.33	1.31
<b>重量 [g]</b>	1.0	1.4	1.0	1.6

### 3.2 予備実験

セリア粉末に含まれる不純物の存在の確認を行なったが、絶乾法によりセリア粉末に含まれる不純物の存在は確認されなかった。

さらに、攪拌中の攪拌効率を向上させる試みを行なった。緒言でも触れたように、セリア粒子は高密度であるために純水に分散させるとすぐに沈降してしまう。以前の研究<sup>11)</sup>でも、水に分散させたセリア粒子と高分子の吸着実験中に下部に沈降が確認でき、その沈降物は吸着効率の低下をまねく恐れがあると考えた。その問題を改善するために攪拌機の検討を行なった。以前の研究で振とう機として使用したキュートミキサーは、本研究室においてサスペンションの研究に多く用いられている。しかし、キュートミキサーは横振動を加えるため、それに取り付けたサンプル瓶や遠沈管内では縦の対流が起これず、セリア粒子のような比重の高い物質は重力に逆らえず沈降が生じると考えられる。その沈降を少なくするために、本研究では観覧車型の攪拌機である、アズワン株式会社製のローテーター用チューブホルダー( 50mL,  $\phi$  29mm 用 )を垂直に取り付けたアズワン株式会社製のチューブローテーター TR-118 を攪拌に使用した。

また、粒子の量と水の量及び振とう時間を変化させて沈降物の量が一番少ない仕込み比を本実験で採用した。さらに、遠沈管内に攪拌子を入れ対流を起こすことで攪拌効率を向上させようと試みた。これらの試みによって沈降物を完全に消失させることはできなかったが、その絶対量を減少させることに成功した。



### 3.3 吸着実験

#### 3.3-1 吸着量の時間依存性

添加塩濃度 0.3M NaCl の条件下において分子量 1250K の NaPA 仕込み濃度 0.01-0.1 g/100mL の範囲で吸着実験を行ない、GPC 測定により作製した吸着等温線を図 3.1 に示す。この結果から、セリア粒子と NaPA が吸着していることが分かった。

しかし、全体的に吸着量が極めて少なく、実験を行なった時間では吸着量が平坦部(プラトー域)となる吸着平衡に至らなかった。考えられる原因として、単純に NaPA の仕込み量が単純に少なかったこと、吸着時間が短いことが挙げられるが、深い考察は後述する(3.3-3 参照)ことにする。吸着量が全体的に極めて少ないことから、時間依存性の値が信頼できるものではないかもしれないと思い、一般的に高分子が吸着平衡に達するまでの時間として 24 時間は十分な時間とみなされる<sup>6)</sup>ことから、以後の実験の吸着時間を 24 時間で一定とした。

#### 3.3-2 吸着量の高分子濃度、分子量及び添加塩濃度依存性

添加塩濃度 0.3M NaCl の条件下において各分子量(2260K, 1250K, 514K, 372K)の NaPA 仕込み濃度 0.01-0.1 g/100mL の範囲で吸着実験を行ない、絶乾法により得た吸着量を表 3.2 に示す。表 3.2 から分かるように、絶乾法により得た吸着量はほぼ負の値をとった。この結果について考えられる原因として、天秤の精度の問題が挙げられる。上澄み溶液中に含まれる高分子の絶対量が少ないために、使用した天秤で正確に量ることが難しいと考えられる。そして、もうひとつ考えられる原因として、絶乾法ではセリア粒子に対する塩の吸着が起こらないという仮定で計算を行なうため、吸着量の値が負

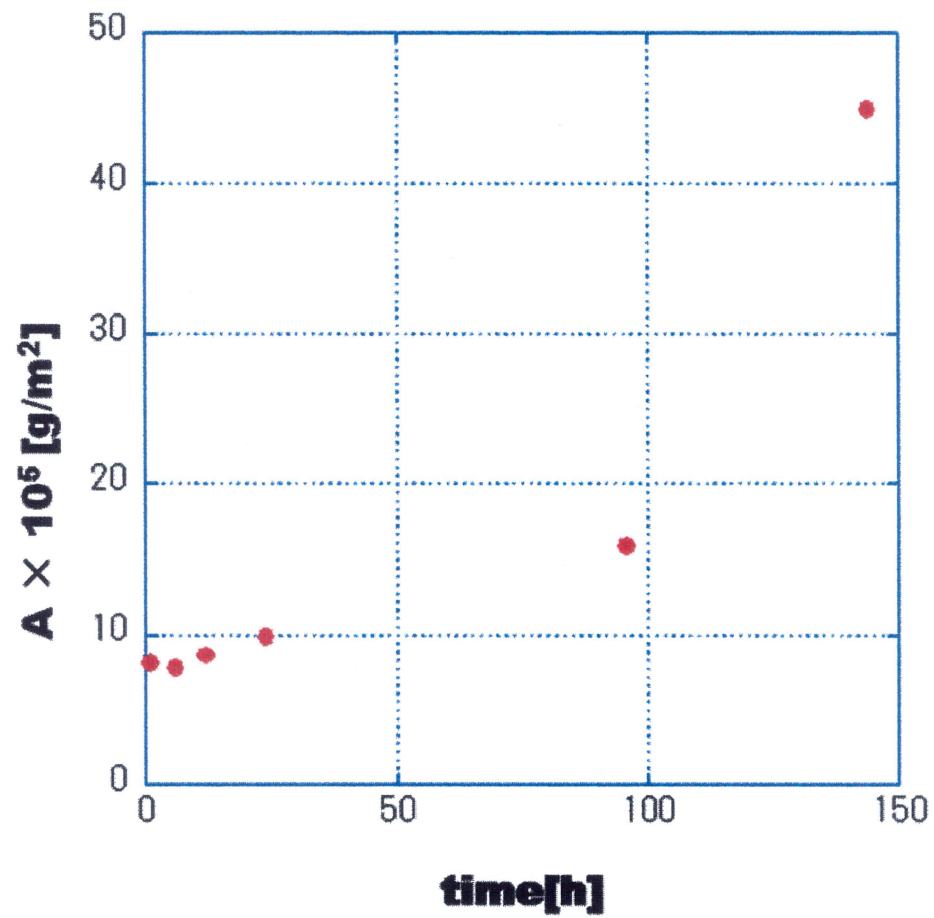


図 3.1 0.3M NaClにおける25°CのNaPAの吸着量の時間依存性  
 $C_0 = 0.1 \text{ [g/100mL]}$ , time = 1, 6, 12, 24, 96, 144 [h]

表 3.2 絶乾法によるNaPAの吸着量

$C_0$ [g/100mL]		0.01	0.03	0.06	0.1
2260K	$C_p$ [g/100mL]	0.038	0.041	0.074	0.011
	$A \times 10^5$ [g/m <sup>2</sup> ]	-16.7	-6.78	-8.42	-4.67
1250K	$C_p$ [g/100mL]	0.021	0.035	0.074	0.094
	$A \times 10^5$ [g/m <sup>2</sup> ]	-6.33	-2.71	-8.13	3.92
514K	$C_p$ [g/100mL]	0.037	0.043	0.077	0.011
	$A \times 10^5$ [g/m <sup>2</sup> ]	-16.1	-7.99	-10.4	-2.70
372K	$C_p$ [g/100mL]	0.017	0.0015	0.043	0.083
	$A \times 10^5$ [g/m <sup>2</sup> ]	-3.92	1.72	10.5	10.5

になったのではないかと考えられる。このことから、本実験ではセリア粒子と添加した NaCl の吸着が生じているかもしれない。したがって、本研究では吸着量を求める際に、塩の吸着を考慮することができない絶乾法ではなく、GPC 測定を採用することにした。

同じ条件下の吸着実験において、GPC 測定により作製した吸着等温線を図 3.2 に示す。一般的に、高分子吸着において吸着エネルギーの観点から、低分子量よりも高分子量の方が吸着鎖の形態変化に伴うエントロピーの損失が比較的少ない為に、吸着量が増加すると考えられている。本実験において、2260K のサンプルを除き低分子量よりも高分子量の方が、吸着量が増加するという結果を得ることができた。2260K のサンプルの逸脱及び NaPA 濃度の増加に伴い吸着量が減少した理由は、現段階では特定することはできない。

添加塩濃度 0.5M NaCl の条件下において各分子量( 2260K, 1250K, 514K, 372K )の NaPA 仕込み濃度 0.01-0.1 g/100mL の範囲で吸着実験を行ない、GPC 測定により作製した吸着等温線を図 3.3 に示す。過去の研究<sup>9)</sup>や、PS・シリカ粒子の系<sup>6)</sup>、PAA・セリア粒子の系<sup>12)</sup>における報告された値と比べると、今回得られた吸着量は全体的に一桁少ない結果となった。また、0.3M NaCl 時の吸着等温線( 図 3.2 )に比べて値のばらつきが大きくなった。しかし、全体的に添加塩濃度が 0.5M NaCl の時の方が 0.3M NaCl の時よりも吸着量が増加したと言える。これは、塩により NaPA 鎖間の静電的反発力が遮へいされ、NaPA 鎖の吸着形態の拡がりが抑制されるからと考えられる。そして今回は 2260K に加えて 1250K のサンプルについても、NaPA 濃度の増加に伴い吸着量が減少するという結果が得られた。

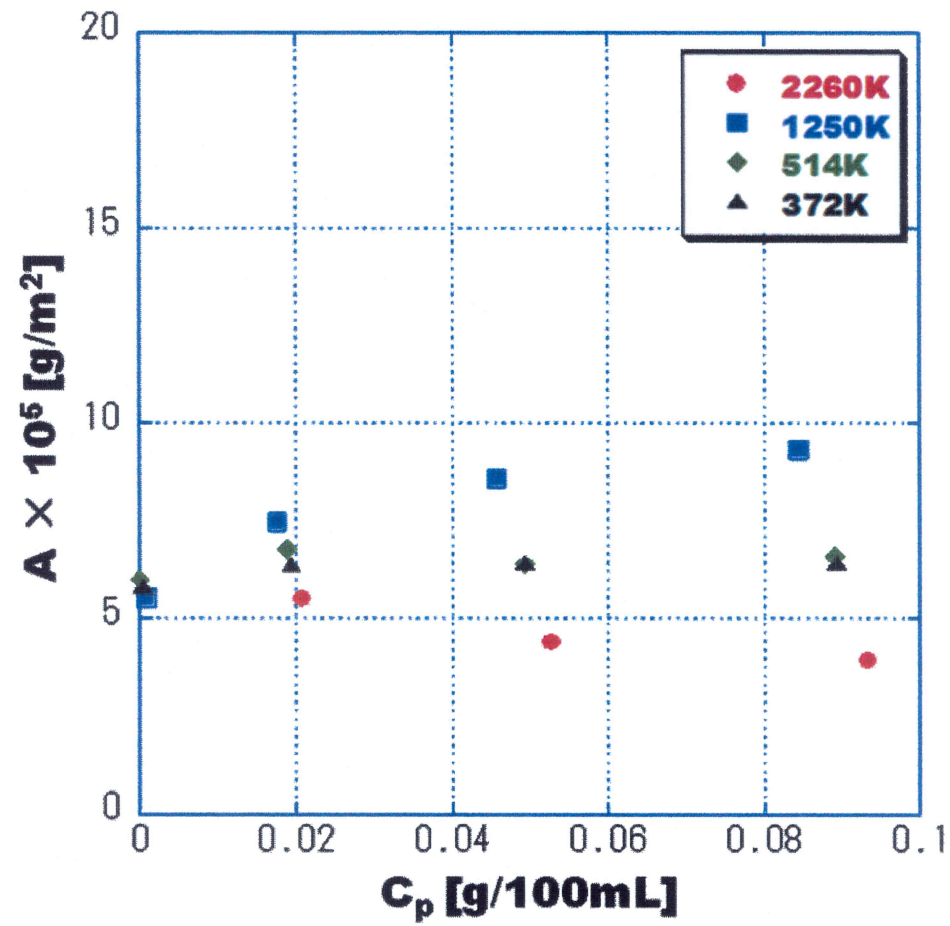


図 3.2 GPC測定による0.3M NaClにおけるNaPAの吸着等温線  
 $C_0 = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$  [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

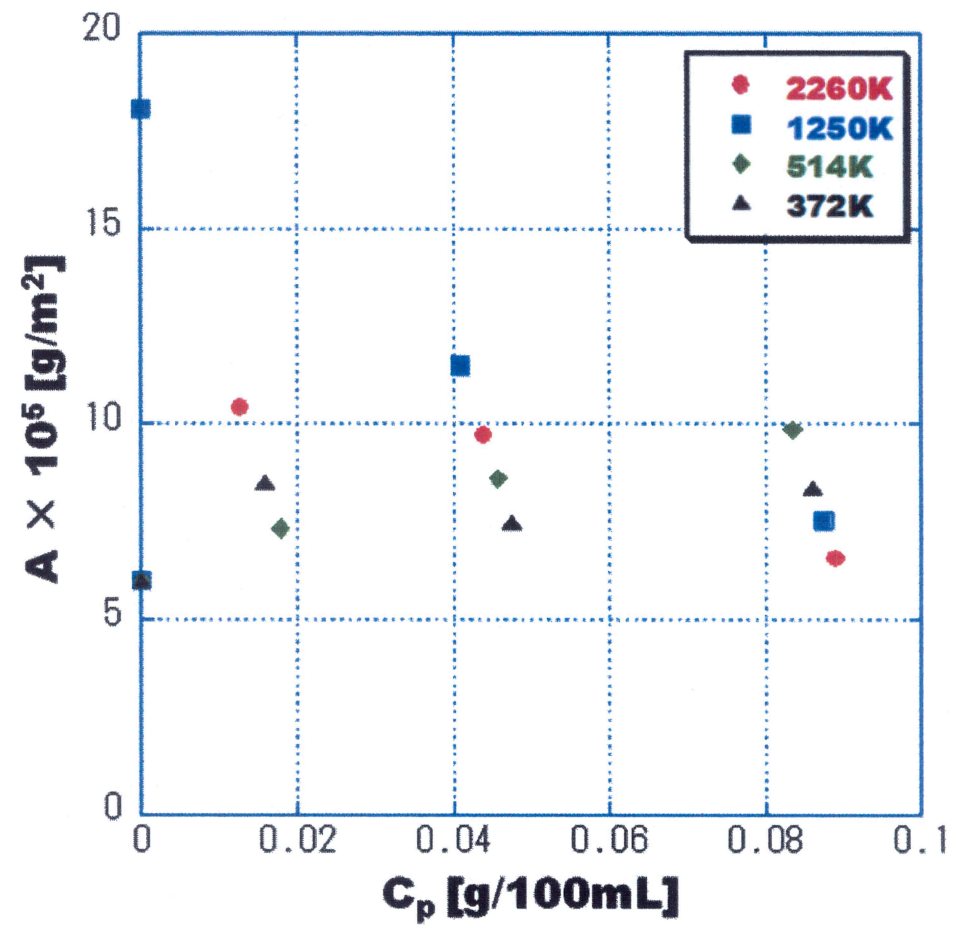


図 3.3 GPC測定による0.5M NaClにおけるNaPAの吸着等温線  
 $C_0 = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1 \text{ [g/100mL]}$ , 吸着時間 = 24 [h]

### 3.3-3 考察

本実験において全体的に吸着量が少なかった理由として、まずセリア粒子の等電点付近で吸着実験を行なったことが挙げられる。セリア粒子の等電点は 6~7 付近<sup>13・15)</sup>と言われており、吸着実験に使用する前の 0.3M NaCl 及び 0.5M NaCl の NaPA 水溶液の pH は同じく 6~7 であった。したがって、NaCl 添加 NaPA 水溶液中でセリア粒子は二次粒子を形成しやすく、セリア粒子の物性値の比表面積(表 2.1, 166 g/m<sup>2</sup>)よりも見かけの比表面積は小さくなると考えられる。その結果、算出した吸着量が小さくなったと言えるかもしれない。

さらに、本実験条件では吸着平衡に至らなかったことが大きな原因ではないかと思われる。その吸着平衡に至らなかった原因として二つ考えられる。一つ目の原因は、使用したサンプルの分子量分布である。高分子量よりも低分子量の方が易動度は高く吸脱着が激しい為に、分子量分布の広い高分子の吸着は高分子特有の立ち上りの鋭い吸着等温線が見られず、低分子量と高分子量の競争反応によってなだらかな立ち上りの吸着等温線になると言われている。しかし、本実験に使用した NaPA は精製を行ない、比較的狭い分子量分布を得ることができたので、一つ目の原因はあまり大きく影響しないだろう。二つ目の原因は、吸着時間を 24 時間と固定して吸着実験を行なったことである。一般的に高分子が吸着平衡に達するまでの時間として 24 時間は十分な時間とみなされるが、吸着量の時間依存性(図 3.1)から分かるように 24 時間以上で吸着量が増加するという結果となった。したがって、24 時間では吸着平衡に至らず、吸着量が安定しなかったのではないかと考えることができる。そこで吸着量の時間依存性について、再度立ち戻り吸着平衡の観点から考察をより深めたいと思う。

### 3.3-4 GPC クロマトグラムからみる吸着量の時間変化

添加塩濃度 0.3M NaCl 条件下において各分子量( 2260K, 1250K, 514K, 372K )の NaPA 仕込み濃度 0.01・0.1 g/100mL の範囲で吸着実験を行ない、吸着前後の GPC クロマトグラムのピーク変化をそれぞれ図 3.4-1～図 3.4-4 に示す。ここで、吸着時間は全て 24 時間である。そして、添加塩濃度 0.3M NaCl 及び 0.5M NaCl 条件下において各分子量( 2260K, 1250K, 514K, 372K )の NaPA 濃度 0.01・0.1 g/100mL の範囲で吸着実験を行ない、その吸着前後の保持時間の変化をまとめたデータを図 3.5 及び図 3.6 に示す。ここで保持時間(= retention time )とは、GPC クロマトグラムにおいて一番高いピークが現れる溶出時間と定義する。図 3.4-1～図 3.4-4 から、吸着前の高分子水溶液中の NaPA のピークに比べると吸着後の上澄み溶液中の NaPA のピークから、低分子量の方が優先的に吸着していることが分かる。これは図 3.5 及び図 3.6 において、吸着前の高分子水溶液に比べて吸着後の上澄み溶液から溶出してくる保持時間が全体的に減少していることから言える。その減少具合は僅かだが、本実験におけるセリア粒子に対する NaPA の吸着は低分子量の方が優先的に吸着しており、一般的な高分子吸着は高分子量の方から優先的に吸着していると言われていたことから相反する。しかしながら、多分散 PS の多孔質シリカへの吸着<sup>6)</sup>において、その吸着は吸着時間に依存し、初期吸着時間では広い分子量範囲の PS が吸着するが、吸着時間が長くなると空間的な制約のために中及び低分子量の PS が優先吸着し、さらに吸着時間が増加すると先に吸着した低分子量の一部は、中程度の分子量のものと置き換わり、平衡に達したというデータがある。本実験では精製の操作により比較的分子量分布の狭いものを吸着実験に使用したが、24 時間の吸着時間では中及び低分子量が優先吸着するほどに至らず、吸着平衡に達しなかったと考えられる。



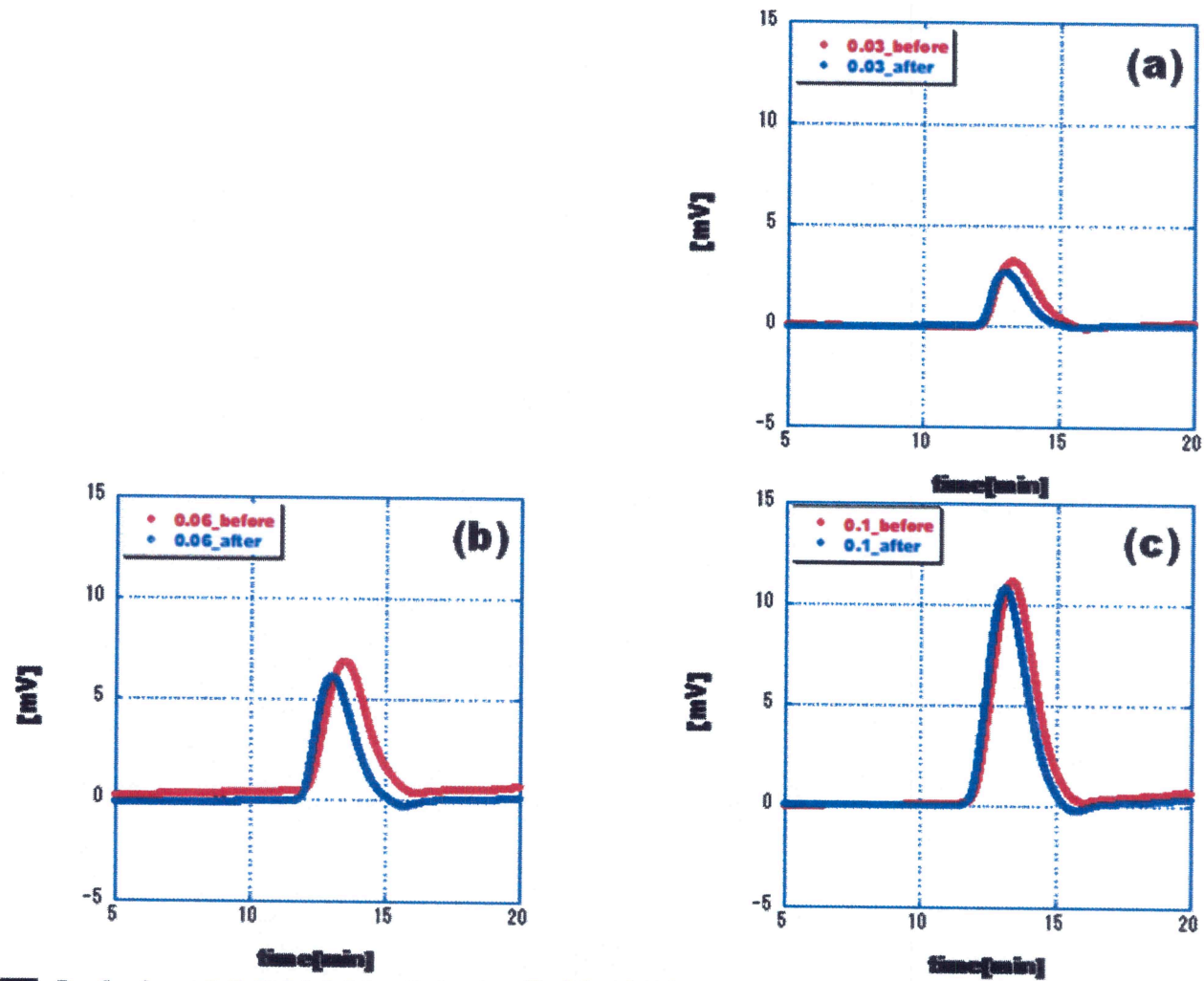


図 3.4-1 2260K NaPAの吸着前後のGPCクロマトグラムの変化  
 $C_0 = 0.03$  (a),  $0.06$  (b),  $0.1$  (c) [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

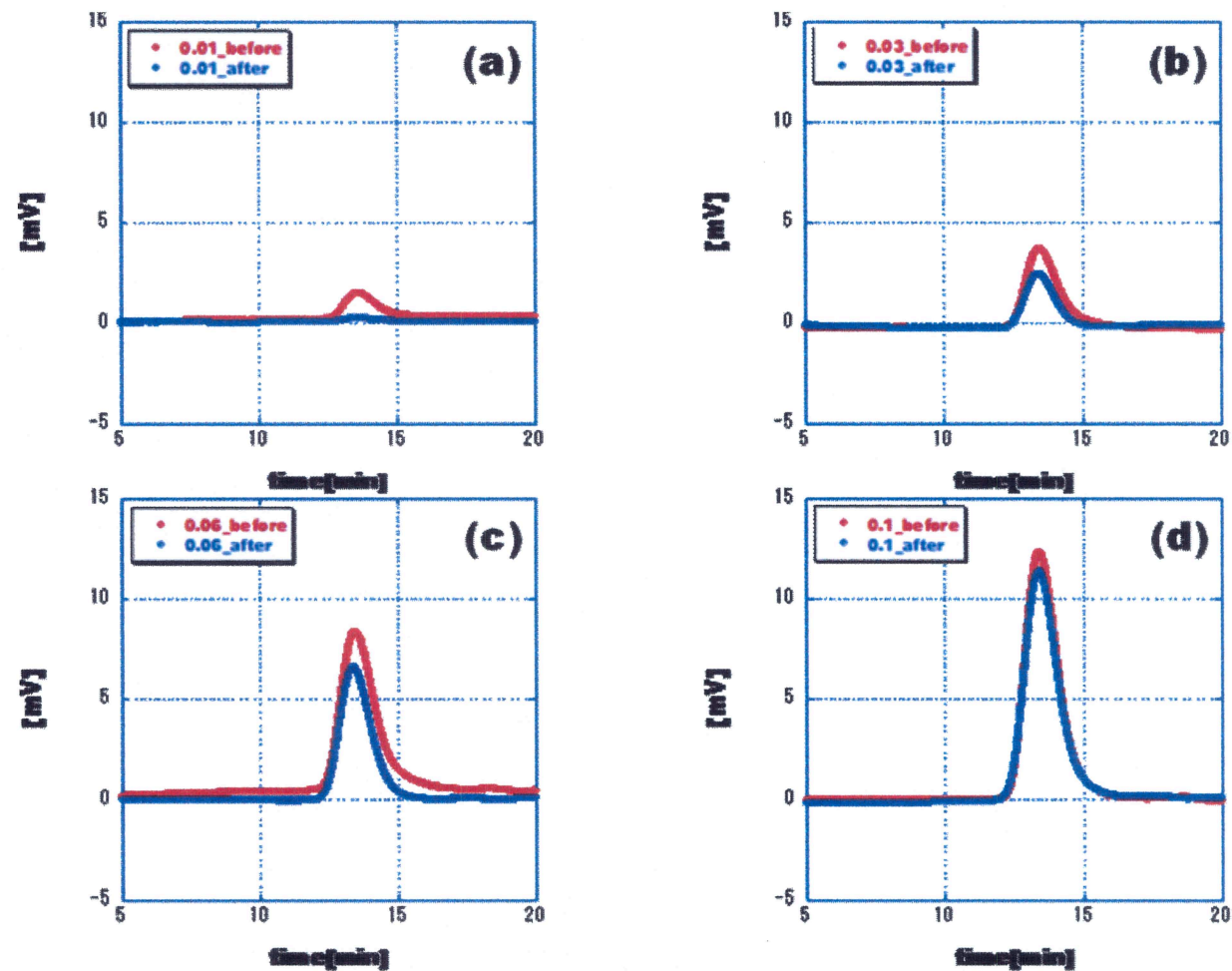


図 3.4-2 1250K NaPAの吸着前後のGPCクロマトグラムの変化  
 $C_0 = 0.01$  (a),  $0.03$  (b),  $0.06$  (c),  $0.1$  (d) [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

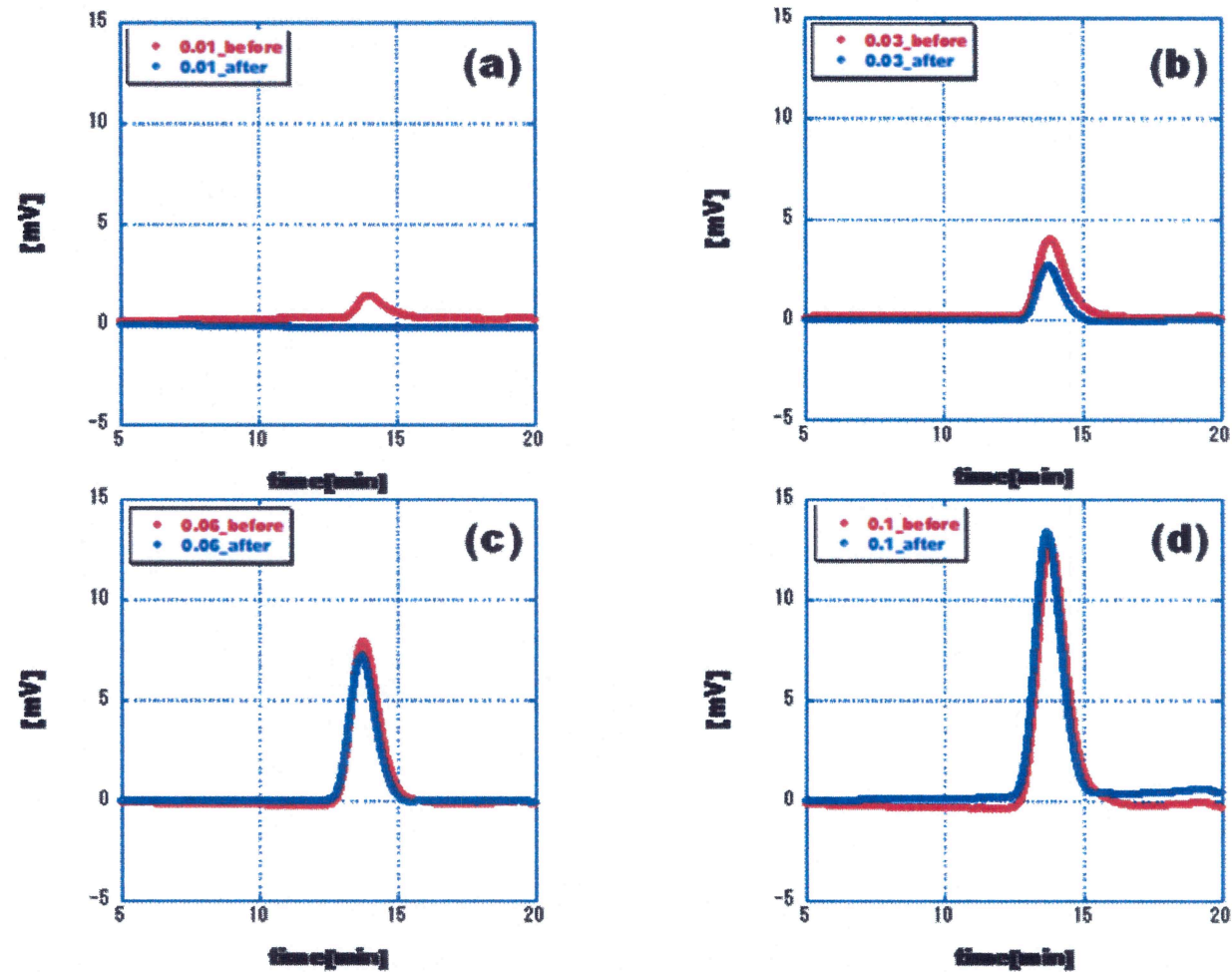


図 3.4-3 514K NaPAの吸着前後のGPCクロマトグラムの変化  
 $C_0 = 0.01$  (a),  $0.03$  (b),  $0.06$  (c),  $0.1$  (d) [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

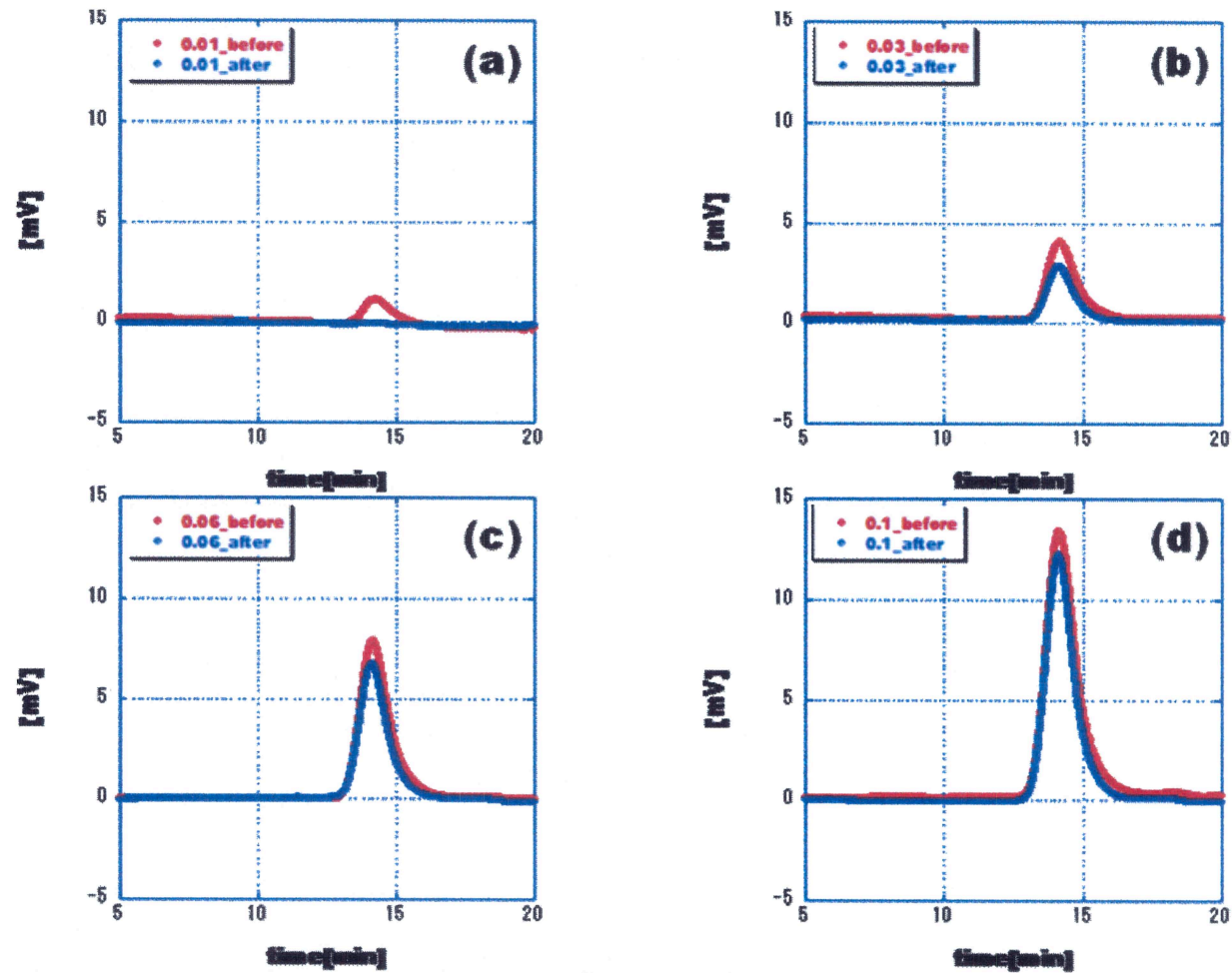


図 3.4-4 372K NaPAの吸着前後のGPCクロマトグラムの変化  
 $C_0 = 0.01$  (a),  $0.03$  (b),  $0.06$  (c),  $0.1$  (d) [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

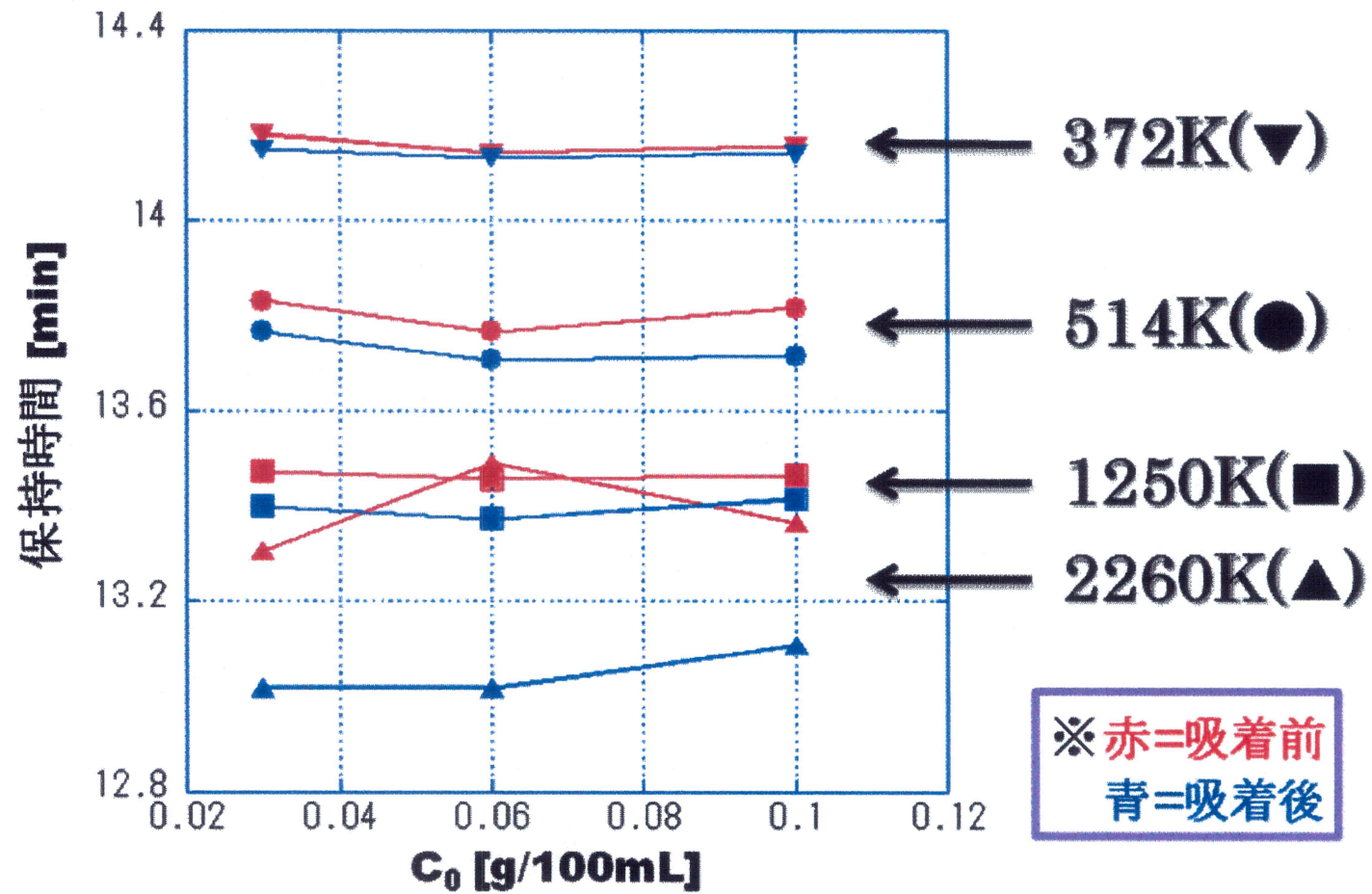


図 3.5 0.3M NaCl における  $C_0$  に対する保持時間の関係  
 $C_0 = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$  [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]



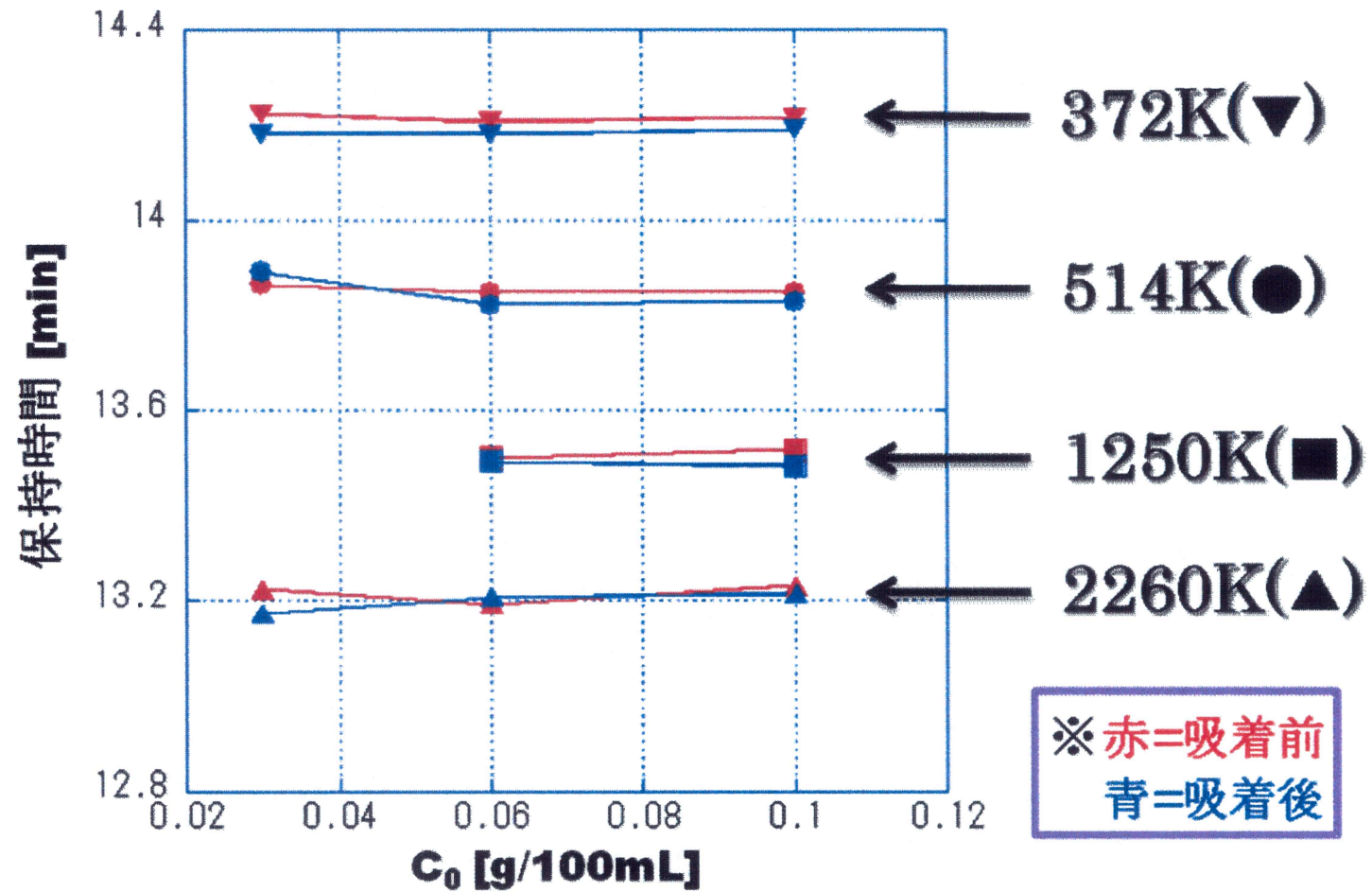


図 3.6 0.5M NaCl における  $C_0$  に対する保持時間の関係  
 $C_0 = 0.01, 0.03, 0.06, 0.1$  [g/100mL], 吸着時間 = 24 [h]

さらに、吸着量の時間依存性の確認(図 3.1)と同じサンプル及び同じ条件下において、吸着時間に対する GPC クロマトグラムのピーク変化を図 3.7 に示す。この結果から 1~96 時間までは保持時間と吸着量はあまり大きな変化が見られないが、144 時間で保持時間が遅くなり吸着量が大幅に増加したことが分かる。ポリオキシメチレン結晶への NaPSS の吸着において<sup>6)</sup>、吸着質と吸着媒との吸着相互作用が非静電的で弱いために、吸着平衡に達するのに約 100 時間を要したというデータがある。そして本実験の吸着等温線においても、高分子吸着に特有の高親和力型のもではなく、平坦部(プラトー域)が観察されなかった。さらに、前述したようにセリア粒子の等電点付近で吸着実験を行なったためにセリア粒子が電荷を持たず、吸着質と吸着媒との吸着相互作用が非静電的で弱いものだったのかもしれない。そして図 3.7 において、NaPA 仕込み濃度 0.1 g/100mL の保持時間(図 3.7, 黒線)に比べて 1~24 時間の保持時間が保持時間の早い方へシフトしているのに対し、96 時間及び 144 時間の保持時間が保持時間の遅い方へシフトしていることから、1~24 時間の吸着時間ではより低分子量の方が優先吸着し、96 時間及び 144 時間の吸着時間ではより高分子量の方が優先吸着していると言える。そして、吸着時間が増加するにつれて保持時間が遅くなっていることから、吸着していた高分子量のものからだんだんと中及び低分子量のものに置換え吸着しているのかもしれない(図 3.7, 青矢印)。

しかしながら今回の実験系では、図 3.1 及び図 3.7 の時間依存性の確認の実験における吸着時間のプロット数が比較的少ないために今回は特定することができない。100 時間前後の長い時間を吸着時間として行なったさらなる綿密な吸着実験が必要と言える。

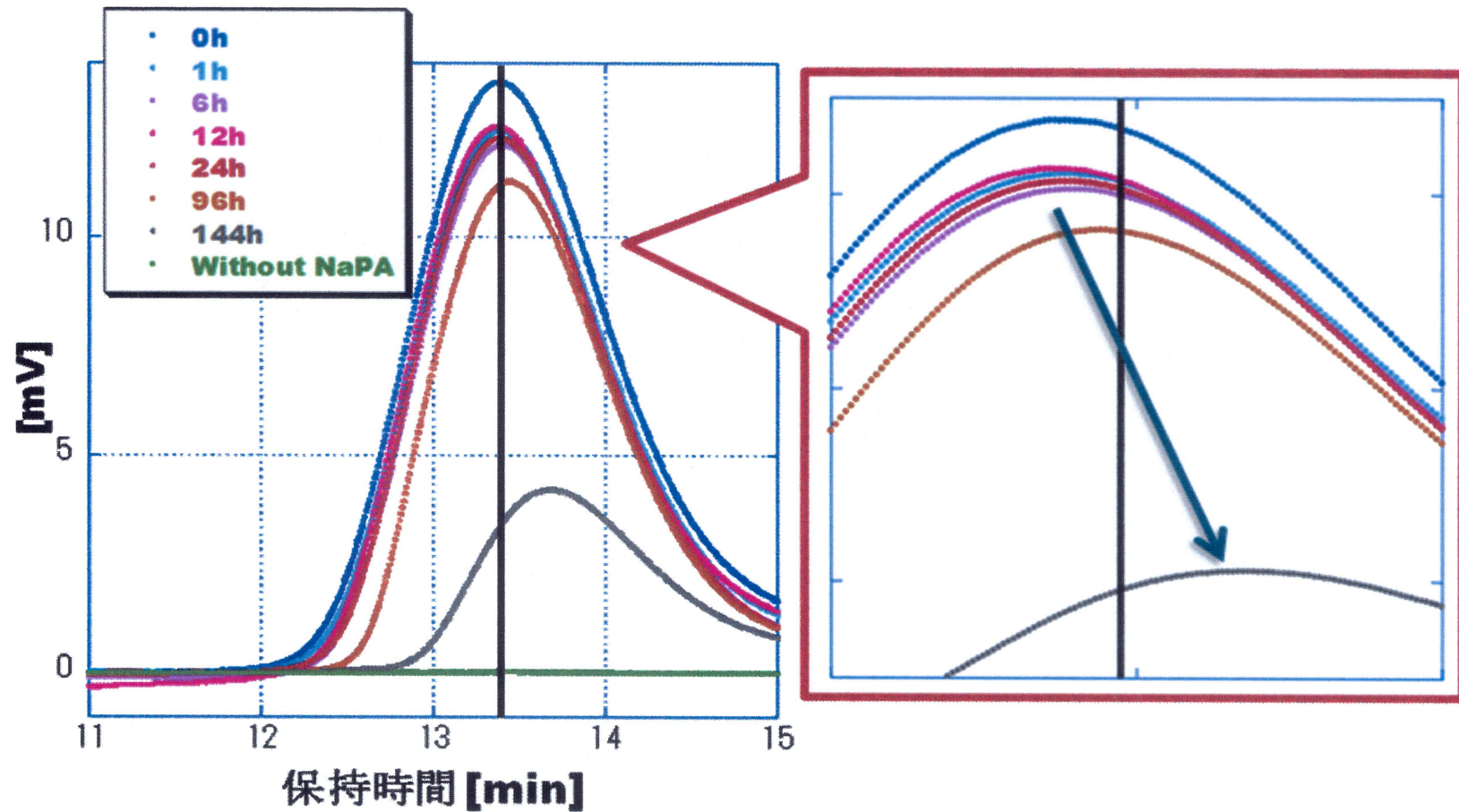


図 3.7 保持時間に対するGPCクロマトグラムの変化

$C_0 = 0.1$  [g/100mL], 吸着時間 = 1, 6, 12, 24, 96, 144 [h]



## 第四章

### 総括

・セリア粒子と NaPA の吸着は起こるが、その吸着量は極めて少ない値となった。その原因として、まずセリア粒子の等電点( 6~7 )付近で吸着実験を行なったために、物性値である比表面積の値 166 g/100mL より見かけの比表面積の値が小さくなる可能性が挙げられる。もう一つの原因として吸着時間として決定した 24 時間では吸着平衡に至らなかったことが考えられる。

・吸着時間が 24 時間の場合、添加塩濃度が増加すると全体的に吸着量が増加した。これは、塩により NaPA 鎖間の静電的反発力が遮へいされ、NaPA 鎖の吸着形態の拡がり が抑制されるからと考えられる。

・吸着時間が 24 時間の場合のセリア粒子と NaPA の吸着実験において、一般的な高分子吸着に見られるような高分子量の方が優先吸着するという傾向は得られず、低分子量の方が優先吸着するという結果になった。これはセリア粒子の等電点( 6~7 )付近で吸着実験を行なったために、セリア粒子と NaPA の相互作用が非静電的で弱く、吸着平衡に至るための時間が約 100 時間を必要とするためではないかと考えられる。これは、吸着量の時間依存性において、吸着時間が 144 時間の場合吸着量が大幅に増加し、高分子量の方がより優先吸着していることから納得がいく。100 時間前後の長い吸着時間としたさらなる綿密な吸着実験が期待される。

## 参考文献

- (1) 名古屋工業大学 学長/東京大学 名誉教授 柳田博明 監修, “微粒子工学大系 (全2巻) 第I巻 基本技術”, 株式会社フジ・テクノシステム, 2002.
- (2) 名古屋工業大学 学長/東京大学 名誉教授 柳田博明 監修, “微粒子工学大系 (全2巻) 第II巻 応用技術”, 株式会社フジ・テクノシステム, 2002.
- (3) 土肥俊朗, 河西敏雄, 中川威雄 著, “半導体平坦化 CMP 技術”, 工業調査会, 1998.
- (4) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, “高分子電解質”, 共立出版株式会社, 1978.
- (5) J. Brandrup,; E. H. Immergut,; E. A. Grulke, 著, “POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION”, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, 1999.
- (6) 川口正美 著, “高分子の界面・コロイド科学”, コロナ社, 1999.
- (7) Kato, T.; Tokuya, T.; Nozaki, T.; Takahashi, A. *Polymer*. **1984**, *25*, 218.
- (8) 下野範史, 平成 15 年度, 三重大学卒業論文.
- (9) 下野範史, 平成 17 年度, 三重大学大学院修士論文.
- (10) 西口直希, 平成 17 年度, 三重大学卒業論文.
- (11) 濱崎菜絵, 平成 19 年度, 三重大学卒業論文.
- (12) S. Kim,; J-H So,; D-J Lee,; S-M Yang, *Journal of Colloid and Interface Science*. **2008**, *319*, 48
- (13) Steigerwald, J. M.; Murarka, S. P.; Gutmann, R. J. *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, Wiley, New York, **1997**.
- (14) Ray, K. C.; Segupta, P. K.; Roy, S. K. *Indian J. Chem.* **1978**, *A 17*, 348.
- (15) Navabi, M.; Spalla, O.; Cabanet, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *160*, 459.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究内容や装置の使い方、データの処理方法に至るまで、多方面におけるご助言をいただきました野村伸志助教、また今年度から配属され研究室に新しい風を吹き込んでくださり、研究面に関わらず相談に乗ってくださいました鳥飼直也准教授に深く御礼申し上げます。

また、研究生だけでなく研究室生活をより充実したものとするために、始終御尽力いただきました山本みどり技官に深く感謝いたします。

そして、実際の研究活動において、直接御指導及びご助言いただき、研究室に所属する前も温かく進路相談に乗ってくださった川口正美教授に心より御礼申し上げます。

個性的な観点で、研究面に関わらず日常生活においても良い刺激をいただいた M1 の皆様、その団結力で研究室生活を盛り上げていただいた 4 年の皆様には本当に感謝いたします。そして、3 年間を共にした同期の皆様には感謝してもしきれません。楽しい時間をありがとう。また、卒業された先輩方には、在籍中多くの面で大変お世話になりました。心配をおかけしたことは多々あったかと思いますが、先輩方の研究に対する姿勢だけでなく日常の過ごし方に至るまで多くのことを学ぶことができました。深く感謝いたします。

学生生活において以上のような方々と出会い同じ時間を共有できたことは、研究面だけでなく自身にとって非常に大きく成長することができました。今後の人生において一生忘れることはありません。

最後に大学生活を支援してくださいました両親、及びいつも気にかけてくださった姉兄、加えて私の相談に乗ってくださいました友人達に深く感謝し、この修士論文を締めくくらせていただきます。