

# フュームドシリカ/ポリスチレン複合膜 の表面構造とシリカ凝集状態



平成23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

島津 崇

## 目次

### 第一章 緒言

### 第二章 実験

#### 2-1 試料

##### 2-1-1 PS

##### 2-1-2 フュームドシリカ

###### 2-1-2-1 製造方法

###### 2-1-2-2 表面化学構造

###### 2-1-2-3 グレードと基本物性

###### 2-1-2-4 粒径測定

##### 2-1-3 分散媒

##### 2-1-4 基板

#### 2-2 溶液調製

#### 2-3 薄膜作製

##### 2-3-1 基板の酸処理

##### 2-3-2 スピンコート

##### 2-3-3 熱処理

#### 2-4 光学顕微鏡観察

#### 2-5 すれすれ入射小角X線散乱測定

##### 2-5-1 原理

##### 2-5-2 測定方法

### 第三章 結果および考察



### **3-1 光学顕微鏡による凝集構造の観察**

#### **3-1-1 シリカ未添加の PS 薄膜**

#### **3-1-2 基板上に滴下したシリカのみの基板**

#### **3-1-3 シリカを添加した PS 薄膜**

### **3-2 すれすれ入射小角 X 線散乱測定によるシリカの凝集状態の解析**

## **第四章 結論**

## **展望**

## **参考文献**

## **謝辞**

## 第一章 緒言

近年、高分子にシリカ、カーボンナノチューブ、クレイ等の無機粒子を添加することで、材料としての機械的強度を改善するだけでなく、電子材料分野、接着・塗装分野、印刷分野、生体材料分野などに応用できる新たな機能を付加した種々の高分子コンポジット材料が開発されている。このような高分子コンポジット材料が示す性質や機能は、個々の材料が持つ性質のみならず、材料中に形成される凝集構造の有無、粒子の分散状態に強く依存する事は数多くの研究から報告されている。しかしそのサスペンションを薄膜にし、その凝集構造を考察している研究はあまり報告されておらず、表面・界面の構造とその物性の解析が極めて重要となる。

本研究室において、サスペンション状態においてシリカへのポリスチレンの吸着作用が分散媒によって異なる事が報告されているが<sup>1)</sup>、そのサスペンションを薄膜にした実験は行われていない。

本研究では、異なる分子量のポリスチレンと表面修飾を行うことでシラノール基数を変えたフェームドシリカを使用し、フェームドシリカの添加量を変えるなどして凝集状態が異なるサスペンションをフェームドシリカにPSが吸着すると考えられる分散媒などを使用する事で調製した。それらをシリコン基板上にスピコートすることにより得た薄膜について、光学顕微鏡観察により薄膜表面構造及び、有機・高分子薄膜特有の多様な階層構造情報をナノメソスケールで得る事が出来るすれすれ入射小角 X 線散乱法「Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering(GISAXS)」により薄膜中の面内方向のシリカ凝集構造の違いを明らかにする。

## 第二章 実験

### 2-1 試料

#### 2-1-1 PS

Polymer Source 社の分子量が異なる 2 種類のポリスチレン(PS)を用いた。それら PS の数平均分子量  $M_n$  は  $7.5 \times 10^3$  及び  $1.0 \times 10^5$  である。なお、PS の絡み合い点間分子量は  $1.3 \times 10^3$  程度であるため、低分子量の PS はバルク中においても絡み合いを形成しない。

PS の溶解度パラメーターは  $17.52(\text{MPa})^{1/2}$  である。<sup>10)</sup>

それぞれの分子量での  $C^*(\text{wt}\%)$  は以下の式で求める事ができる。

$$C^* = \frac{M_w \times \frac{1}{N_A}}{\frac{4}{3}\pi(Rh)^3}$$

$M_w$  = 重量平均分子量、 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$  (高分子一個の重さ)

$\langle Rh^2 \rangle = (1.47 \pm 0.05) \times 10^{-18} M_w^{1.19 \pm 0.01} (\text{incm}^2)$  (PS の大きさ)

それぞれの分子量における  $C^*$  は以下ようになる。

$$M_n = 7.5 \times 10^3 \quad \rightarrow C^* = 20\text{wt}\% (\text{良溶媒})$$

$$M_n = 1.0 \times 10^5 \quad \rightarrow C^* = 3\text{wt}\% (\text{良溶媒})$$

#### 2-1-2 フュームドシリカ

##### 2-1-2-1 製造方法

プロセスとしては、四塩化ケイ素( $\text{SiCl}_4$ )を水素( $\text{H}_2$ )火炎中で燃焼させることにより二酸化珪素が生成され、一次粒子(5-30nm)を形成する。一次粒子は火炎中で他の粒子と融着し、複雑な形状の一次凝集物( $1.0 \times 10^3$ - $4.0 \times 10^3 \text{nm}$ )が形成する。この一次凝集物が粒子としての最小単位となる。この一次凝集物が冷えて、他の凝集物と物理的に結合することで、二次凝集物(約  $10\mu\text{m}$ )が形成される。この二

次凝集物は、強いシェアをかけて分散することにより、粉碎され、一次凝集物となる。

### 2-1-2-2 表面化学構造

親水性シリカは粒子表面が水酸基(Si-OH)で覆われているため、親水性を示す。親水性シリカ表面の水酸基をメチルシラン等で置換することにより疎水化され、疎水性シリカが得られる。疎水化のための表面処理剤としては、ポリジメチルシロキサン、メチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。

### 2-1-2-3 グレードと基本物性

親水性フュームドシリカ

AEROSIL-130(AEROSIL) 比表面積(BET 法) $130\pm 25\text{m}^2/\text{g}$

一次粒径：16nm 密度： $2.2\text{g}/\text{cm}^3$

表面シラノール基密度： $2.0/\text{nm}^2$

疎水化処理したフュームドシリカ

H15(WACKER) 比表面積(BET 法) $120\pm 20\text{m}^2/\text{g}$  一次粒径 5-30nm

密度  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$  表面処理剤 メチルクロロシラン

表面シラノール基密度： $0.9/\text{nm}^2$  残存シラノール基 50%

H18(WACKER) 比表面積(BET 法) $200\pm 30\text{m}^2/\text{g}$  一次粒径 5-30nm

密度  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$  表面処理剤 ポリジメチルシロキサン

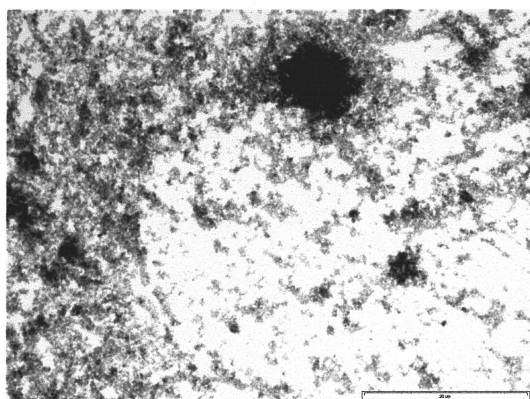
表面シラノール基密度： $0.18/\text{nm}^2$  残存シラノール基 10%

#### 2-1-2-4 粒径測定

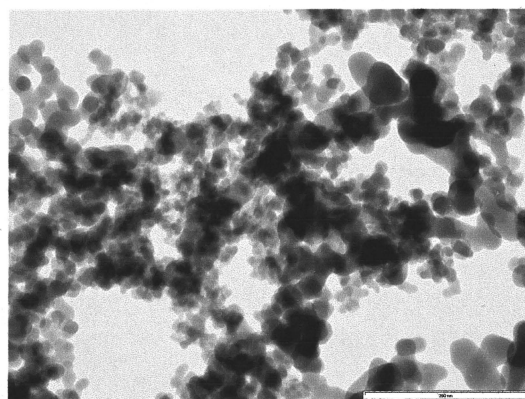
フュームドシリカの粒径を測定するために三重大学電子顕微鏡センター所有透過型電子顕微鏡「JEM-1011（日本電子） 加速電圧 80.0kV(医学部の装置を使用)」を使用した。試料を透過させて、電子を電子レンズを用いて結像し、拡大像を得る装置。

コロジオン膜添付メッシュに溶媒が p-ジオキサン 5g で四つの種類のシリカ粒子(H15、H18)0.05g を添加したものを透過型電子顕微鏡でそれぞれ  $2.0 \times 10^3$  倍と  $2.0 \times 10^5$  倍で観察した。コロジオン膜添付メッシュを使用した理由は電子線照射に強く、有機溶媒に安定であり、高倍率でも有効であるためである。H15 の方が H18 よりも粒子の大きさが大きい事がわかる。

シリカ H15 添加(左  $2.0 \times 10^3$  倍、右  $2.0 \times 10^5$  倍)



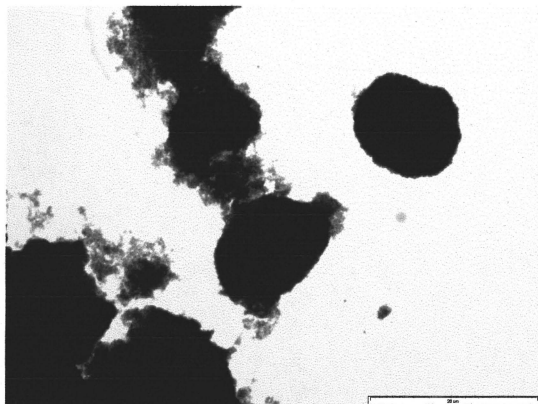
5μm



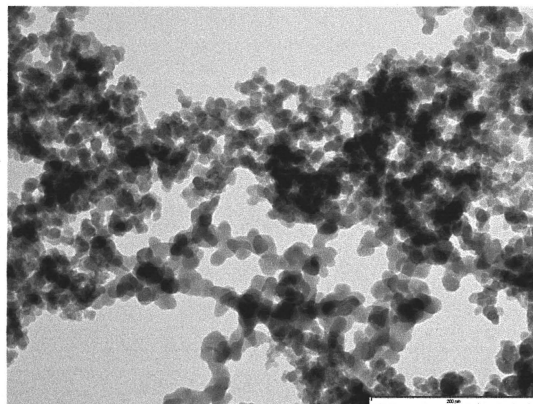
50nm

最大粒径 42.048nm 最小粒径 11.705nm

シリカ H18 添加(左  $2.0 \times 10^3$  倍、右  $2.0 \times 10^5$  倍)



5μm



50nm

最大粒径 22.023nm 最小粒径 6.403nm

### 2-1-3 分散媒

「親水性シリカに PS がほとんど吸着しない」

「PS に対して良溶媒」

トルエン( $C_6H_5CH_3$ ) 純度 99.7%  $\infty$ pure (和光社製) 分子量 88.11

粘度  $0.5516 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  (25°C) 蒸気圧 28.5 KPa (25°C)

溶解度パラメーター  $18.2(\text{MPa})^{1/2}$

p-ジオキサン( $C_4H_8O_2$ ) 純度 99.8%  $\infty$ pure (和光社製) 分子量 92.14

粘度  $1.439 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  (15°C) 蒸気圧 37.1 KPa (25°C)

溶解度パラメーター  $16.2(\text{MPa})^{1/2}$

テトラヒドロフラン( $C_4H_8O$ )  $\infty$ pure (和光社製) 分子量 72.108

粘度  $0.8892 \text{ mPa} \cdot \text{S}$  (20°C) 蒸気圧 197 KPa (25°C)

溶解度パラメーター  $18.6(\text{MPa})^{1/2}$



「親水性シリカに PS が吸着する」

「PS に対して良溶媒」

クロロホルム( $\text{CHCl}_3$ ) 純度 99.7%  $\infty$ pure (和光社製) 分子量 119.378

粘度  $1.47988\text{mPa} \cdot \text{s}$  (25°C) 蒸気圧 194.8 KPa (25°C)

溶解度パラメーター  $19.0(\text{MPa})^{1/2}$

「PS に対して  $\theta$  溶媒」

シクロヘキサン( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) 純度 99.7% (ナカライテスク社製) 分子量 84.162

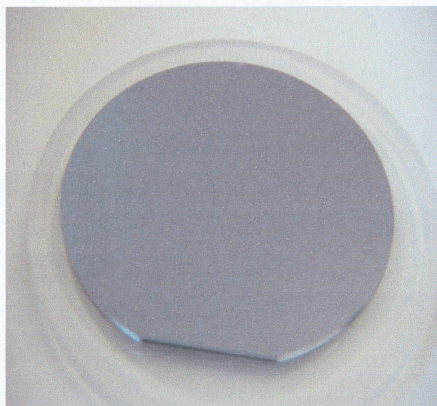
粘度  $0.77389\text{mPa} \cdot \text{s}$  (25°C) 蒸気圧 98 KPa (25°C)

溶解度パラメーター  $16.8(\text{MPa})^{1/2}$  <sup>9)</sup>

#### 2-1-4 基板

基板はシリコン基板(フェローテックシリコン)を使用した。

直径  $50.0 \pm 0.5\text{mm}$  厚さ  $1.0 \times 10^3 \pm 25\mu\text{m}$  の基板



直径  $1.5 \times 10^2 \pm 0.5\text{mm}$  厚さ  $6.0 \times 10^2 \pm 25\mu\text{m}$  を  $30\text{mm} \times 30\text{mm}$  にカットした基板を使用した。

## 2-2 溶液調製

各分散媒を用いて濃度が 1 wt%(分散媒に対して約  $1.5 \times 10^{-2}$  g/ml 添加)、10 wt%(分散媒に対して約 0.15 g/ml 添加)の PS 溶液をサンプル瓶に調製した。次にシリンジに PTFE フィルター(ポアサイズ 0.2  $\mu$ m)を付け、ゴミが完全に除去出来るまで汙過した。それらの PS 溶液にフュームドシリカを PS に対してそれぞれ 0wt%、1 wt%(分散媒に対して約  $1.0 \times 10^{-4}$  g/ml 添加)、5 wt%(分散媒に対して約  $5.0 \times 10^{-4}$  g/ml 添加)と 50wt%(分散媒に対して約  $5.0 \times 10^{-3}$  g/ml 添加)添加し、恒温槽の中に設置しておいたキュートミキサーに固定し、24 時間、35℃で振とうさせた。出来た薄膜と比較出来るように、サスペンションを振とう終了後すぐにカメラで撮影し、比較を行った。



## 2-3 薄膜作製

### 2-3-1 基板の酸処理

そのままの基板であれば  $\text{SiO}_2$  が基板上に存在しているが、シラノール基を増やす事で親水性にし、ポリスチレンの吸着量を増やすために行った。その酸処理した基板に薄膜を作製した。その行程はピラニア酸(硫酸：過酸化水素水=3:1)を大きなフラスコに入れ、その中に基板を入れ、ヒーターの上に置き 30 分程小さな泡が出るまで熱をかけておいた。そのあと酸を捨て、脱イオン水で基板を洗い、窒素ガスをかけて水気を飛ばした。

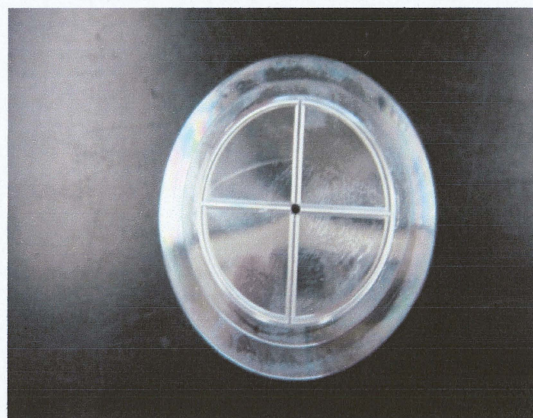
### 2-3-2 スピンコート

スピナーは試料台の下から真空を引いて、基板が飛ばないようにし、試料台の上に基板を乗せ、試料台を回転させて薄膜を作製する装置である。そして基板の上溶液を数滴落とし、試料台を回転させて薄膜を作成する方法をスピンコート法という。

スピナー



試料台



薄膜にするために回転数  $5.0 \times 10^2 \text{rpm}$ 、 $3.0 \times 10^3 \text{rpm}$  で回転させた。それぞれ 3 秒で所定の回転数に到達するように設定し合計で 60 秒間回転させた。基板は酸処理した物を使用した。

### 2-3-3 熱処理

作成した薄膜を真空にして温度を上げて熱処理するため吸引乾燥加熱装置 (ISUZU)を使用した。温度が分かるように温度計が見えるように設置し中の温度がポリスチレンのガラス転移温度(約 100℃)以上になるように 110℃程度に設定し熱を加えた。温度がある程度下がるには 1 時間ほどかかる。

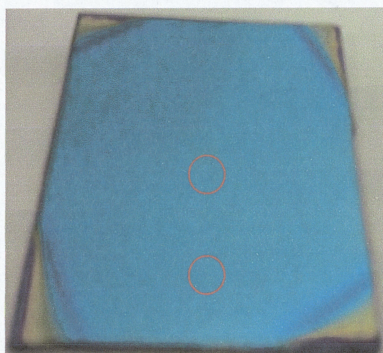


## 2-4 光学顕微鏡観察

作成した薄膜を観察するために光学顕微鏡(OLYMPUS)を使用した。倍率は接眼レンズが 10 倍で対物レンズが 5、10、20、50 倍で測定できる。観察では主に対物レンズは 5 倍を使用した。それをビデオに画像を移し、画像解析ソフトで画像を取り出した。

基本的に以下の図の中心と端から縦 0.5cm、横 1.5cm の場所を観察。

図中のスケールバーの長さは  $2.0 \times 10^2 \mu\text{m}$ 。





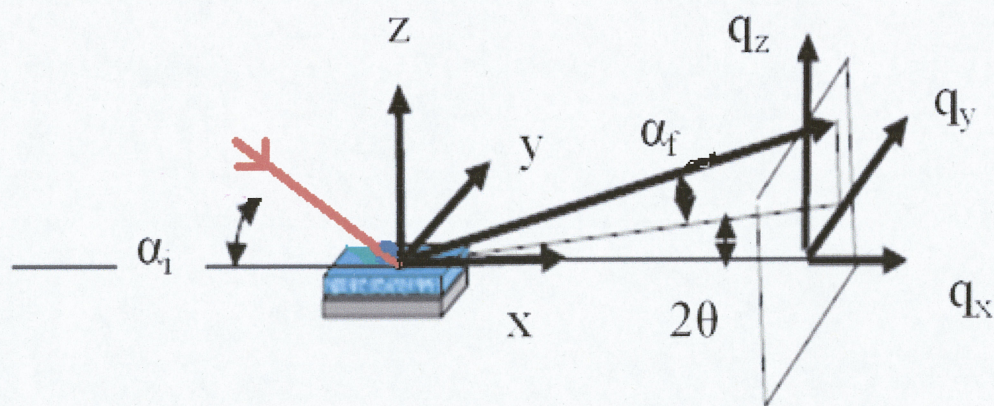
## 2-5 すれすれ入射小角 X 線散乱測定(GISAXS)

### 2-5-1 原理

試料に対して非常に低角度で入射した X 線の回折パターンから、試料表面  $1.0 \times 10^2 \text{ nm}$  程度深さまでの構造物の形状について計測する技術である。X 線の入射角、 $\alpha_i$  は通常全反射臨界角  $\alpha_c$  よりやや小さい角度から  $2\alpha_c$  程度の間に設定する。

GISAXS の注意すべき点は 1. 散乱体の存在する深さまで十分な X 線が届くか、2. 出射側の散乱ベクトルが必要な領域をカバーできているか、の 2 点について検討が必要である。従って、逆に全反射条件で最表面あるいは全反射領域での侵入長範囲内の構造を評価する場合はこれらの検討は必要ない。侵入長は対象とする試料と使用する波長が決まれば侵入長は計算できる。

実験手法として GISAXS と反射率、反射率測定で使われる「散漫散乱」の関係についてみると、以下のような図になる。

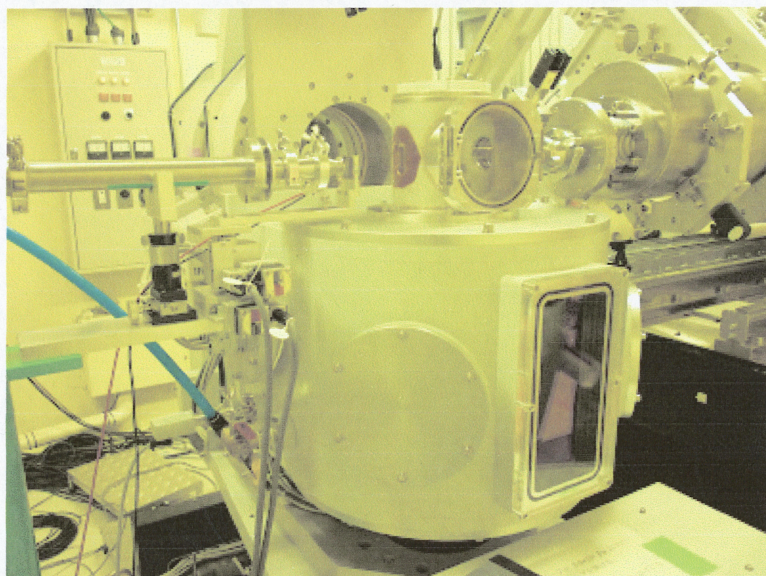


基板の面垂直方向を  $z$  方向とし、X 線の進行方向の基板面内成分  $x$  方向、基板面内の  $x$  と垂直方向を  $y$  方向とする。GISAXS は  $q_z$ - $q_y$  平面内の散漫散乱を測定する。



### 2-5-2 測定方法

GISAXS 測定は、SPring-8 フロンティアソフトマター開発専用ビームライン FSBL(BL03XU)の第一実験ハッチで、X 線の波長 0.1 nm、X 線のビームサイズは縦 140 $\mu$ m×横 170 $\mu$ m であった。装置の写真は以下である。



まず試料のアライメントを行うために、光軸を調整した。基板の面垂直方向  $Z_s$  をまず調整し、 $R_x$ (X 線の進行方向の基板面内方向)、 $R_y$ ( $R_x$  と垂直方向)、 $R_x$ 、 $Z_s$  の順に調整を行った。検出器は R-AXIS IV(IP)を使用した。カメラ長はコーラゲンの d スペーシングが 60.45Å であるので、それぞれの実験の時のコーラゲンのデータから見積もった 2.129m と 2.258m(PS1wt%に対してシリカ 50wt%添加、分散媒：トルエン、シクロヘキサンの系のみ)の条件で行った。測定では、試料表面に対する X 線の入射角  $\theta_m$  を 0.05 度、0.10 度、0.15 度と変え、試料中への X 線の侵入深さが異なる条件で小角散乱を観測した。PS10wt%の系の場合、Attenuator は 10 $\mu$ m に設定し、PS1wt%の系の場合、Attenuator は 20 $\mu$ m して実験を行っている。

物質に対する X 線の侵入深さは以下の式で求められる。



$$\Lambda^{-1} = \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right)^{1/2}$$

$\pi$ =円周率、 $\lambda$ =X線の波長、 $\alpha_i$  = 入射の視斜角、 $\alpha_c$  = 臨界角、 $\beta$  = 屈折率の虚部  
具体的に Si の X 線の侵入深さは入射角  $\theta_{in}$  が 0.05 度の時 69nm、0.10 度の時 92nm、0.15 度の時は 8832nm となる。

データは Fit2D を使い、強度プロファイルから CHI ファイルに置き換え、Igor で縦軸は散乱強度、横軸は散乱ベクトルを示している両対数プロットに直す。  
グラフからはフラクタル構造の観察出来る領域からは質量フラクタル次元、粒子表面からの散乱が観察できる領域では表面フラクタル次元を求める事ができ、質量フラクタル次元からは凝集構造における粒子の粗密の度合いを求める事ができる。

フラクタル構造の観察される領域における散乱強度は、散乱ベクトルに対して次式が成り立つ。

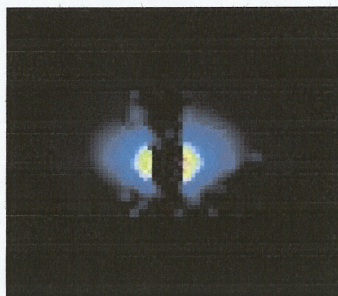
$$\ln(q) \propto q^{-D_d} \quad 3)$$

ここで、 $D_d$ は質量フラクタル次元である。粒子会合(凝集)が拡散律則会合では  $D_d=2.5$ 、クラスター会合では  $D_d=1.75$  となる。後者のように粒子会合によって形成された凝集構造は、前者に比べてより密である。

バックグラウンドの補正は、各プロファイルの high- $q$  側に見られる  $q$  依存性を示さない領域の散乱強度をバックグラウンドとして見積もり差し引くことにより行った。またそれぞれの X 線照射時間で散乱強度を割り、1s 単位の散乱強度に統一した。

散乱強度 2 次元マップの例として PS10wt%+PS に対してシリカ 5wt%のものは以下の図になる。縦は  $q_z/\text{nm}^{-1}$  横は  $q_y/\text{nm}^{-1}$  である。強度が一番強い所を横軸から切り取り、 $I(q_y)$ のプロファイルに直した。中心部分に強度がない理由は強度が

強すぎるために、ビームストッパーで X 線を遮断しているからである。



## 第三章 結果と考察

### 3-1 光学顕微鏡による凝集構造の観察

#### 3-1-1 シリカ未添加の PS 薄膜

シリカを添加していない薄膜の観察結果から、分子量の違いに関係なく均一な薄膜が出来るのは Fig.1-(a)と Fig.2-(a)からわかるようにトルエンのみであった。

p-ジオキサンは Fig.1-(b)と Fig.2-(b)からわかるように低分子量ならば良溶媒ではあるが、PS に対する溶解度パラメーターが低いために、小さな液滴が生じ、均一な薄膜が出来なかったが、高分子量になると均一な薄膜が出来た。これは高分子量のため、見かけの粘度が高いために、薄膜が安定化するからだと考えられる。同じような結果が THF で作成した薄膜 Fig.1-(d)と Fig.2-(d)においても観察出来た。

シクロヘキサンで作成した薄膜 Fig.1-(c)と Fig.2-(c)は p-ジオキサンで観察された液滴よりも大きい数十  $\mu\text{m}$  スケールの大きな液滴状の凹凸が表面全体に見られた。シクロヘキサンの場合では、 $\theta$  溶媒で  $34.5^{\circ}\text{C}$  以上で  $\theta$  温度に達するが、スピコートする際の溶媒と Si 基板との相互作用や、蒸気圧が高いために、PS 溶液が基板上から脱濡れして凹凸構造が形成されると考えられる。

クロロホルムで作成した薄膜 Fig.1-(e)と Fig.2-(e)では両方とも分子量において均一な薄膜は出来なかった。

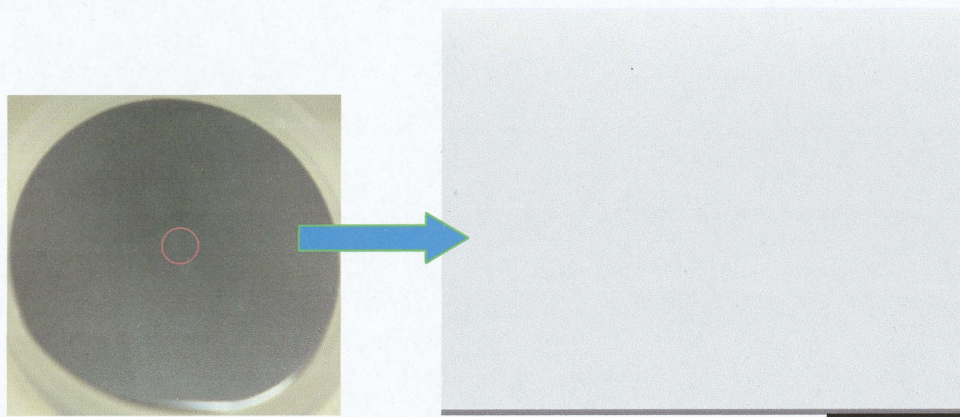
トルエンのみが両方均一な薄膜が作成出来た原因は、蒸気圧が低く、溶解度が高い事が考えられる。p-ジオキサンは PS に対して良溶媒であるが、溶解度低く粘度も高いために低分子量では均一な薄膜が出来なかったと考えられる。シクロヘキサンは蒸気圧が高く、PS に対して  $\theta$  溶媒であるのでうまく膜が出来なかったと考えられる。THF とクロロホルムは PS に対して良溶媒であるが、シクロヘキサンと同様に蒸気圧が高いため、製膜中に溶媒が蒸発してしまった事が



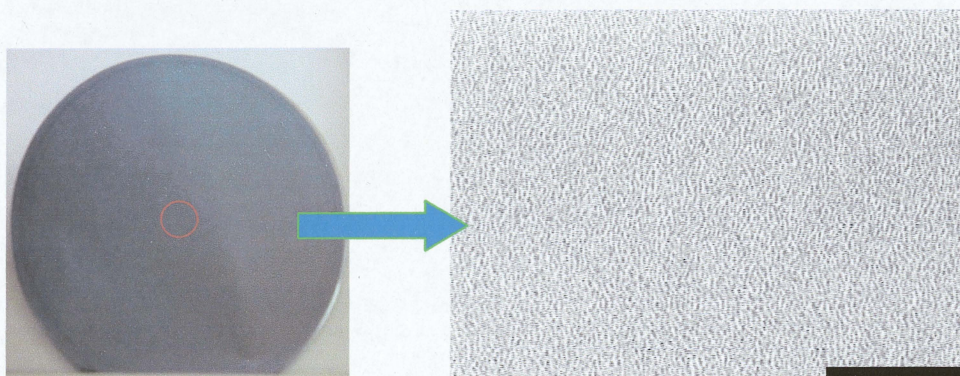
原因である。

これ以降の薄膜は分散媒を PS に対して良溶媒であり、蒸気圧が低いトルエンと p-ジオキサン、 $\theta$  溶媒であり、フュームドシリカに対して PS が吸着するシクロヘキサンに限定して実験を行った。

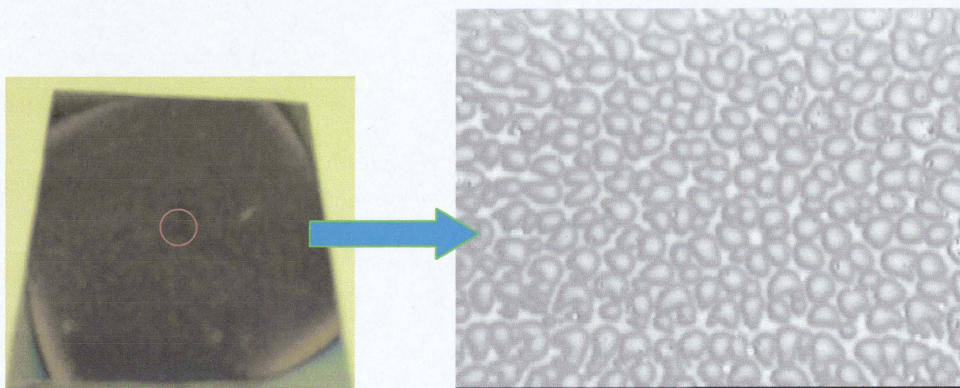
(a) トルエン



(b) p-ジオキサン

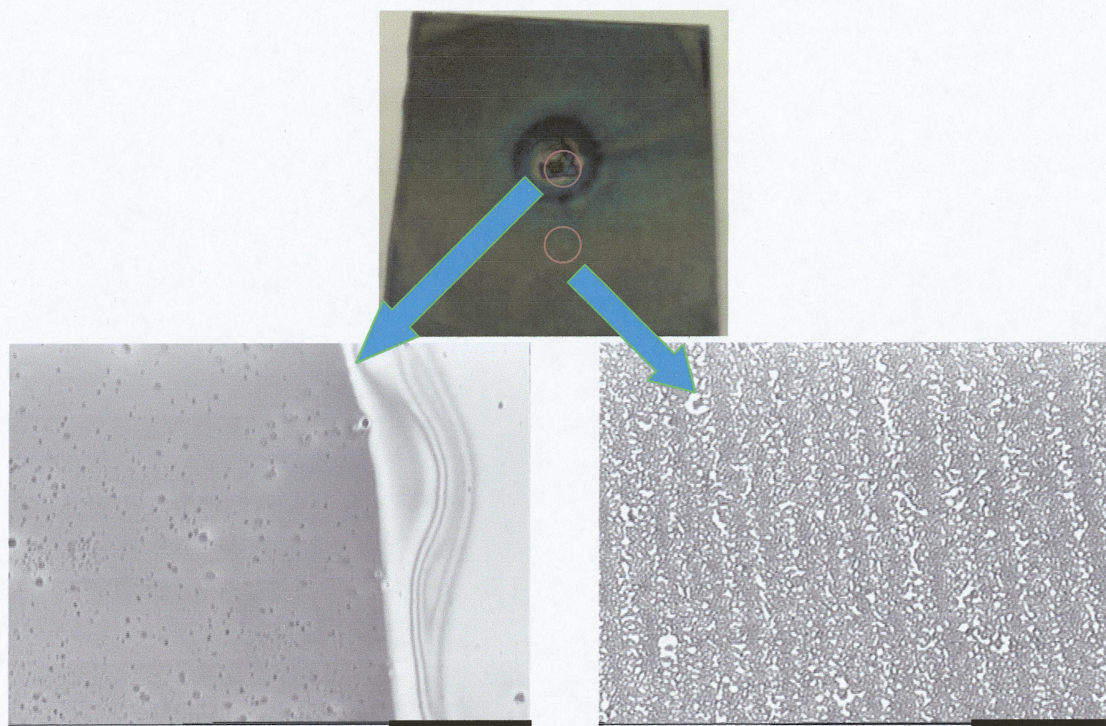


(c) シクロヘキサン





(d)THF



(e)クロロホルム

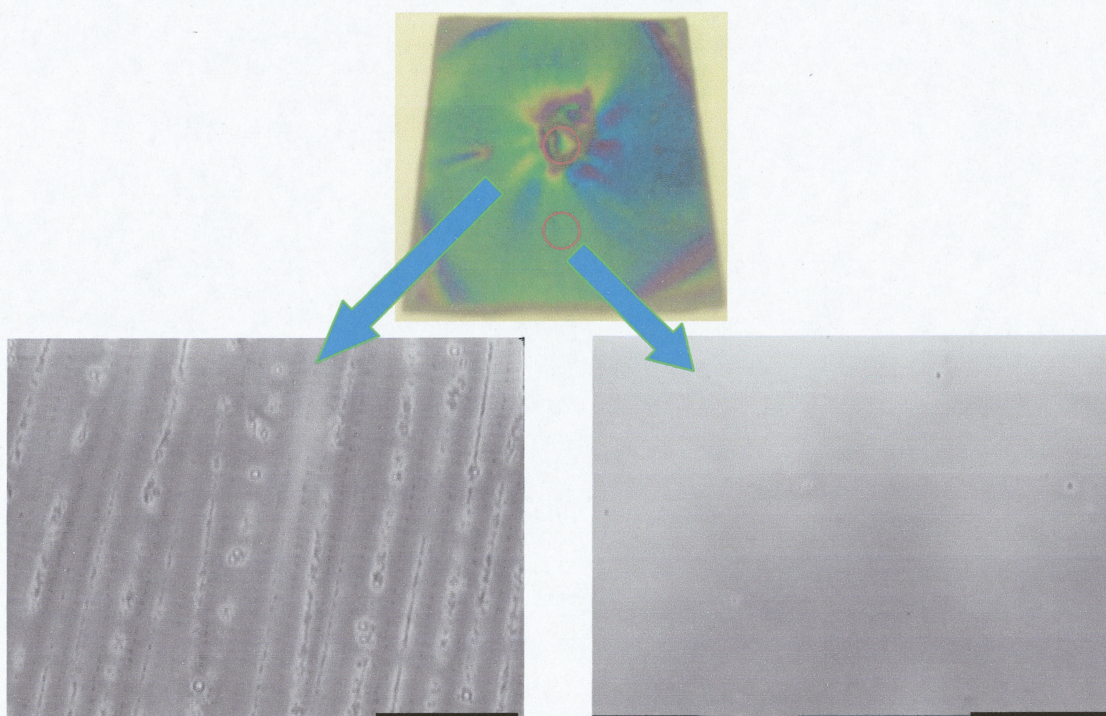
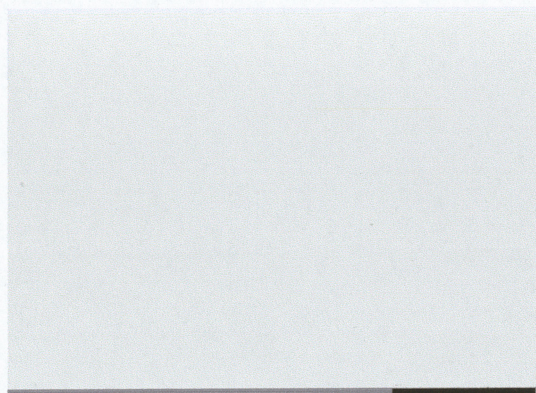
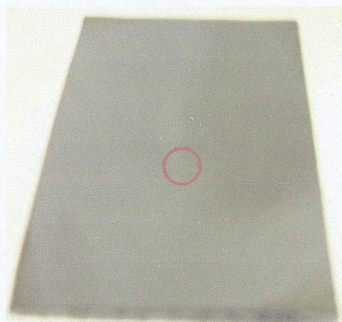


Fig.1-(a) Fig.1-(b) Fig.1-(c) Fig.1-(d) Fig.1-(e)

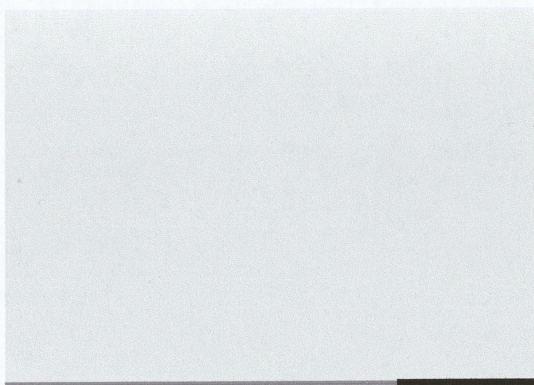
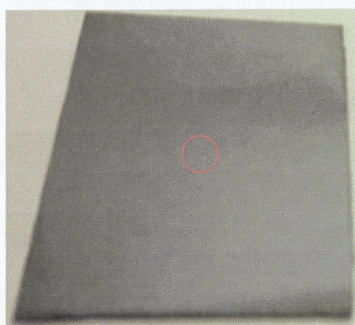
PS 濃度 1wt%  $3.0 \times 10^3$  rpm



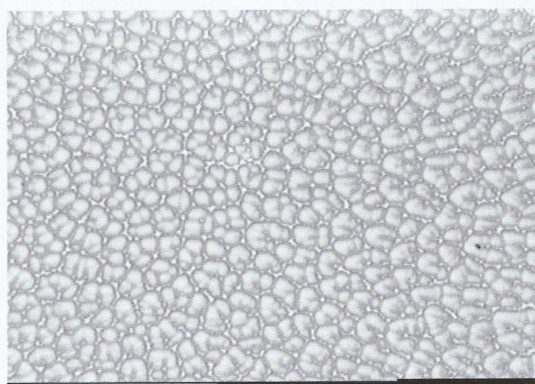
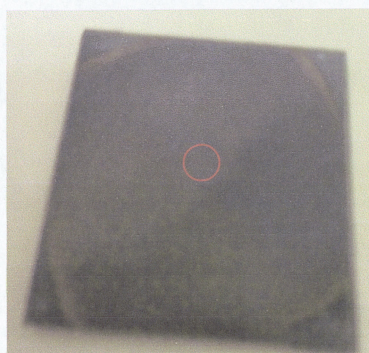
(a) トルエン



(b) p-ジオキサン

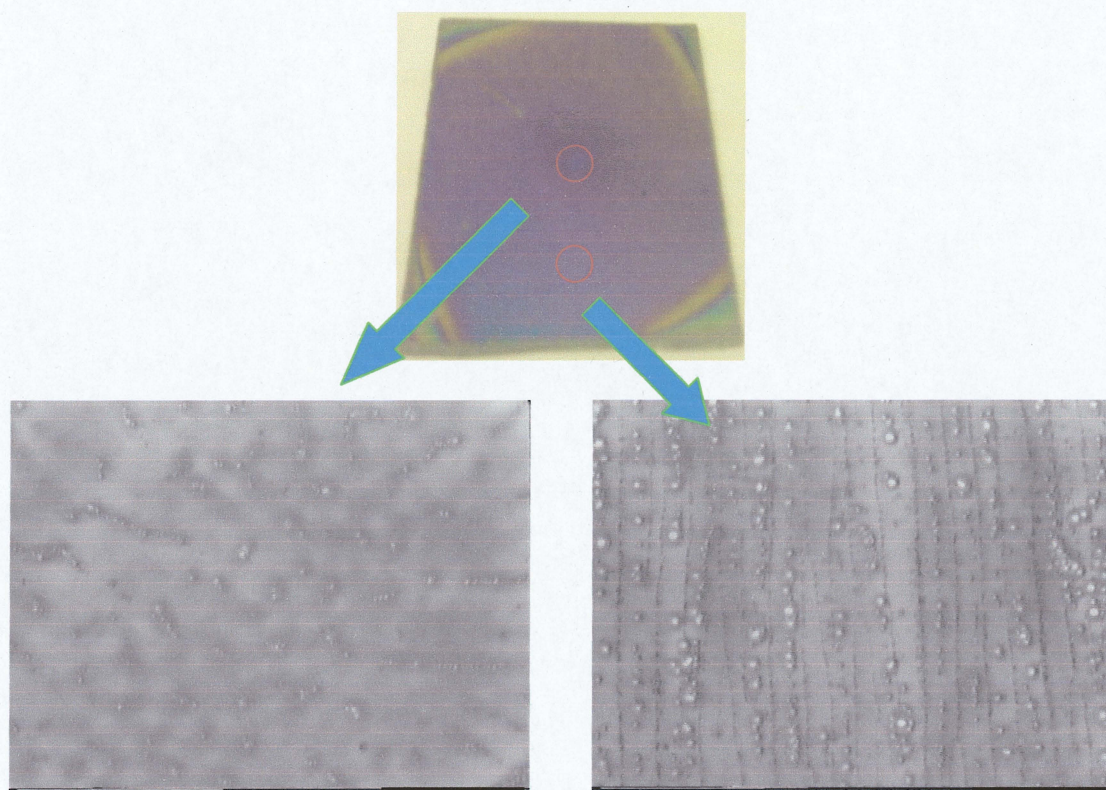


(c) シクロヘキサン





(d)THF



(e)クロロホルム

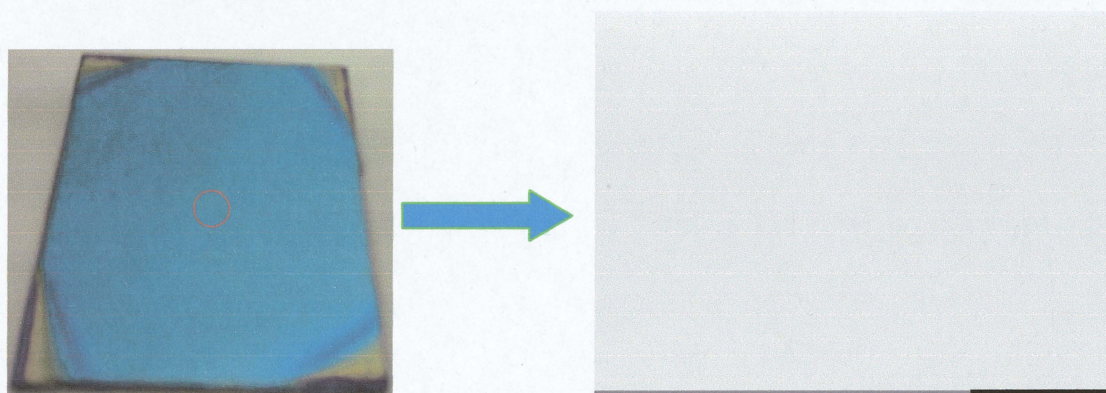


Fig.2-(a) Fig.2-(b) Fig.2-(c) Fig.2-(d) Fig.2-(e)

PS 濃度 1wt%  $3.0 \times 10^3$  rpm



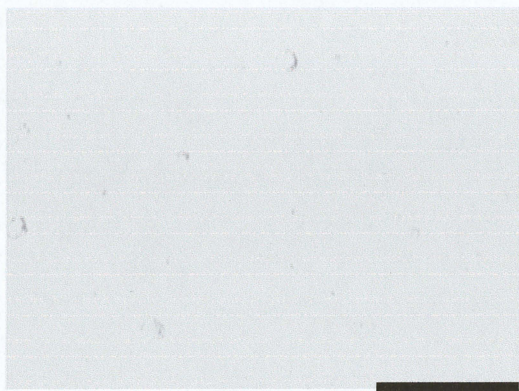
### 3-1-2 基板上に滴下したシリカのみの基板

シリカ(H15)の添加量     それぞれの溶媒において PS10wt%に対して 5wt%

分散媒をトルエン、p-ジオキサン、シクロヘキサンの3種類用意し、その中にシリカを添加し、分散媒を自然に蒸発させたものを光学顕微鏡で観察した。スピコートしなかった理由は、基板上にシリカがどのような形態で存在しているかを知るためである。

観察結果からトルエン、シクロヘキサンの系では似たようなシリカの凝集構造が見られるが、p-ジオキサンの系では骨格状の凝集構造が見られる。この違いは分散媒の特性が反映されていると考えられる。

(a)トルエン





(b)p-ジオキサン



(c)シクロヘキサン



### 3-1-3 シリカを添加した PS 薄膜

この章では、いろいろな条件「分散媒、分子量、膜厚、PS の溶液濃度、シリカの添加量」の違いによるシリカの薄膜上における凝集状態の違いを確認するために実験を行った。

最初は添加するシリカは表面シラノール基密度が  $0.9/\text{nm}^2$  である H15 を使用し、実験を行った。

まず分子量  $7.5 \times 10^3$  を使用し、PS 濃度 1wt%、PS に対するシリカの添加量 5wt% を固定する事で分散媒による薄膜の違いを確認した。

トルエンの系では、シリカを添加する事で小さな凝集体ができ、PS 薄膜がそれによりさけており、均一な薄膜が出来なかった。しかし、p-ジオキサン、シクロヘキサンの系では、シリカの添加量が少ないために、シリカの存在は確認できるが、あまり変化はなかった。理由としては、シリカ未添加の PS 薄膜において、初めから均一な薄膜が出来ておらず、シリカを添加しても影響があまりなかった事が考えられる。

次に、回転数を遅い  $5.0 \times 10^2 \text{rpm}$  と速い  $3.0 \times 10^3 \text{rpm}$  をよる膜厚の変化を確認した。Fig.1-(a)と Fig.2-(a)から薄膜の表面状態はどの分散媒の系においてもあまり変化はなかった。しかし、回転数が上がる事によるシリカの相対的な存在量の減少は Fig.1-(a),(b)と Fig.2-(a),(b)から確認する事が出来た。この原因は、遠心力がよりかかるので薄膜作製中にシリカがより飛んでいってしまった事が考えられる。

次に分子量と PS に対するシリカの添加量は固定し、PS 濃度を 1wt%から 10wt%に変える事による膜厚と相対的なシリカの添加量の増加による変化を確認した。Fig.1-(a)と比べ Fig.3-(a)はシリカが膜全体を覆う様子が確認出来た。Fig.3-(b)は骨格構造のような形態をしており、穴の中にシリカが密に凝集した物



が存在している。これは、シリカのみの基板で見られた物と同じであると考えられる。トルエンと p-ジオキサンの違いは PS 薄膜の時の状況がここでも反映されていると考えられる。Fig.3-(c),(d),(f)ではシリカの添加量が少ないために凝集構造もあまり確認出来ず、シリカの種類による違いもわからなかった。これはサスペンション画像が透明である事からもわかる。

最後に分子量と PS 濃度は固定し、PS に対するシリカの添加量を 5wt%から 50wt%に増加する事による違いを確認した。まず Fig.4-(a)では Fig.3-(a)と同じようにシリカが膜全体を覆う様子が確認できたが遠心力により、端にいくにつれ、シリカの存在量が減る違いがあった。Fig.4-(b)で注目すべき点は端の部分の図でよくわかるが、これは Fig.3-(b)と同じものと考えられる。Fig.4-(c),(d),(e)の中での違いは、AEROSIL-130 の場合、シリカに PS が吸着している影響から凝集体が一番大きくなった。H15 の場合凝集体が少なくなり、この二つは遠心力の影響を受けるが、H18 になると凝集体は確認出来ず、シリカと PS 薄膜は別々に分散した状態がそのまま薄膜になっていると考えられる。これはサスペンション画像からも白濁の程度によって確認出来る。

次に分子量を  $7.5 \times 10^3$  から  $1.0 \times 10^5$  に変えた場合を報告する。

PS 濃度 1wt%、PS に対するシリカ添加量 5wt%、回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm で実験を行った場合、Fig.1-(a),(b),(c)と Fig.5-(a),(b),(c)を比較すると、両方とも相対的なシリカの量が少ないので、膜厚が変わってもあまり変化は見られなかった。

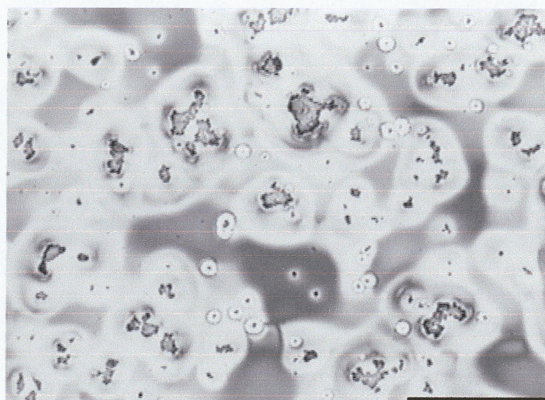
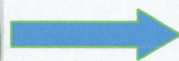
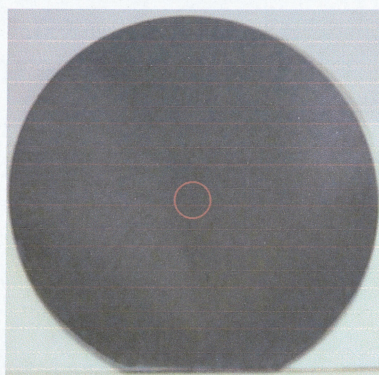
分子量  $1.0 \times 10^5$  の PS 濃度 10wt%のデータがない理由は溶液を作成する段階で高分子の  $C^*$ を超えてしまい、粘度が高く、作成が不可能であった。

PS 濃度 1wt%、PS に対するシリカ添加量 50wt%、回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm の場合、分子量の違いから比較すると、Fig.6-(a),(b)は Fig.4-(a),(b)とサスペンションの画

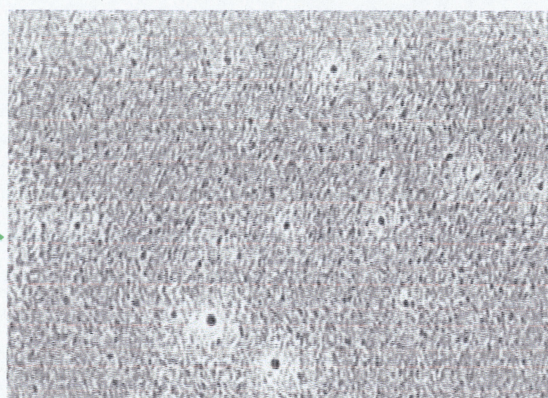
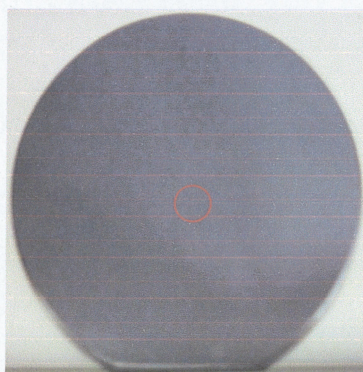
像を比較してもあまり、違いはなかった。Fig.6-(c),(d),(e)と Fig.4-(c),(d),(e)を比較すると、Fig.6-(c)は分子量が上がった事で、 $\theta$  温度も上昇し、Fig.4-(c)よりもサスペンションの状態が白濁し、より凝集している事が確認できる。この影響か、シリカの凝集状態も低分子量における凝集体とは違った形態をしている。しかし、Fig.6-(d),(e)はシリカが疎水化されているために Fig.4-(d),(e)とあまり変化はなかった。



(a) トルエン



(b) p-ジオキサン



(c) シクロヘキサン

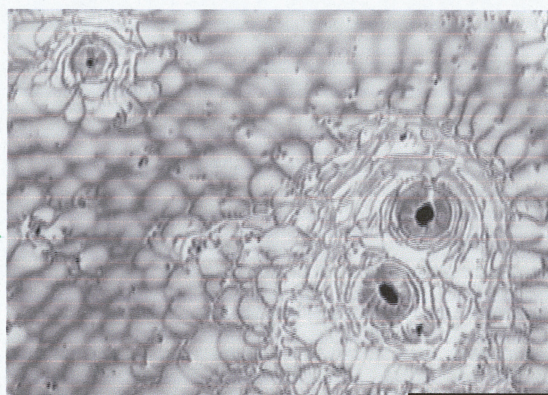
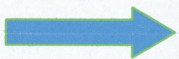
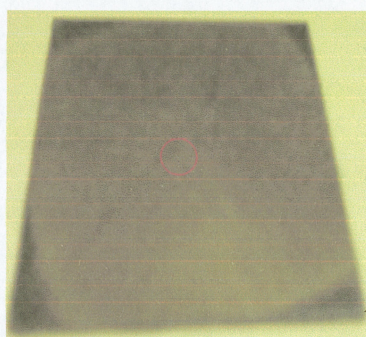


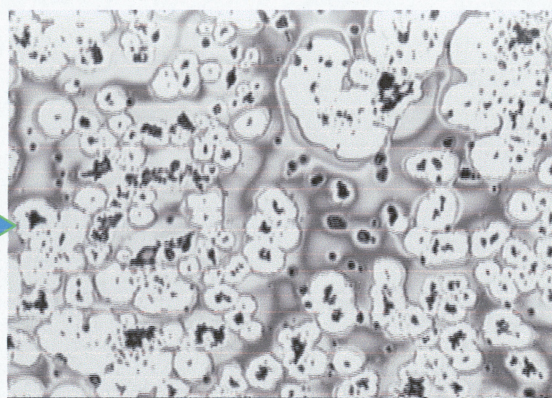
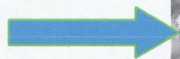
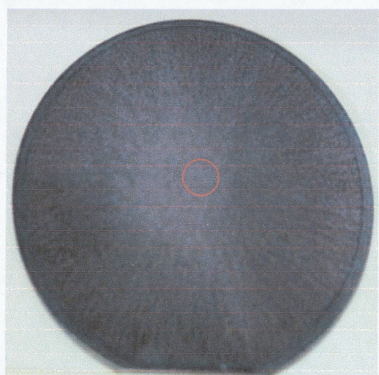
Fig.1-(a) Fig.1-(b) Fig.1-(c)

分子量  $7.5 \times 10^3$  PS 濃度 1wt% シリカ(H15)添加量 PS に対して 5wt%

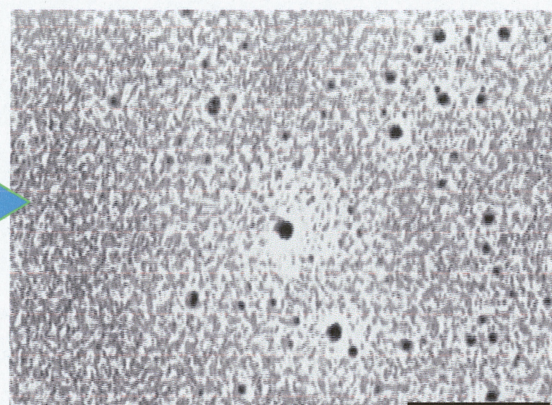
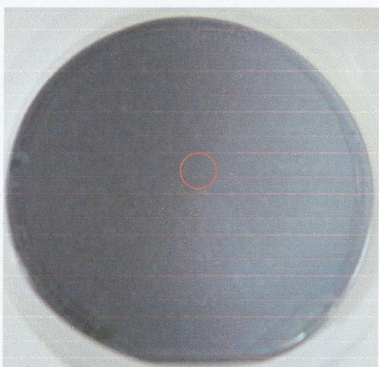
回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm



(a) トルエン



(b) p-ジオキサン



(c) シクロヘキサン

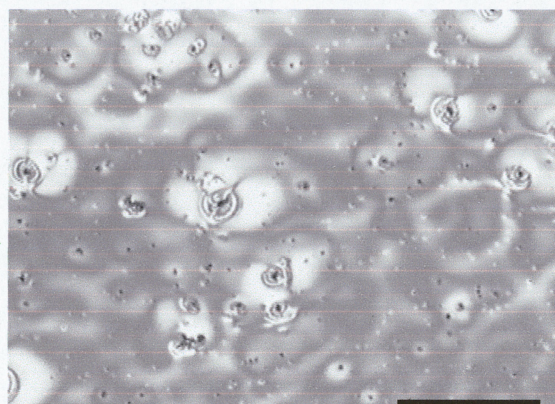
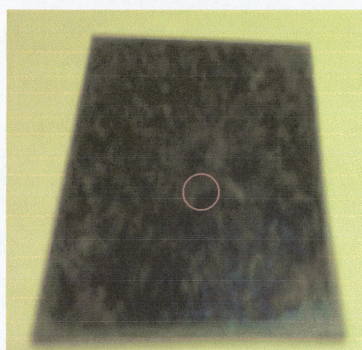


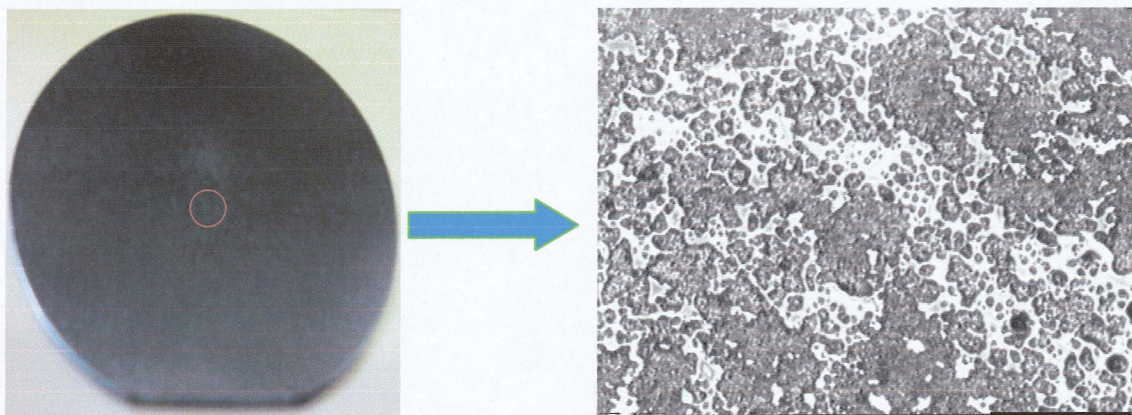
Fig.2-(a) Fig.2-(b) Fig.2-(c)

分子量  $7.5 \times 10^3$  PS 濃度 1wt% シリカ(H15)添加量 PS に対して 5wt%

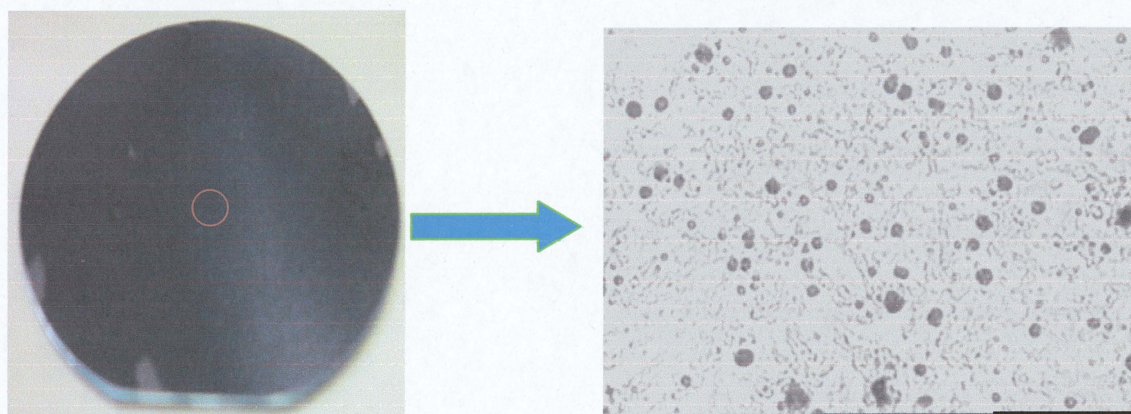
回転数  $5.0 \times 10^2$  rpm



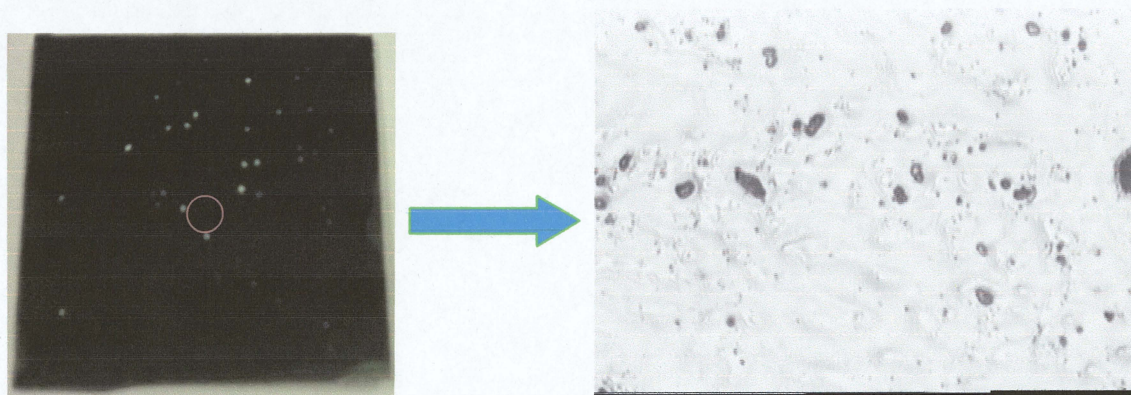
(a) トルエン



(b) p-ジオキサン

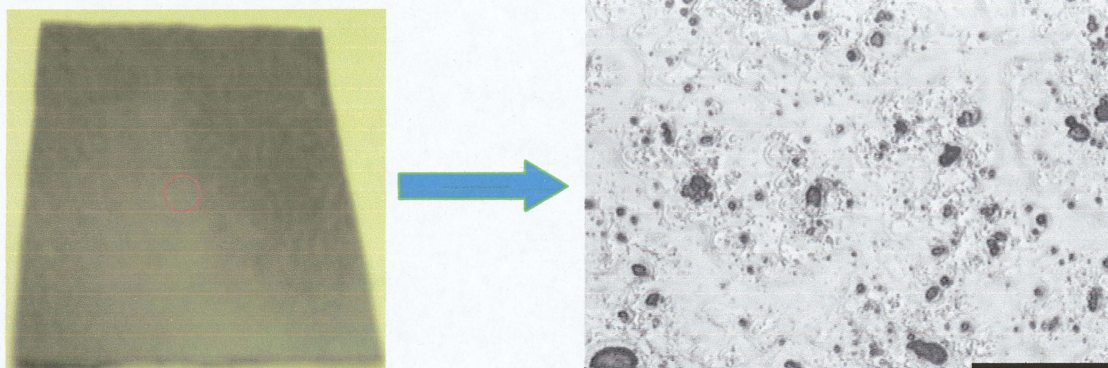


(c) シクロヘキサン(AEROSIL-130)





(d)シクロヘキサン(H15)



(e)シクロヘキサン(H18)

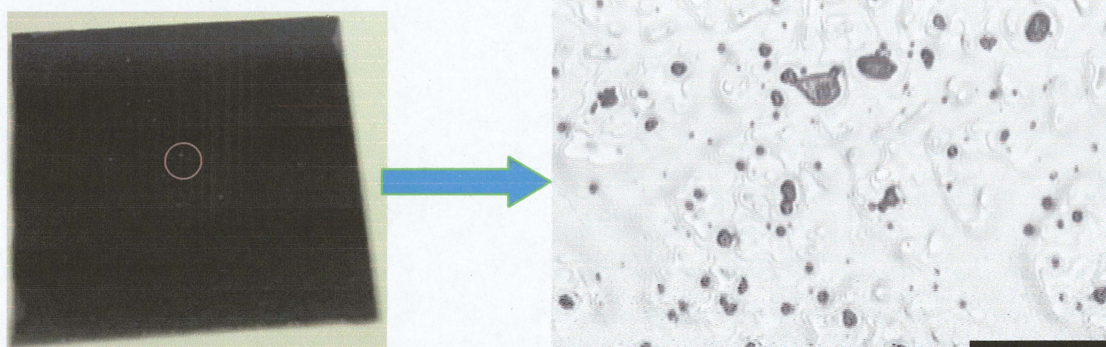


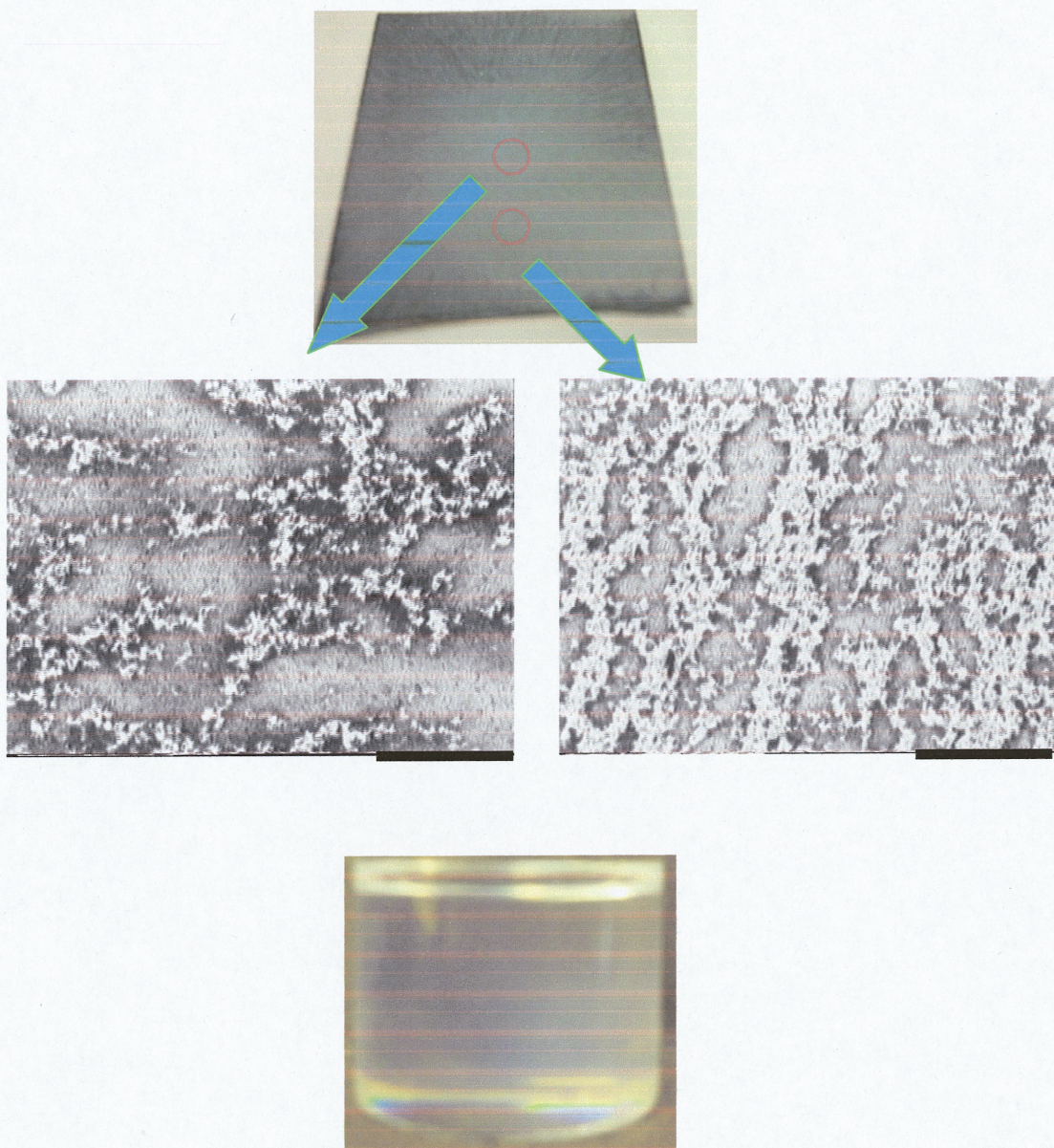
Fig.3-(a) Fig.3-(b) Fig.3-(c) Fig.3-(d) Fig.3-(e)

分子量  $7.5 \times 10^3$  PS 濃度 10wt% シリカ添加量 PS に対して 5wt%

回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm

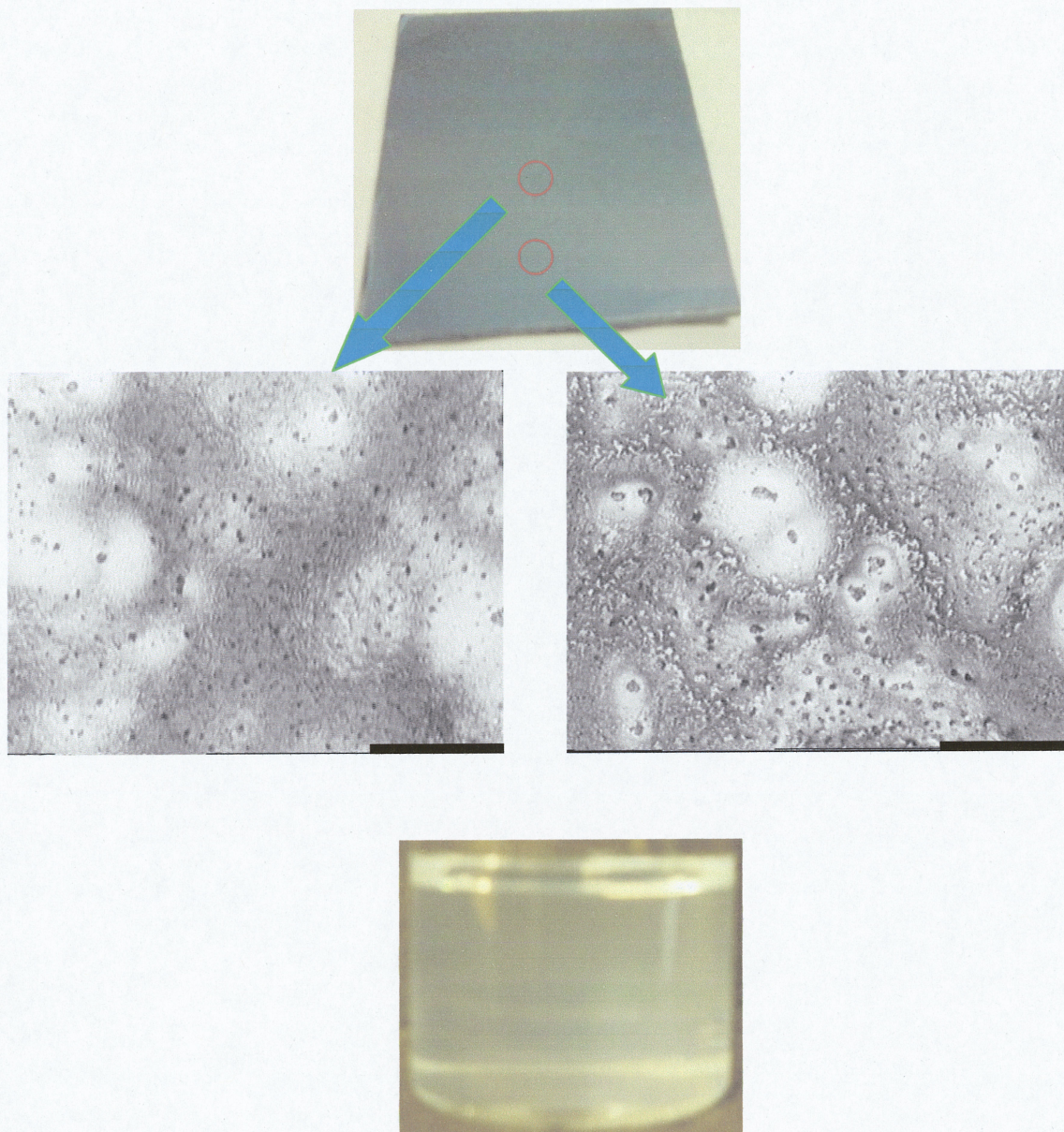


(a)トルエン



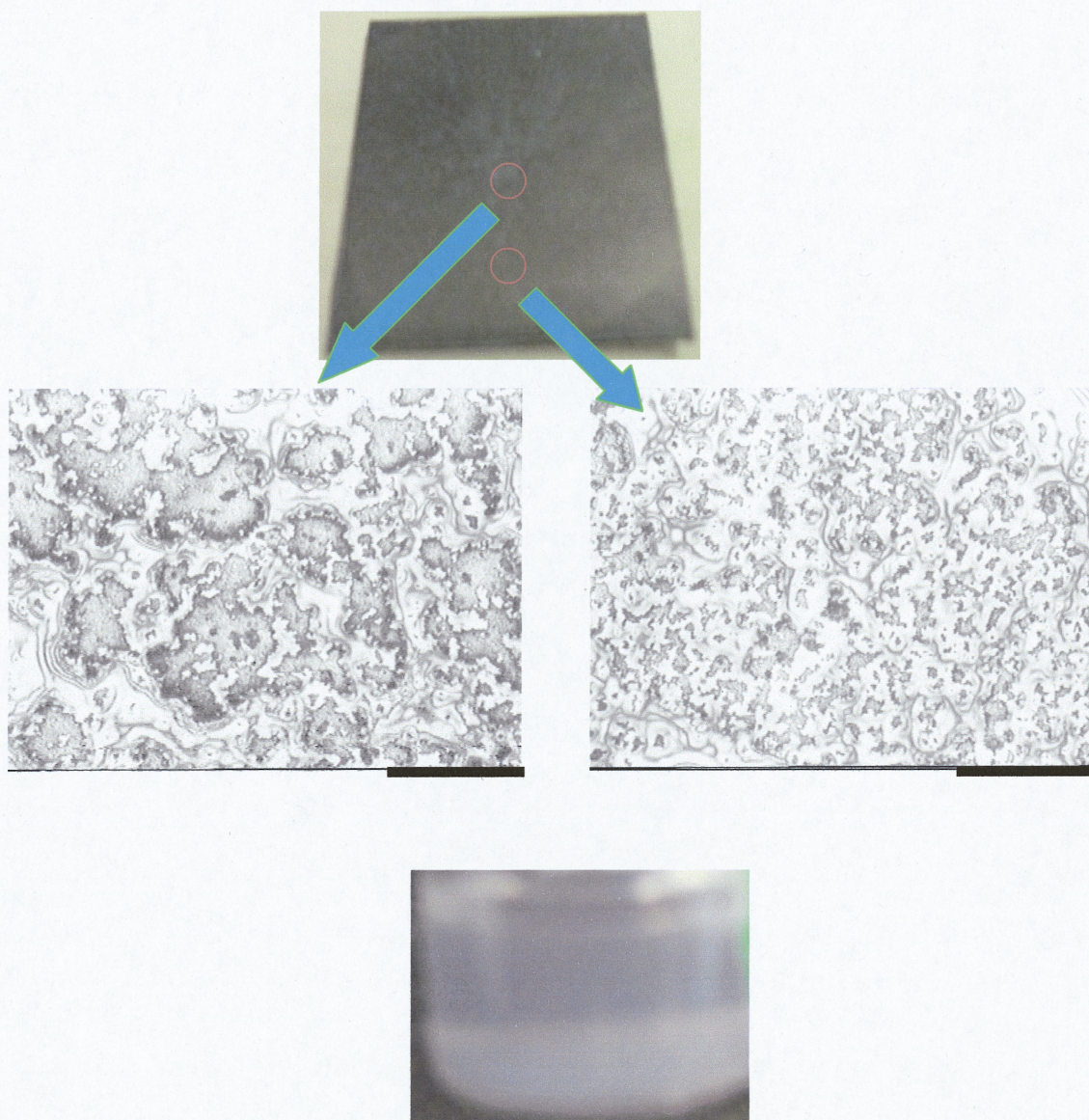


(b)p-ジオキサン



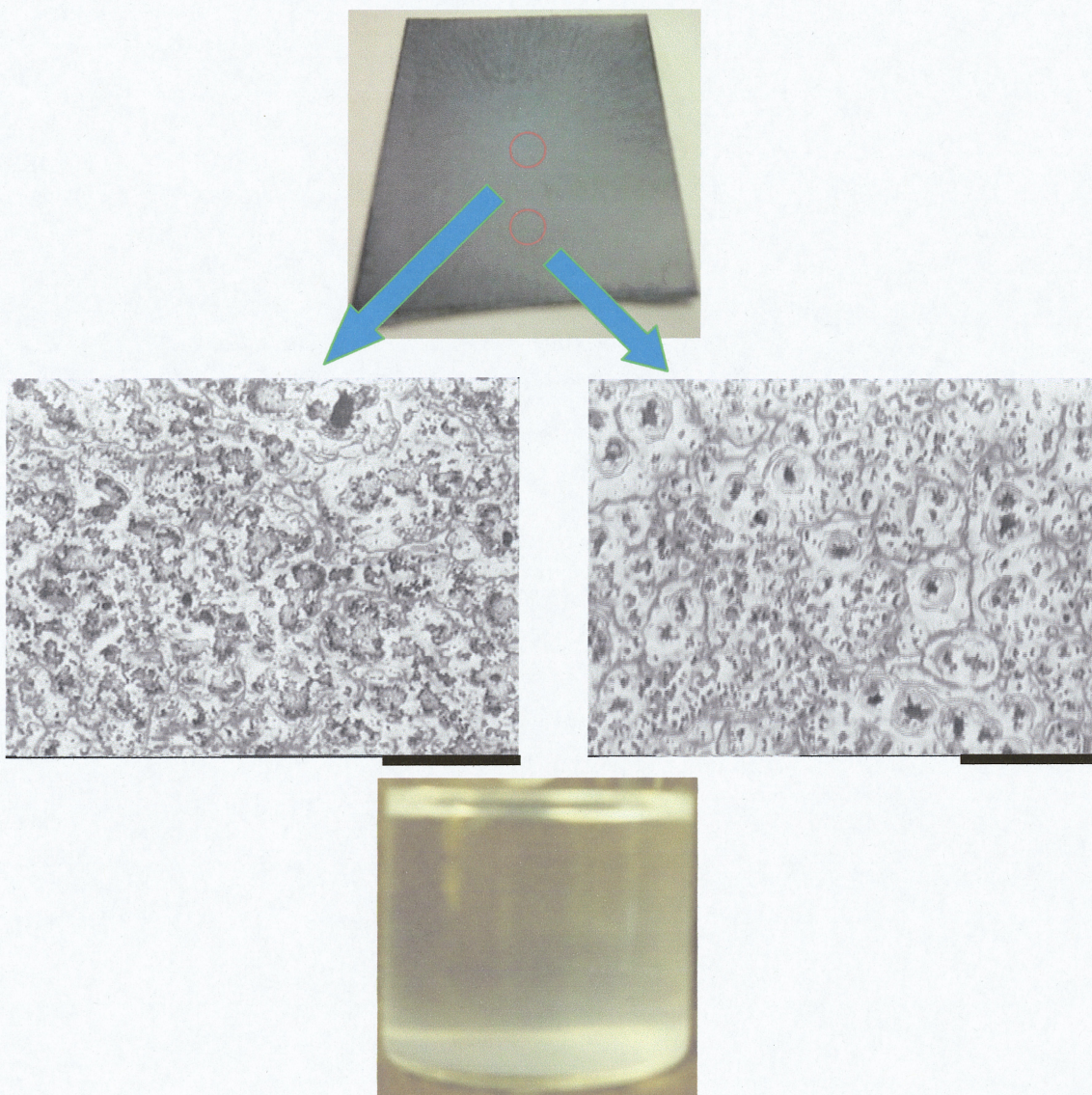


(c) シクロヘキサン(AEROSIL-130)





(d)シクロヘキサン(H15)





(e)シクロヘキサン(H18)

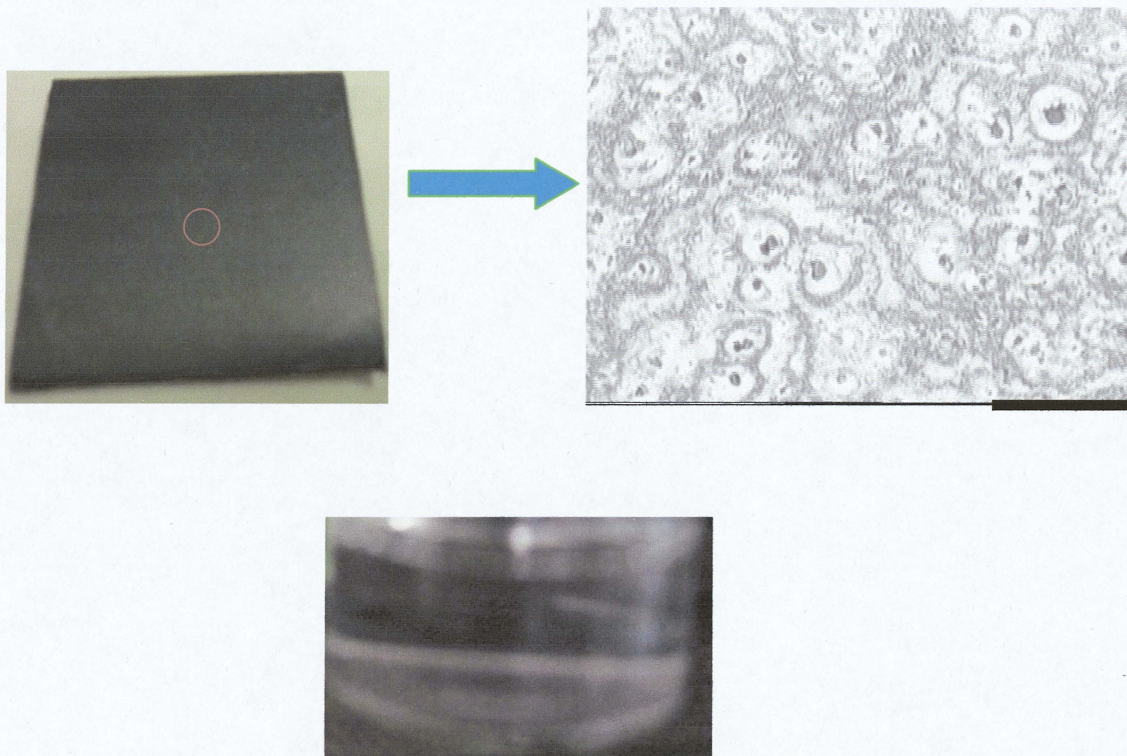


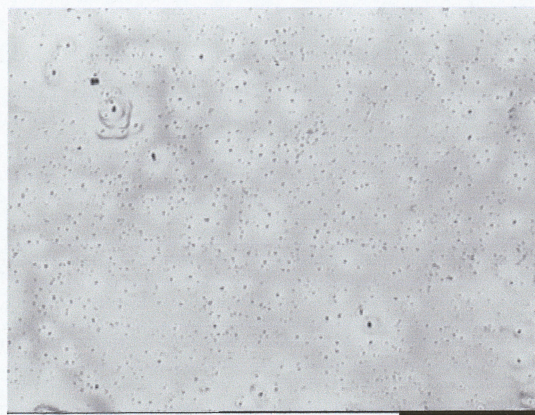
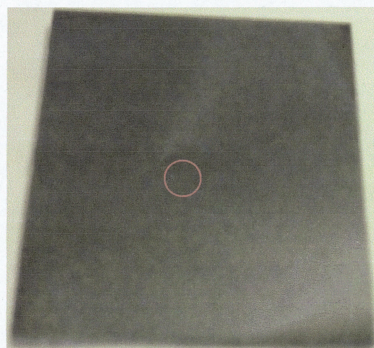
Fig.4-(a) Fig.4-(b) Fig.4-(c) Fig.4-(d) Fig.4-(e)

分子量  $7.5 \times 10^3$  PS 濃度 1wt% シリカ添加量 PS に対して 50wt%

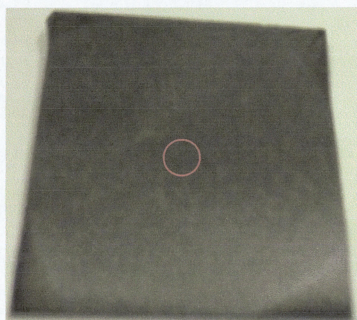
回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm



(a) トルエン

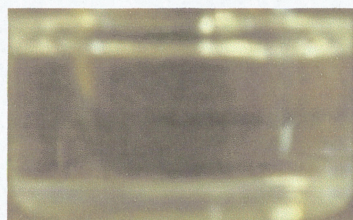
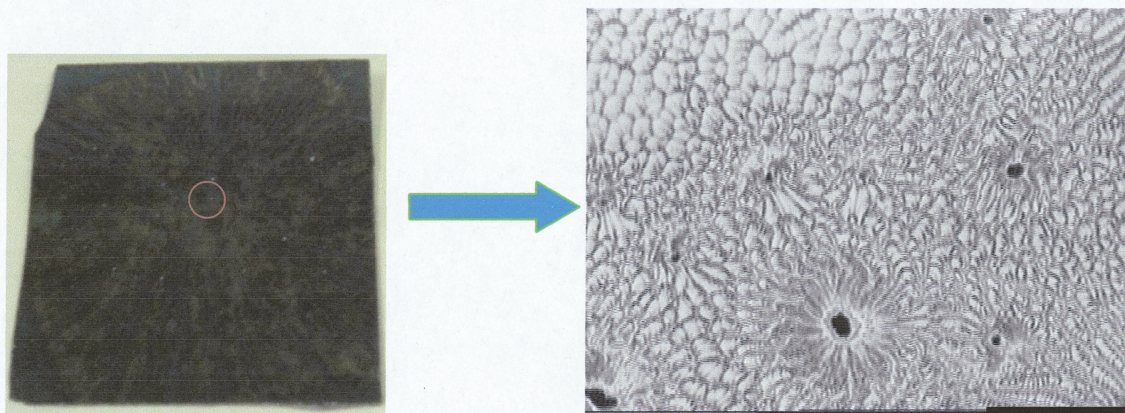


(b) p-ジオキサン

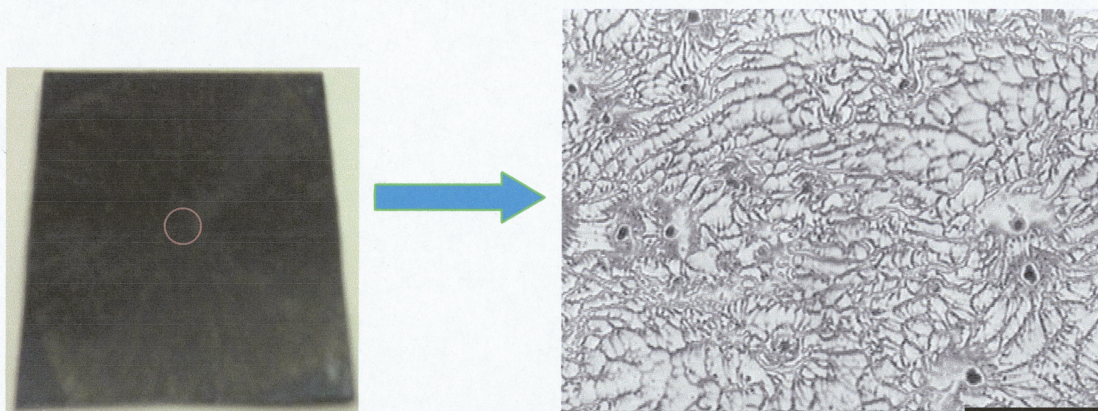




(c) シクロヘキサン(AEROSIL-130)



(d) シクロヘキサン(H15)





(e)シクロヘキサン(H18)

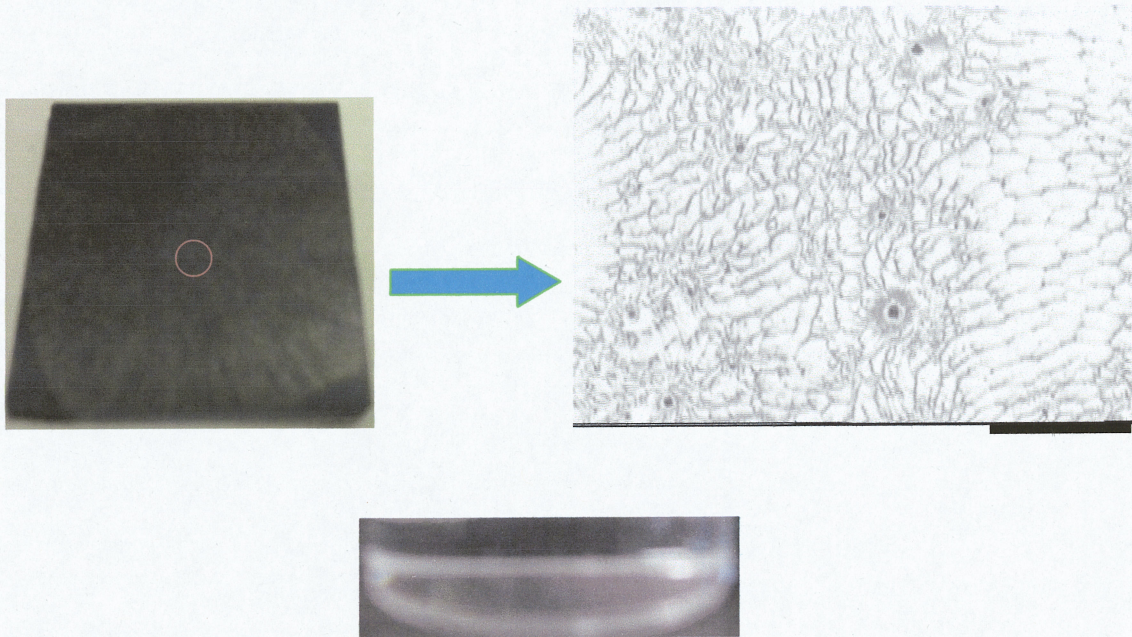


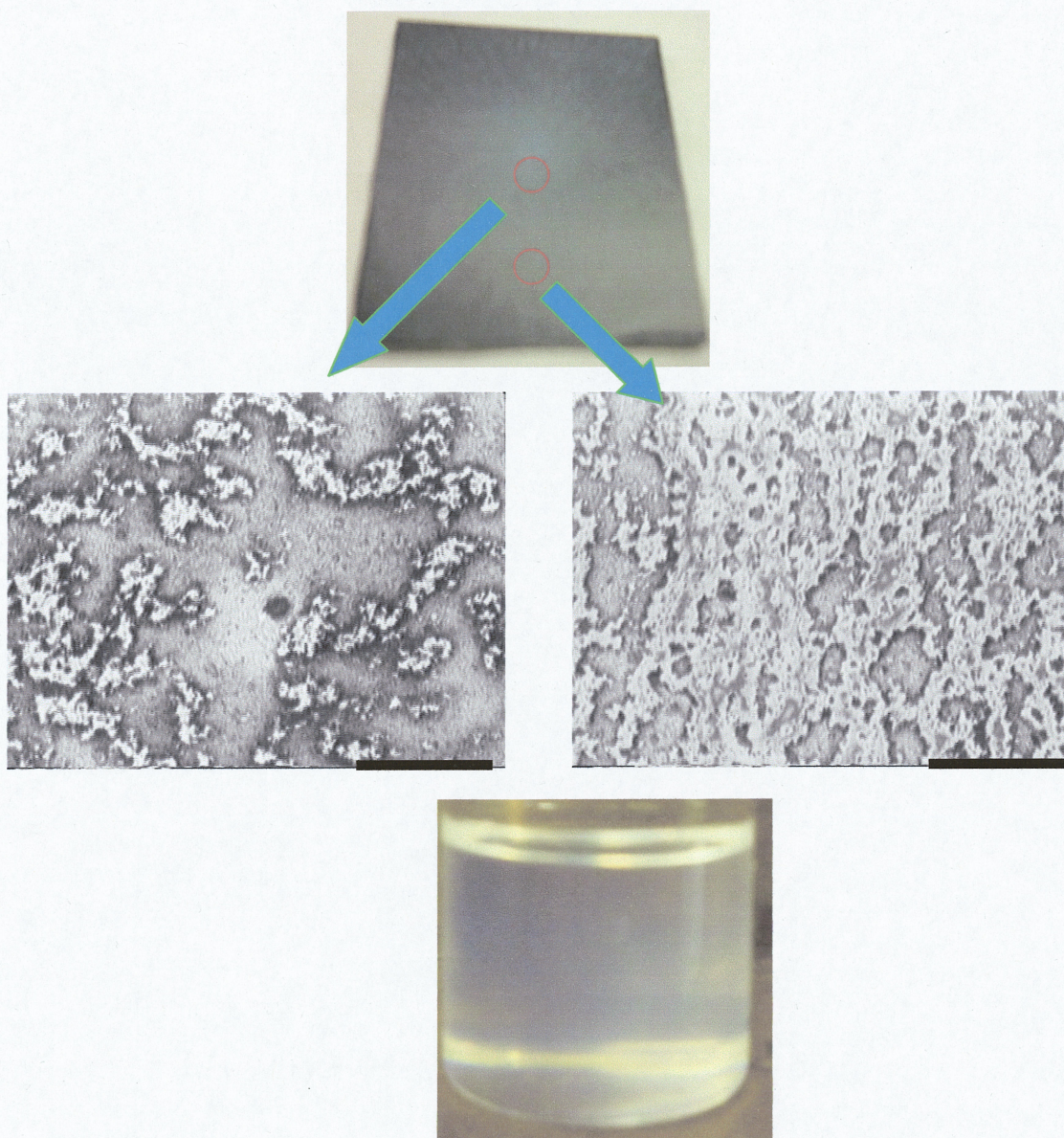
Fig.5-(a) Fig.5-(b) Fig.5-(c) Fig.5-(d) Fig.5-(e)

分子量  $1.0 \times 10^5$  PS 濃度 1wt% シリカ添加量 PS に対して 5wt%

回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm

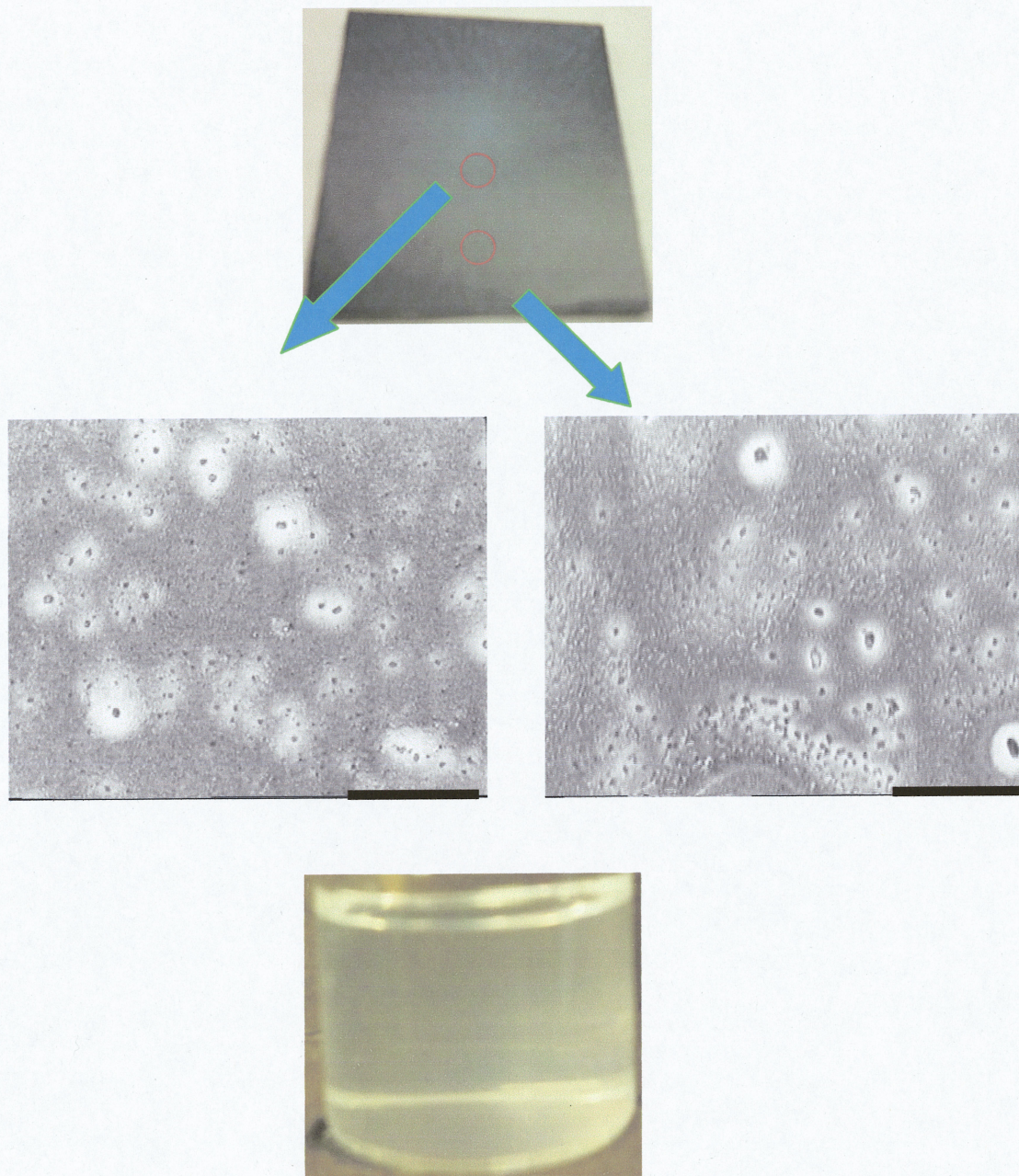


(a) トルエン



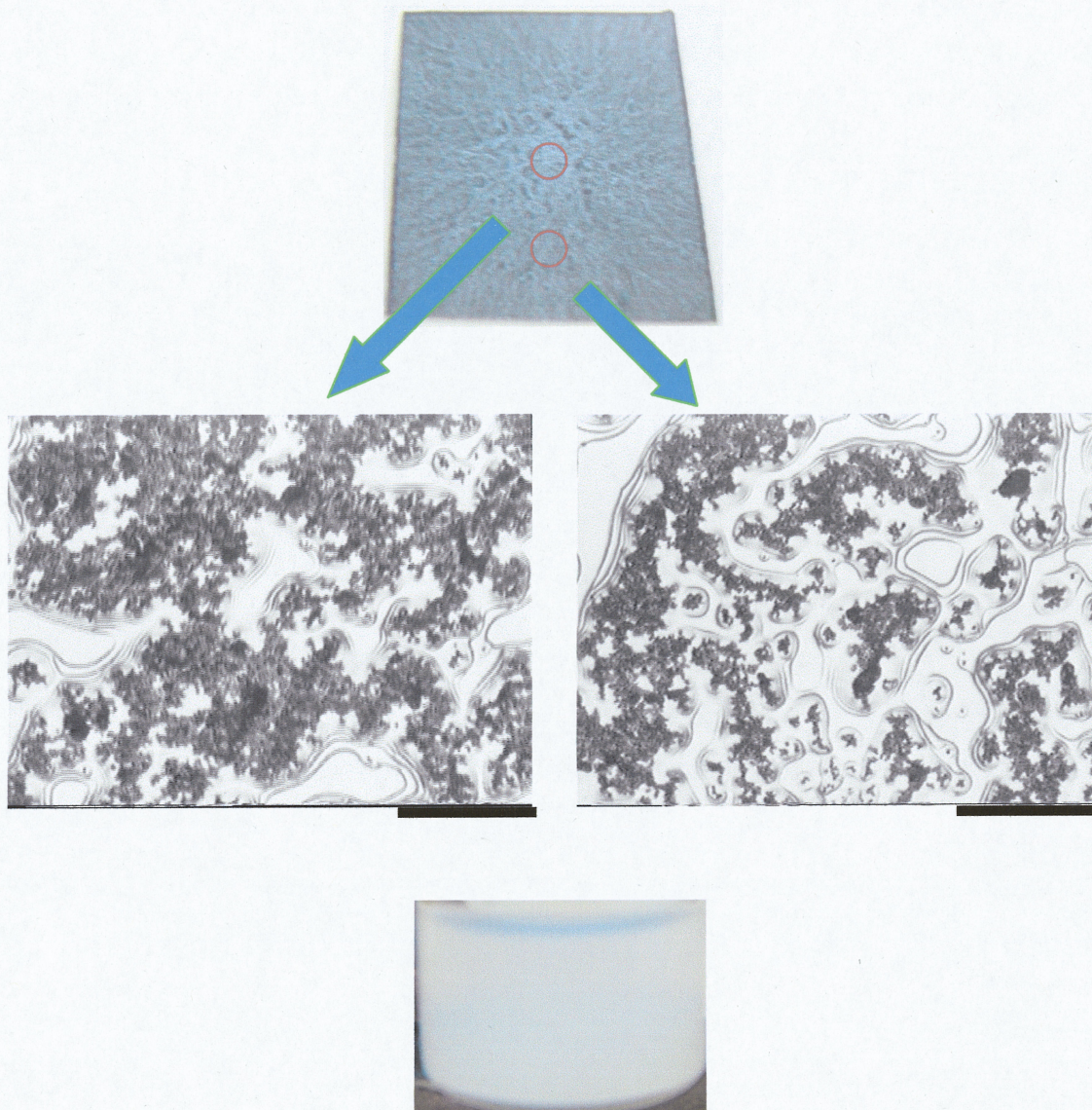


(b)p-ジオキサン



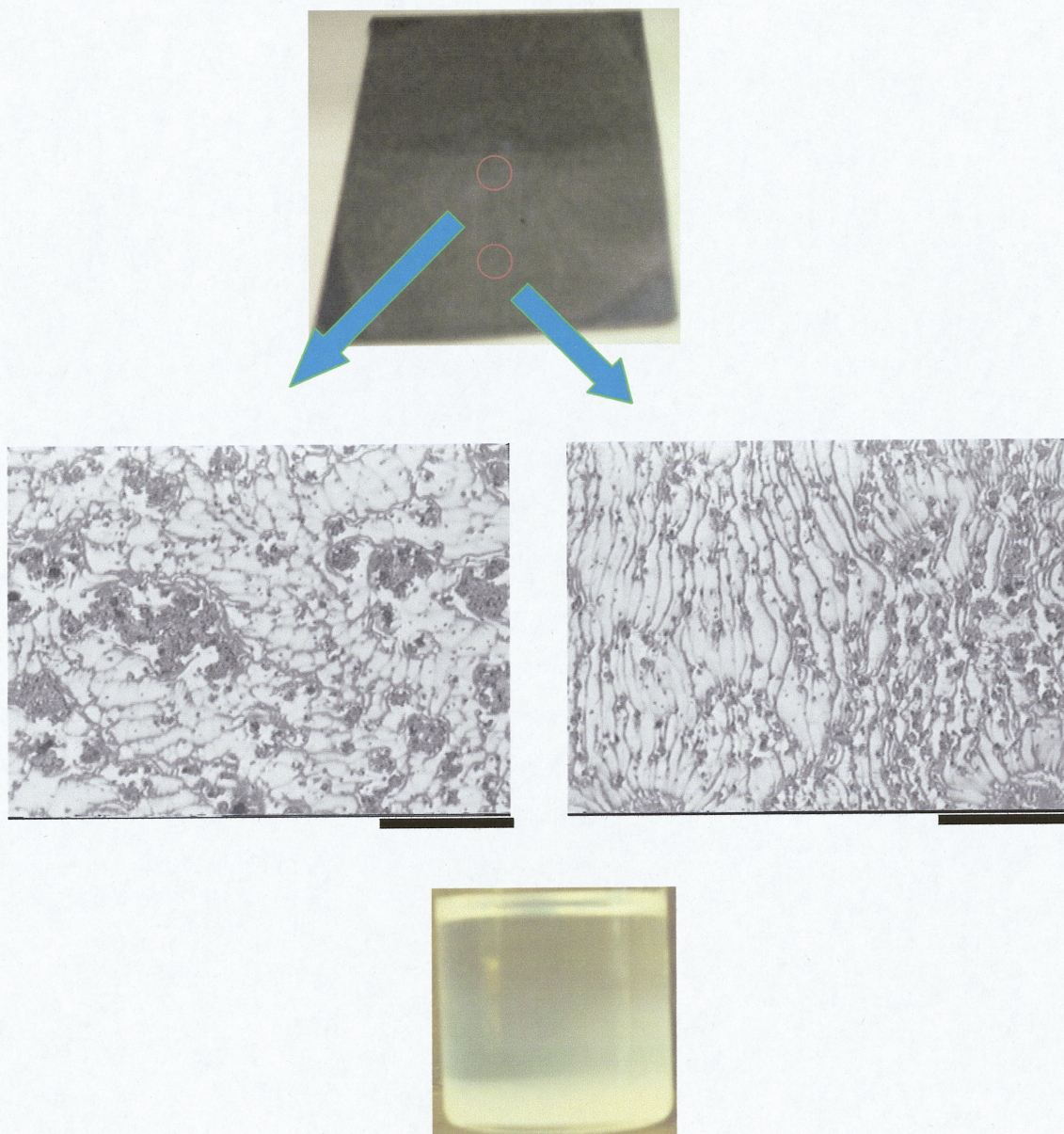


(c) シクロヘキサン(AEROSIL-130)





(d)シクロヘキサン(H15)





(e)シクロヘキサン(H18)

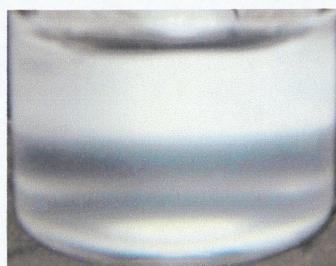
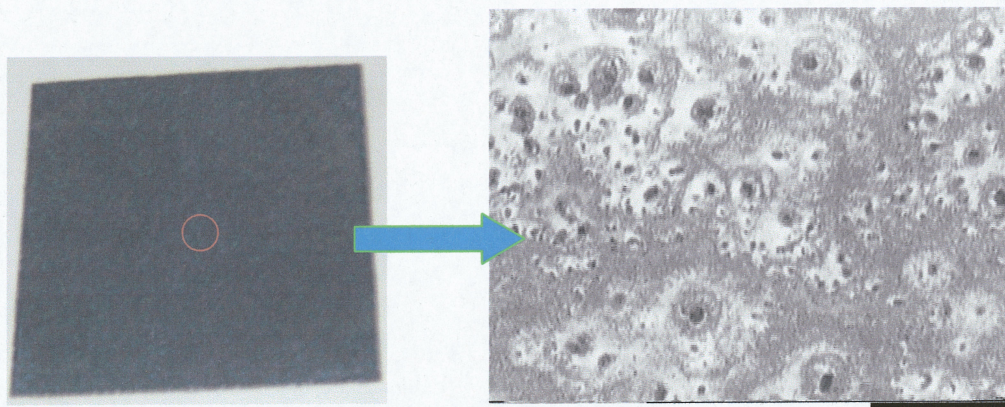


Fig.6-(a) Fig.6-(b) Fig.6-(c) Fig.6-(d) Fig.6-(e)

分子量  $1.0 \times 10^5$  PS 濃度 1wt% シリカ添加量 PS に対して 50wt%

回転数  $3.0 \times 10^3$  rpm



### 3-2 すれすれ入射小角 X 線散乱測定によるシリカの凝集状態の解析

今回の測定は、PS 薄膜にシリカを添加しているので PS もシリカと一緒に計測してしまう事が考えられるが、シリカと PS の電子密度が異なるので、原理的にはシリカだけを見ていると考えている。

まず、X 線の入射角度をそれぞれ  $0.05^\circ$ 、 $0.10^\circ$ 、 $0.15^\circ$  に固定し、基板上に滴下したシリカのみの基板と PS 薄膜に添加したシリカの量によるシリカの凝集状態の違いを Fig.3-1-1,2,3 において確かめた。

シリカのみの基板の散乱強度が一番低く、シリカの添加量が 1wt% から 5wt% に増えると散乱強度が高くなり、添加量による散乱強度の増加が確かめられた。角度を  $0.05^\circ$  から  $0.10^\circ$  に上げると全体的に散乱強度は増すが、 $0.15^\circ$  になると強度が減ってしまう。これは、X 線が試料を突き抜けてシリコン基板に達して反射してしまう事、すなわち全反射が起こっているからである。図の質量フラクタル次元を求める事が出来るフラクタル領域と表面フラクタル次元を求める事が出来るポロッド領域の境界に引いた垂線の左側から質量フラクタル次元の値を求めた。求めた値は以下に示してある。

次に、分子量の違いにおけるシリカの凝集状態の違いを確かめた。分散媒 p-ジオキサンにおいて、シリカの添加量を固定し、PS の分子量を変えた場合は Fig.3-1-4 となった。

結果としては、分子量が  $7.5 \times 10^3$  の時のほうが、 $1.0 \times 10^5$  の時よりも散乱強度が強く出たが、入射角による違いもあまりなく、質量フラクタル次元の値は 2.3-2.4 の間の値をとった。

また分散媒の違いにおけるシリカの凝集状態の違いを確かめるために、シリカの種類や添加量、また PS の分子量を固定して行った。

まず強度が p-ジオキサンとトルエン、シクロヘキサンがかなり異なる原因は



別の日に測定を行ったためである。トルエンやシクロヘキサンで作製した薄膜よりも p-ジオキサンで作製した薄膜の方が質量フラクタル次元の値が大きく、凝集している事がわかった。

最後に、添加するシリカの種類を変える事による凝集状態の変化を確認した。分散媒をトルエン、シクロヘキサンを使用し、シリカの添加量は固定したがトルエンでは H15、シクロヘキサンでは H18 と AEROSIL-130 をそれぞれ添加したシリカを変えた時の結果が Fig.3-1-6 となる。

Fig.3-1-4 の p-ジオキサンにおける  $PS = 1.0 \times 10^5$  を使用した場合と今回のトルエンとシクロヘキサン(AEROSIL-130)の場合は、トルエン、シクロヘキサン(AEROSIL-130)、p-ジオキサンの順に質量フラクタル次元が高くなり、薄膜の状態でもトルエンの場合が凝集体が大きく、まばらに広がっているが、シクロヘキサン(AEROSIL-130)では、その凝集体が段々小さくなり、p-ジオキサンの場合は小さくコンパクトになる事で一番凝集していた。この事から X 線の解析結果と一致する事が確認出来たが、シクロヘキサン(H18)の場合だけが、著しく異なる結果が出た。これは、シリカの疎水度を上げる際に使った表面処理剤がポリジメチルシロキサンを使用しており、X 線を照射した際に、シリカと共に計測してしまった事が考えられる。

作成した薄膜	質量フラクタル次元	
「p-ジオキサン(シリカ=H15)」 「 $Mn=7.5 \times 10^3$ 」	0.05°	0.10°
(シリカのみ)	2.4	2.4
PS10wt%+シリカ 1wt%	2.4	2.4
PS1wt%+シリカ 50wt%	2.3	2.3



「 $Mn=7.5 \times 10^3$  PS10wt%+シリカ 5wt%」

「トルエン(シリカ=H15)」	1.6	2.2
「p-ジオキサン(シリカ=H15)」	2.6	2.3
「シクロヘキサン(シリカ=H15)」	1.9	2.2

「 $Mn=1.0 \times 10^4$  PS1wt%+シリカ 50wt%」

「トルエン(シリカ=H15)」	1.9	1.8
「p-ジオキサン(シリカ=H15)」	2.4	2.4
「シクロヘキサン(シリカ=AEROSIL-130)」	2.1	2.0
「シクロヘキサン(シリカ=H18)」	2.3	1.7

全体として p-ジオキサンの時が一番高い質量フラクタル次元の値をとり、トルエンの場合が一番低い値をとる事がわかった。これは溶媒性の違いによるものが原因であり、薄膜表面上で凝集体が大きくまばらに存在していると低い値を取り、小さくコンパクトであると高い値を取る事が考えられる。

これら薄膜試料の質量フラクタル次元の値は、溶媒種などの条件は異なるが PS のデカリン溶液中のフュームドシリカに対して SANS 測定より見積もられた質量フラクタル次元~2.0 に近い値を示した。<sup>2)</sup>



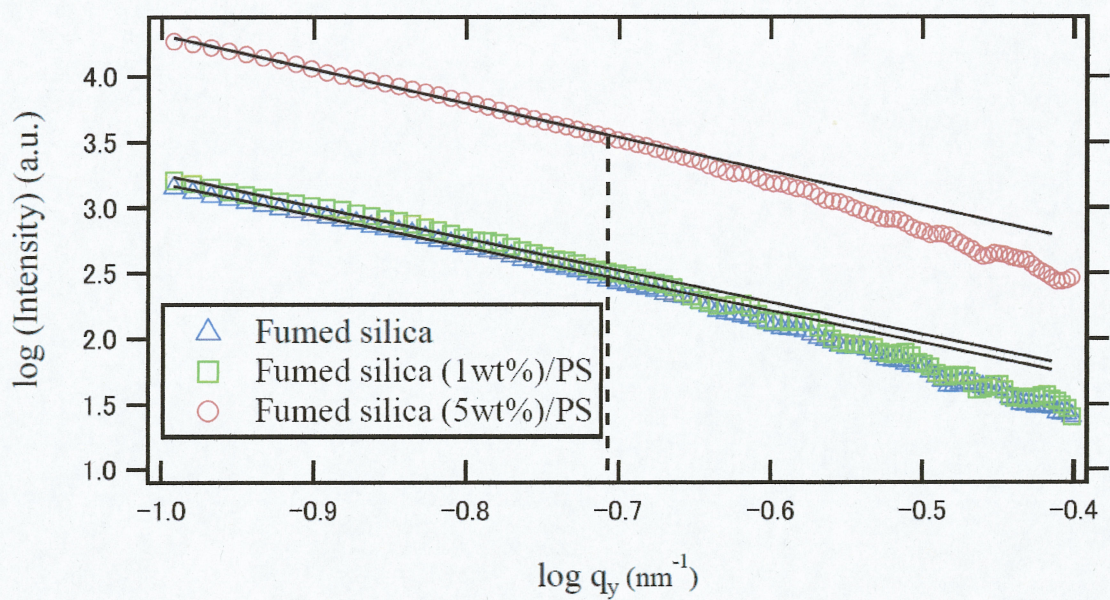


Fig.3-1-1

角度  $0.05^\circ$  分散媒 : p-ジオキサン

PS10wt%に対してシリカ 5wt%(H15)添加したシリカのみの基板

PS10wt%に対してシリカ 1wt%(H15)と 5wt%(H15)をそれぞれ添加した薄膜(熱処理済)



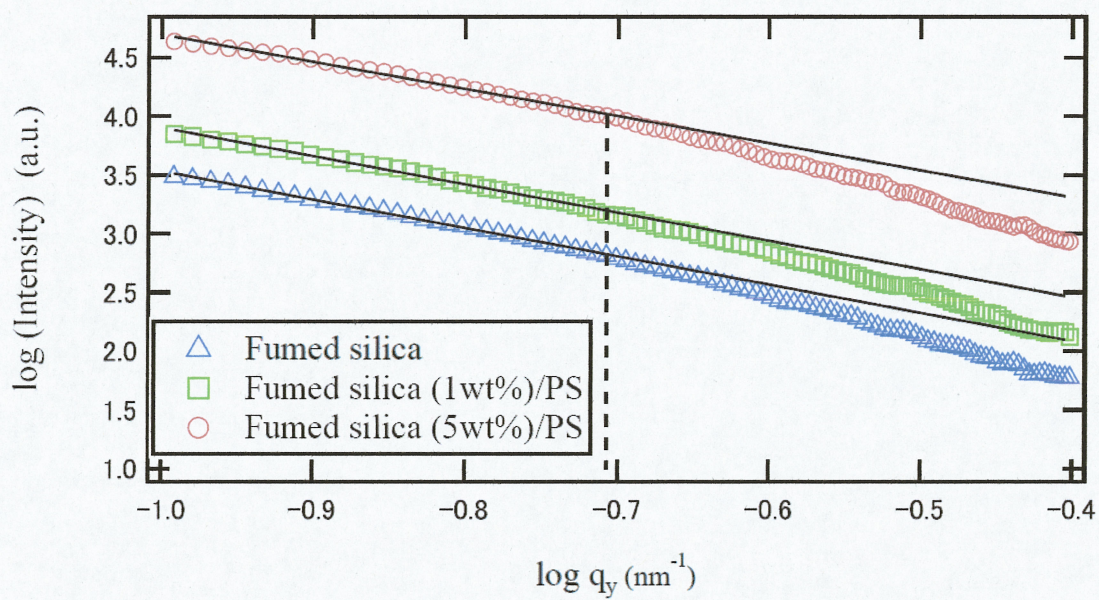


Fig.3-1-2

角度  $0.10^\circ$  分散媒：p-ジオキサン

PS10wt%に対してシリカ 5wt%(H15)添加したシリカのみの基板

PS10wt%に対してシリカ 1wt%(H15)と 5wt%(H15)をそれぞれ添加した薄膜(熱処理済)



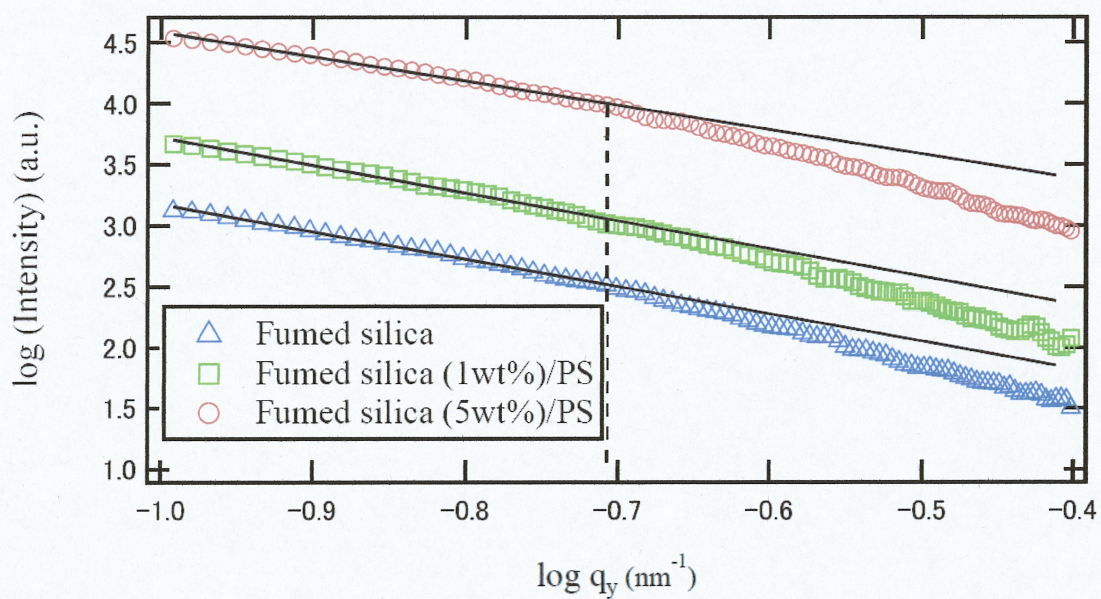


Fig.3-1-3

角度 0.15° 分散媒 : p-ジオキサン

PS10wt%に対してシリカ 5wt%(H15)添加したシリカのみの基板

PS10wt%に対してシリカ 1wt%(H15)と 5wt%(H15)をそれぞれ添加した薄膜(熱処理済)



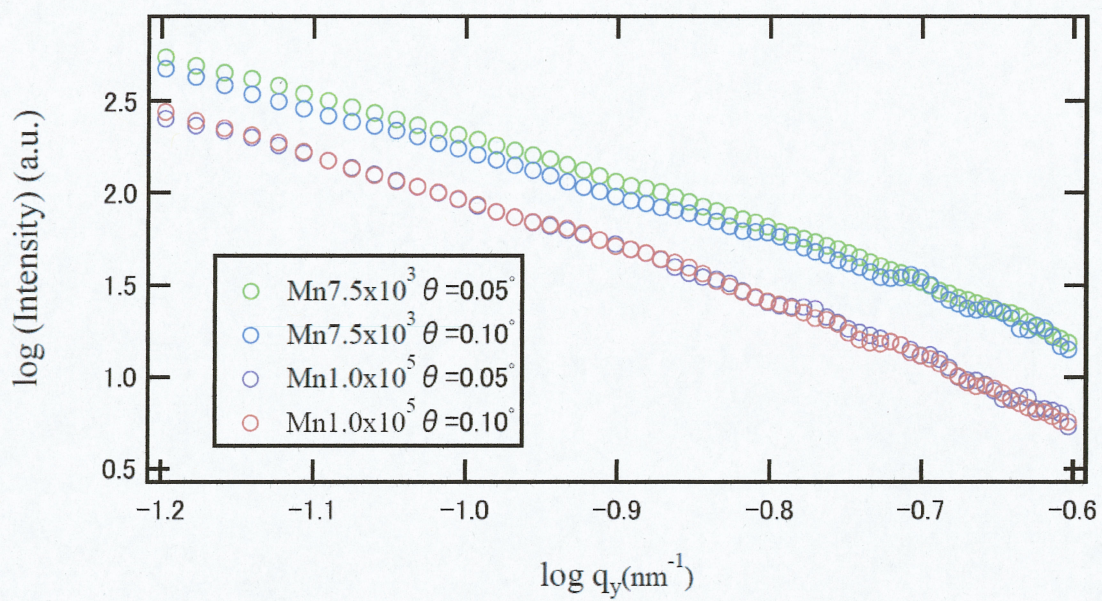


Fig.3-1-4

分子量  $7.5 \times 10^3$  と  $1.0 \times 10^5$  分散媒：p-ジオキサン

PS1wt%に対してシリカ 50wt%(H15)添加 角度  $0.05^\circ$  と  $0.10^\circ$



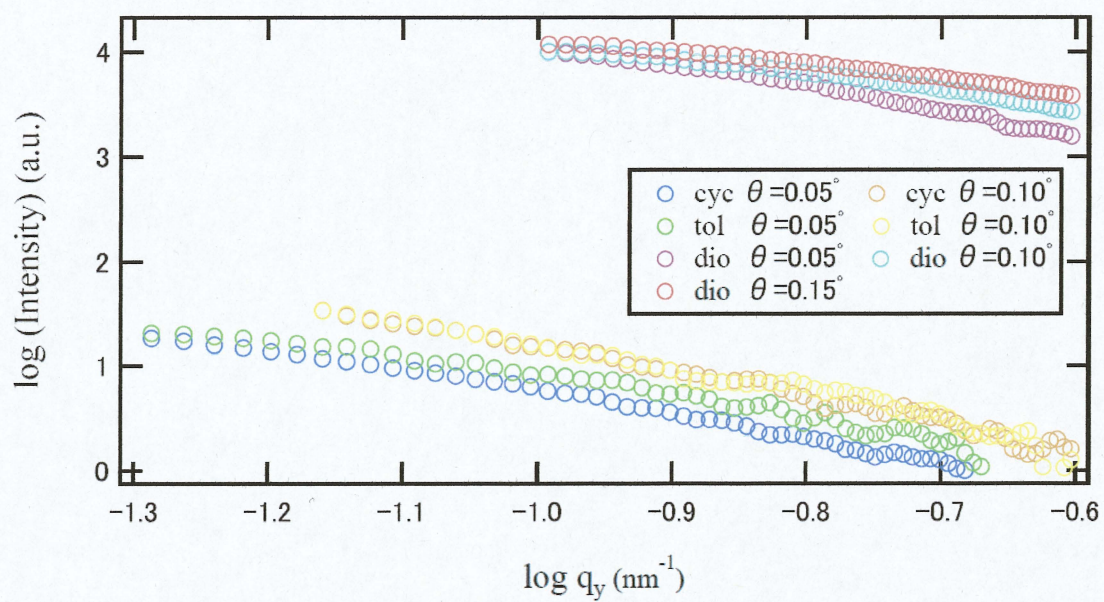


Fig.3-1-5

分子量  $7.5 \times 10^3$  分散媒：p-ジオキサン、トルエン、シクロヘキサン

PS10wt%に対してシリカ 5wt%(H15)添加 角度  $0.05^\circ$ 、 $0.10^\circ$ 、 $0.15^\circ$



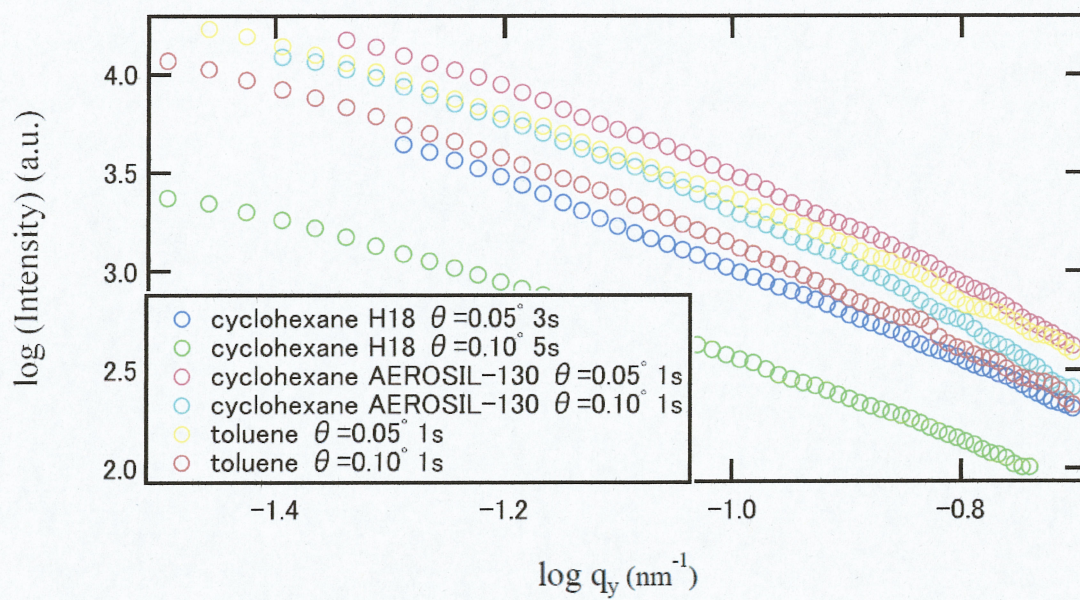


Fig.3-1-6

分子量  $1.0 \times 10^5$

分散媒：トルエン(シリカ=H15)、シクロヘキサン(シリカ=H18、AEROSIL-130)

PS1wt%に対してシリカ 50wt%添加 角度  $0.05^\circ$  と  $0.10^\circ$



## 第四章 結論

薄膜を作成した時に出来た凝集構造の中で、トルエンと p-ジオキサンの場合  
フュームドシリカを添加した場合、PS 薄膜の状態がそのまま薄膜に反映されて  
いる。シクロヘキサンの場合は親水性のフュームドシリカに PS が吸着する作用  
が影響し、親水性が高い程大きな凝集形態をとり、疎水性が高い程混ざり合う  
ことなく分散状態がそのまま薄膜に現れた。これは、サスペンションを観察し  
たものからも確認できた。膜厚などはそれ程影響なく、フュームドシリカの添  
加量が少ないと凝集構造も出来ない事もわかった。

すれすれ入射小角 X 線散乱測定からはフュームドシリカを多く添加すると散  
乱強度は強く出た。しかし、分子量による違いはあまり確認できなかった。ま  
た分散媒によってシリカの凝集の度合いが異なり、p-ジオキサンの場合が一番凝  
集しており、シクロヘキサン、トルエンの順で凝集が弱くなっていく事がわか  
った。フュームドシリカの種類による違いは H18 のみが AEROSIL-130、H15 と  
異なる結果が出た。この原因は表面処理剤の影響によるものだと考えられる。



## 展望

今回の実験において使用した分散媒の中でシリカに対してPSが吸着すると考えられるものは $\theta$  溶媒であるシクロヘキサンのみであり、シクロヘキサンのみの薄膜では揮発性が非常にあるために、均一な薄膜が出来なかった問題や実験が35℃条件下という問題もあった。この問題を解決するためには、シクロヘキサンとよく似た $\theta$  溶媒である trans-デカリンという分散媒を使用できる事が考えられる。この分散媒はシクロヘキサンよりも揮発性が低く、 $\theta$  温度が21℃と実験も行いやすい温度のため、シリカに対してPSが吸着した薄膜におけるシリカの凝集状態の新たな見解が生まれるかもしれない。

またフラクタル構造を有するフュームドシリカの代わりに粒径が単分散なコロイダルシリカを用いた場合について比較検討を行う必要がある。



## 参考文献

- 1) Masami Kawaguchi,\* Masateru Chikazawa, and Akira Takahashi *Macromolecules* 1989, 22, 2195-2199
- 2) M. Kawaguchi, A. Mizutani, Y. Matsushita, T. Kato, *Langmuir* 1996, 12, 6179-6183.
- 3) 高分子の界面・コロイド科学、川口正美著、コロナ社、1999 年 9 年
- 4) J.H.Xavier,S.Sharma,Y.S.Seo,R.Isseroff,T.Koga,H.White,A.Ulman  
K.Shin,S.K.Satija,J.Sokolov,and M.H.Rafailovich *Macromolecules*  
2006, 39, 2972-2980
- 5) 日本中性子科学会誌「波紋」 Vol.18, No.4, 2008 中性子反射率法の原理
- 6) (社) 応用物理学会 埋もれた界面の X 線・中性子解析グループ  
X 線反射率入門
- 7) 高山 康晴 平成 11 年度 卒業論文
- 8) 島津 崇 平成 21 年度 卒業論文
- 9) ORGANIC SOLVENTS JOHN A. RIDDICK WILEY-INTERSCIENCE  
Copyright © 1970 by John Wiley & Sons, Inc.
- 10) POLYMER HANDBOOK J.BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, and E. A.  
GRULKE A. ABE D.R.BLOCH JOHN WILEY & SONS, INC.



## 謝辞

本研究を行うにあたり、さまざまな質問に関して適切なご指導を賜り、学会発表の際などにいろいろな知識を教えていただいた川口正美教授に深謝します。自分の勉強不足の部分を沢山補って頂き、貴重な実験施設なども使わせて頂き、終始多大な御指導をいただきました鳥飼直也准教授、いろいろな不明点、困難な問題を迅速に解決していただいた野村伸治助教、日頃の生活において必要事項の連絡及び物品の準備をしていただきました技術専門職員山本みどりさんに、厚く御礼申し上げます。

日常生活から研究に至るまで、助言や楽しい日々を送ることができたキャラの濃い先輩方、同輩方、後輩方の皆様に御礼申し上げます。この2年間本当に大学院に進んでよかったと思えるいい経験を沢山させて頂き、とても充実していました。特にはりさん、デウエル、なりさーん、お世話になりました。

本研究で使用したフュームドシリカは旭化成ワッカーシリコーン株式会社のご厚意により提供して頂きました。

株式会社クラレの浅田光則さん、石井孝浩さんにはすれすれ入射小角X線散乱測定をさせて頂く際に、懇切丁寧にご指導とご協力をいただきました。心より感謝します。

ここで、もう一度皆様に御礼申し上げ、この修士論文を終わりたいと思います。