

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成26年度

博士論文

含フッ素ブロックコポリマーの  
二酸化炭素膨潤による構造転移および  
ナノ多孔化

(Structural transition and nanoporous fabrication of  
semi-fluorinated block copolymers using carbon dioxide)

2014年12月10日提出

指導教員 横山 英明 准教授  
伊藤 耕三 教授

47-127008 新海 智照

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	ブロックコポリマーのミクロ相分離構造	1
1.2	ミクロ相分離構造の構造転移	2
1.3	CO <sub>2</sub> を利用した構造転移	4
1.4	ブロックコポリマーを利用したナノ多孔体の作製	4
1.5	二酸化炭素を利用したナノ多孔化処理	5
1.6	目的	8
第 2 章	膨潤による秩序 - 秩序相転移	9
2.1	背景	9
2.2	実験	9
2.2.1	試料	9
2.2.2	小角 X 線散乱測定	10
	測定原理	10
	実験方法	17
2.2.3	膨潤度測定	18
2.2.4	ナノ多孔化試料の構造測定	18
2.3	結果・考察	19
2.3.1	膨潤構造のその場観察およびナノ多孔体の形成	19
	PS-PFMA 単体の構造転移	19
	ブレンドサンプルの構造転移	21
	構造転移についての小括	25
2.3.2	膨潤度測定による構造転移挙動の評価	26
	膨潤度測定結果	26
	高圧における構造転移についての考察	28
2.4	小括	30
第 3 章	膨潤構造とナノ多孔化構造との比較	31
3.1	背景	31
3.2	実験	31
3.2.1	試料	31
3.2.2	膨潤度測定	32
3.2.3	薄膜試料の CO <sub>2</sub> 処理	32
3.2.4	斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定	32

## 目次

3.3	結果	34
3.3.1	ナノ多孔体の構造測定結果	34
	PS-PFMA 単体のサンプル	34
	homoPS とのブレンドサンプル (ブレンド比 87:13)	36
	homoPS とのブレンドサンプル (ブレンド比 77:23)	37
3.3.2	膨潤状態とナノ多孔体の体積の比較	39
3.4	小括	44
第 4 章	二酸化炭素膨潤による秩序 - 無秩序相転移	45
4.1	背景	45
4.2	実験	46
4.2.1	サンプル	46
4.2.2	小角 X 線散乱による膨潤構造のその場観察	46
4.2.3	膨潤度測定	46
4.3	結果	47
4.3.1	構造測定結果	47
4.3.2	膨潤度測定による構造転移挙動の評価	49
4.3.3	選択膨潤と ODT との関係性についての考察	52
4.4	小括	56
第 5 章	総括	57
付録 A	反射率膜厚計を用いた膨潤度測定	58
A.1	背景	58
A.2	実験	59
A.2.1	サンプル	59
A.2.2	反射率測定	60
A.2.3	反射率からの膜厚および膨潤度計算	61
A.3	結果および考察	62
A.3.1	窓が測定に与える影響についての評価	62
A.3.2	PMMA の膨潤度測定	64
A.3.3	PS の膨潤度測定	65
A.3.4	PBMA の膨潤度測定	66
A.3.5	PDMS の膨潤度測定	68
A.3.6	小括	69
謝辞		70
論文目録		71
参考文献		72

# 第1章 序論

## 1.1 ブロックコポリマーのミクロ相分離構造

ポリマーとは構成単位（モノマー）が連結し1つの巨大な分子を形成したものであり、分子の大きさについて明確な定義はないが分子量がおおよそ  $10^4$  g/mol 以上であるものを指すことが多い。このように大きな分子量を持つことにより見られる特徴の1つに、異種ポリマー間の相溶性の低下が挙げられる [1]。物質同士を混合させた場合、相溶によるエントロピーの利得および異種セグメントの接触によるエンタルピー増加が競合することとなる。ポリマーの場合には分子量が大きいためこのエントロピー利得が小さく、モノマー同士であれば相溶する場合であっても相分離する傾向が強まることが知られている。

ポリマーのうち、含まれるモノマーが1種類のものをホモポリマー、2種類以上存在するものをコポリマー（共重合体）と呼ぶ。特に異種のモノマー同士が分離し、ホモポリマー同士が連結された状態となっているものはブロックコポリマー（BCP）と呼ばれる。この場合も高分子の性質上異種のブロック同士は相分離しようとするが、その際の挙動はホモポリマー間の相分離の場合と大きく異なる。ホモポリマーの場合には相分離した際のドメインの大きさはしばしば  $\mu\text{m}$  オーダーとなる一方、異種ドメイン間が共有結合により連結された BCP の場合にはマクロスケールでの相分離が許されず、分子の大きさ程度（10 nm オーダー）の凝集構造を形成する。さらにこれら凝集構造同士が空間を埋め尽くすようにパッキングされる結果、数 10 nm 程度の明確な周期性を持つメソ構造が形成されることとなる [2, 3]。このような構造はミクロ相分離構造（図 1.1）と呼ばれ、界面活性剤の水中におけるミセル・ベシクル構造形成や、タンパク質のフォールディングによる高次構造形成などと同様に、ソフトマターの自己組織化現象の1つに分類される。

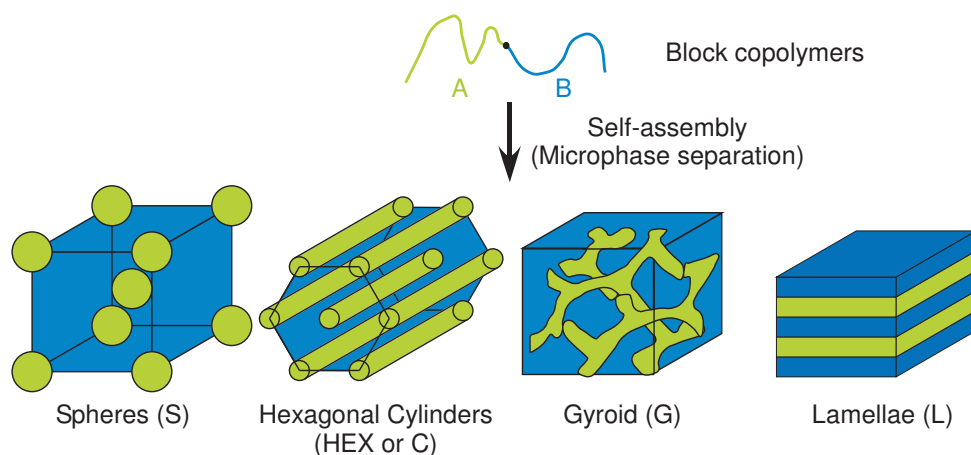


図 1.1 ブロックコポリマーが形成するミクロ相分離構造の例。組成の対称性が高くなるにつれスフィア、シリンダー、ジャイロイド、ラメラ構造が形成される傾向を持つ。

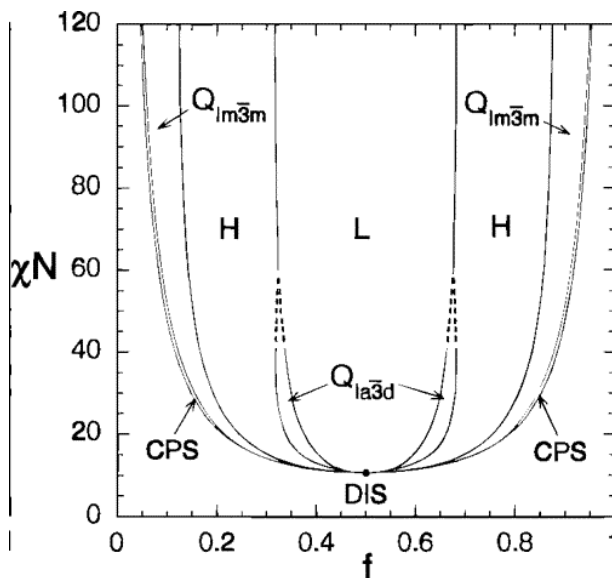


図 1.2 自己無撞着場理論 (SCFT) により理論計算されたジブロックコポリマーの相図。  $f$  が片方の体積分率、 $\chi N$  が相互作用パラメーターと重合度の積。文献 [3] より転載

ミクロ相分離構造における界面曲率は BCP の組成や異種セグメント間の反発的な相互作用の強さ (偏析の強さ) により決定される [3]。組成の対称性が高い場合や偏析が強い場合には、界面曲率が小さい二層膜状の凝集構造が構成単位となり、さらに層構造が積層シラメラ構造が形成される。そして組成の対称性が低下、または偏析が弱くなるに従い界面曲率が上昇し、シリンダー状・球状の凝集構造が形成される。これらがパッキングを行うとヘキサゴナルシリンダーや面心立方・体心立方格子を組んだ球構造といった構造が見られる。この他に鞍点型の界面を持つ共連続構造も知られており、2つのブロックからなるジブロックコポリマーでは図に示すような相図 (図 1.2) を描くことができる。この相図において横軸は片方のドメインの体積分率であり、縦軸は偏析の強さであり異種セグメント間の反発的相互作用 ( $\chi$ ) と重合度 ( $N$ ) の積 ( $\chi N$ ) で表される。この他にも、3つ以上のブロックを持つ BCP ではさらに複雑な構造も見られることが知られている [4]。

## 1.2 ミクロ相分離構造の構造転移

BCP が形成するこのような秩序構造はボトムアップ型微細加工技術への応用展開が期待され [5,6]、構造を制御する試みが広く行われている。まず、構造転移を誘起させる方法としては相互作用パラメーター  $\chi$  が温度の関数である ( $\chi \sim A + B/T$  [1]) ことを利用した温度誘起の構造転移が知られている [7-10]。一般的なポリマーにおいては  $B > 0$  となり温度とともに相互作用は単調減少するため、無秩序状態への転移が見られる場合は高温側で無秩序となる。ただし水素結合といった特別な相互作用を持ち、低温側で無秩序状態となるポリマーも存在する [11-13]。この場合高温側でも一般的な無秩序状態が見られ、条件によってはループ状の秩序領域が形成されることが知られている。

一方で相互作用が十分に強い強偏析領域においてはその方法で構造転移を誘起させることは難しい。また BCP の体積分率は重合時に決定されているために、BCP 単体では重合後に取りうる構造は限られる。そのため、BCP に他の分子を混合させることにより体積分率を実効的に変化させる方法が広く研究されている。

まず、BCP に溶媒を加えることにより構造転移を誘起させる研究が知られている [14-19]。この

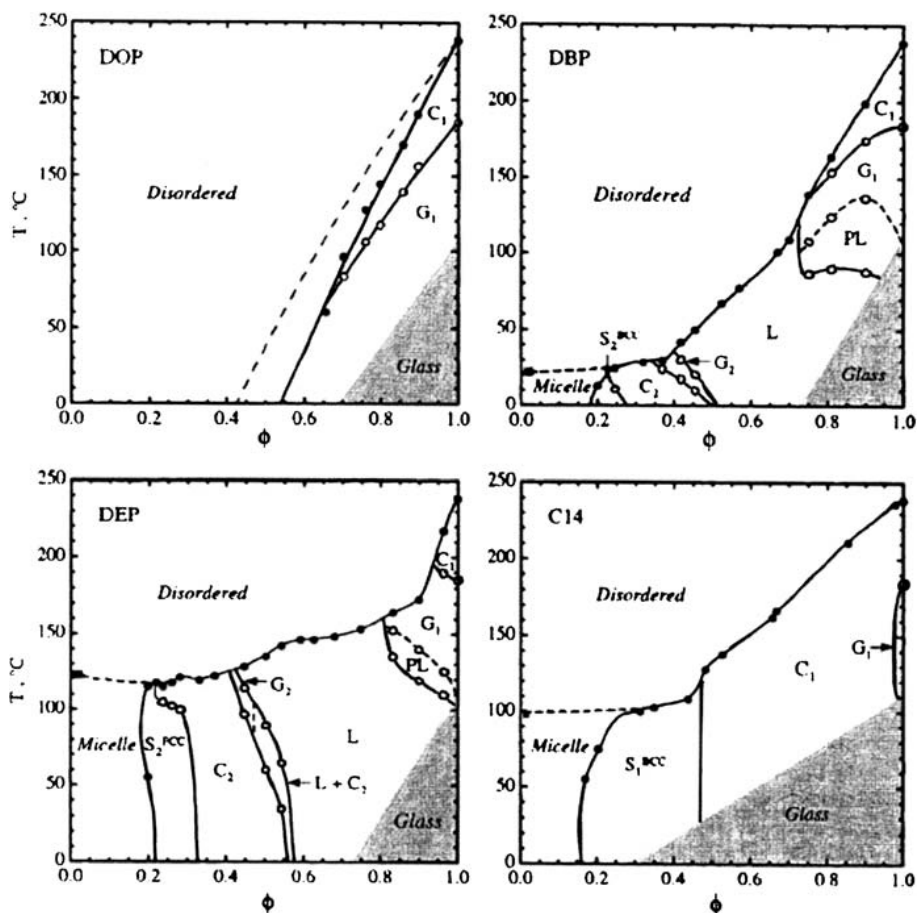


図 1.3 溶媒中における PS-*b*-PI の構造転移測定結果。相図上において横軸がポリマーの体積分率 ( $\phi$ )、縦軸が温度である。左上が溶媒の種類であり、DEP は PS の選択溶媒。DBP、DOP となるにつれ選択性が下がる。C14 は PI の選択溶媒。文献 [15] より転載。

場合、構造転移挙動は溶媒と BCP の各ブロックとの親和性の関係性により決定される。まず両ドメインに対し同等の親和性を持っている溶媒は中性溶媒と呼ばれ、この場合は溶媒が存在しても体積分率はほとんど変化しない。代わりに溶媒により BCP ブロック間の反発的相互作用は低下し、 $\chi N$  の変化による秩序 - 秩序相転移 (Order-order Transition, OOT) あるいは秩序 - 無秩序相転移 (Order-disorder Transition, ODT) が観察される [18]。一方で片方のドメインにのみ親和性を持つ溶媒は選択溶媒と呼ばれ、溶媒が片方のドメインにのみ相溶することにより BCP の体積分率が見かけ上変化する。これにより OOT が誘起され、溶媒と BCP の分量比に依存して様々な構造が観察されることが知られている。なお選択溶媒を加えた場合、溶媒と親和性のないブロックは溶媒の存在するもう片方のドメインに対してより強く反発するため、 $\chi N$  が実質的に上昇することが知られている [15]。図 1.3 に BCP および様々な選択性を持つ溶媒からなる系の構造を測定した研究例 [15] を示した。選択溶媒では中性溶媒に比べ様々な構造が見られ、また比較的高温でも秩序状態が維持されていることがわかる。

また液体の溶媒ではなく、溶媒蒸気を用いる方法も知られている [20–22]。この場合溶媒の可塑化効果によりガラス転移点温度 ( $T_g$ ) が低下するため、構造の再形成が比較的低温でも誘起される。また条件によっては、グレインサイズの大きい (長距離秩序の高い) ミクロ相分離構造を得ることができる [23]。ただし溶媒蒸気の拡散性は低いため、この方法が使用できるのは薄膜試料に限られる。

選択溶媒ではなく、BCP のいずれかのドメインと同種のホモポリマーを添加する研究も広く行われている [24, 25]。この際にホモポリマーが BCP と相溶するかどうか、またホモポリマーにより構造転移が誘起されるかどうかはホモポリマーの重合度 ( $N_h$ ) および BCP 中の対応するブロックの重合度 ( $N_c$ ) の比により決定される [26]。まず  $N_h/N_c$  が 1 よりも十分大きい条件ではホモポリマーと BCP は相分離を起こすため、ホモポリマーは BCP ドメインに比べ短いものを使用する必要がある。また相溶した際はホモポリマーが BCP ドメイン中に分散することによるエントロピー利得と、BCP 鎖がホモポリマーの侵入により伸長することによるエンタルピー増加が競合する。 $N_h/N_c \sim 1$  の場合にはホモポリマーは BCP ドメインの中心部分に偏析し、界面曲率の変化による構造転移は起こりにくい。一方で  $N_h/N_c$  が 1 より十分に小さい場合にはホモポリマーが BCP ドメイン内に分散し、BCP 鎖が伸長を緩和するために界面曲率を変化させる結果構造転移が誘起される。

### 1.3 CO<sub>2</sub> を利用した構造転移

上記のような一般的な溶媒やホモポリマーでは試料中の見かけの体積分率比はポリマーと添加物との混合比に依存するため、体積分率は不連続に変化する。一方で、CO<sub>2</sub> を選択溶媒として使用することで体積分率を連続的に変化させ、構造転移を誘起させる研究も行われている [27–29]。CO<sub>2</sub> は常温・常圧では気体であるが、より高圧下では密度が上がり溶媒としての性質を示す。ただしその場合でも多くポリマーに対して貧溶媒であるため、ポリマーを溶解はさせず温度・圧力に依存しポリマーを膨潤させる。これは温度・圧力に依存して溶媒としての性質が変化するためであり、特に臨界点以上では気液転移が観察されず密度などの物性値が連続的に変化することから、膨潤度も連続的に変化させることができる。図 1.4 に示したように CO<sub>2</sub> は比較的温和な臨界点を持つ (31.1 °C, 7.38 MPa) ことから、容易に超臨界流体として用いることができる。また CO<sub>2</sub> は可塑剤として働くため、膨潤したポリマーはガラス転移点温度 ( $T_g$ ) の低下を示すことが知られている [30–33]。

BCP の各ドメインが CO<sub>2</sub> に対して同程度の親和性を持つ場合、CO<sub>2</sub> は中性溶媒として働く。例えば PS-*b*-PI は ODT 挙動を示し高温側で無秩序状態へ転移する (Upper Order-disorder Transition, UODT) が、この ODT 温度 ( $T_{ODT}$ ) が CO<sub>2</sub> 中で減少することが報告されている [35]。同様な  $T_{ODT}$  の減少は PS-*b*-poly(*n*-hexyl methacrylate) で報告されている [36]。

ポリマーの中でも、フッ素化ポリマーや PDMS などの低極性ポリマーは CO<sub>2</sub> に対して強い親和性を持つことが知られている。よってそのようなドメインを持つ BCP においてはドメイン間に膨潤コントラストが発生し、典型的には体積分率の実質的な変化に誘起される OOT が観察される [27, 29]。上述したように CO<sub>2</sub> の温度・圧力を変化させることにより溶媒の性質が変化し、それによりポリマーと溶媒の比が決定される。特に臨界点以上の領域においては溶媒の性質が連続的に変化するため、体積分率の連続的・可逆的な変化が可能となる。

### 1.4 ブロックコポリマーを利用したナノ多孔体の作製

BCP を利用した材料開発の 1 つとして、内部に 10 nm スケールの空孔を導入したナノ多孔体の作製が広く行われている [5, 6, 37]。井戸状の空孔を持つナノ多孔体を無機基板上に作製し、その後基板に空孔を転写させることにより基板上にパターンを形成した例 [38] や、空孔が 3 次元的に連結されたナノ多孔体を作製し、フィルターとして使用した例 [39] などが報告されている。またこのようなナノ空孔は可視光の波長よりも十分に小さいため、試料の透明性を保ちつつ物性を変化させることができる。例えばナノ空孔の存在により破壊の際に亀裂の進展が阻害され、試料を延伸した際の破壊挙動が変化するという報告がある [40]。また空孔導入により屈折率が低下するため、反射防止膜として

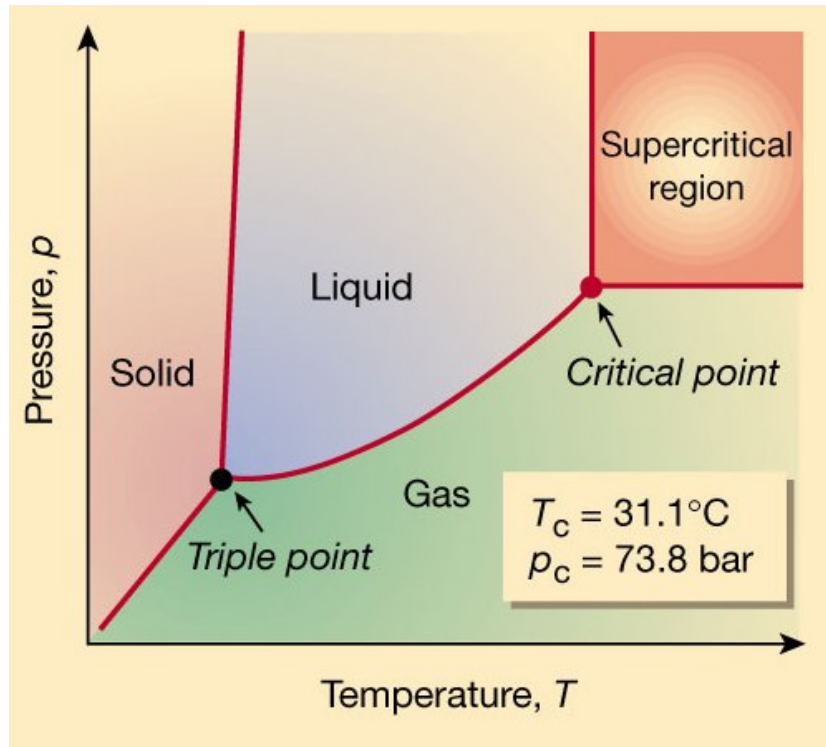


図 1.4 CO<sub>2</sub> の相図。臨界点以上では気体-液体の相転移が起こらない超臨界流体となる。文献 [34] より転載。

の利用が考えられる [41]。その他にも、空孔サイズが気体の平均自由行程のスケールまで減少すると気体の熱伝導率が大きく低下する [42] ため、透明な断熱材としての応用も期待されている。

ナノ多孔体の作成方法としては、ミクロ相分離状態において片方のドメインを分解・除去する手法が知られている。例えば Poly(styrene)-*b*-Poly(methyl methacrylate) (PS-PMMA) や Poly(styrene)-*b*-Poly(isoprene) (PS-PI) に紫外光 (UV) を照射し、PS 部分が架橋すると同時に PMMA, PI 部分を分解させナノ多孔体を作製できることが報告されている [38, 43]。このように片方のドメインを分解する手法においては基本的にシリンダー、球など BCP の構造を反映した空間連結性を持つ空孔が形成される。一方で PS-PMMA を UV 照射処理し、PMMA をオリゴマー化させた状態で溶媒を加えることにより PMMA ドメインを膨張・破裂させ、球状ドメインを形成する BCP から共連続的なナノ多孔体を作製した例も報告されている [39]。

また、BCP に金属塩などの成分を加えた状態でミクロ相分離構造を形成させた後に、添加した成分を溶媒等により除去しナノ多孔体とする手法も報告されている [44]。この手法では、poly(4-vinylpyridine) (P4VP) など極性を持つポリマーに対して金属塩が選択的に混合することを利用して

## 1.5 二酸化炭素を利用したナノ多孔化処理

このように様々なナノ多孔体作成法が提案されているが、いずれの作成法もミクロ相分離状態の BCP(あるいは他の成分との混合物) から部分的に構成成分を除去する手法である。これに対し、BCP の片方のドメインに CO<sub>2</sub> を加え、その後除去することによりナノ多孔化試料を作製できることが報告されている [27, 45–47]。CO<sub>2</sub> を用いたポリマーの発泡体を作製法としては、膨潤状態で急激に圧力を開放し内部に空孔を形成させる方法が知られているが、この際の空孔径は最低でも数 100



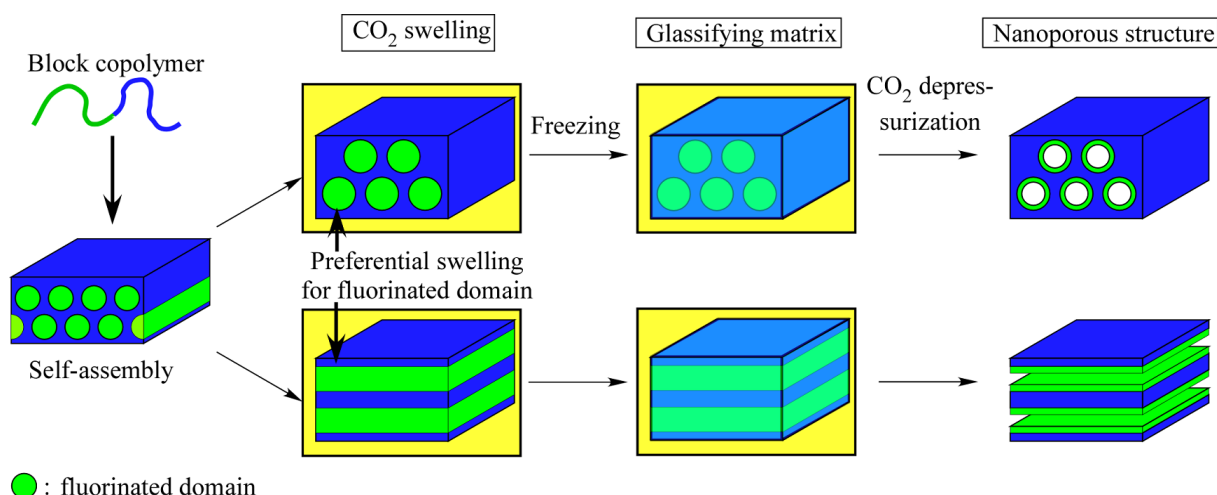


図 1.5 CO<sub>2</sub> 膨潤を利用した含フッ素ブロックコポリマーのナノ多孔化プロセスを表した模式図。緑で表した部分がフッ素化ドメインである。

nm オーダーとなる [48, 49]。BCP のミクロ相分離構造を使用することにより、より小さなサイズの空孔を導入することができる。

CO<sub>2</sub> 膨潤を利用したナノ多孔体作製プロセスを図 1.5 に示す。このプロセスでは、親 CO<sub>2</sub> ブロック（フッ素化ポリマーや PDMS といった極性の低いもの）を持つ BCP が用いられる。このような BCP を膨潤させた場合、親 CO<sub>2</sub> 部分が優先的に膨潤される。ただしこの際、非フッ素化ドメインがゴム状態のまま減圧させると発泡が起こり数 100 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度の大きな空孔が形成され、また表面付近では空孔が収縮する [50]。これを防ぐために温度を下げポリマーをガラス化させる必要があるが、前述したように膨潤によりポリマーが可塑化されているため、温度は膨潤状態での  $T_g$ （例えば PS ならば 30 °C [33]）以下まで下げる必要がある。この状態で CO<sub>2</sub> を減圧すると減圧時に構造の大きな変化が許されず、親 CO<sub>2</sub> ドメインに存在していた CO<sub>2</sub> の体積部分が空孔となったナノ多孔体を得ることができる。

このプロセスには、BCP を用いた他のナノ多孔化法にはない利点も存在する。まず CO<sub>2</sub> は常圧では気体であり、高圧下から大気圧まで戻せば特別な操作もなく CO<sub>2</sub> をポリマーから除去することができる。副生成物が発生せず、また化学反応を伴わないので CO<sub>2</sub> を再利用することも可能である。また CO<sub>2</sub> は有機溶媒などと比べ毒性が低く、環境負荷が抑えられることも利点の 1 つである。

また、この CO<sub>2</sub> 処理法の大きな特徴の 1 つが、加える CO<sub>2</sub> の量を変化させることにより 1 種類の試料から異なるナノ多孔体を得ることができる点である。CO<sub>2</sub> 量は温度・圧力に依存して変化するため、これらを制御することによりナノ多孔体を変化させることができる。これにより、条件によっては元々のミクロ相分離構造とは異なるドメインの連結性を持つナノ多孔体を作製することもできる。例えば親 CO<sub>2</sub> ブロックをコアとするシリンダー構造を形成している BCP をナノ多孔化させ、ラメラ構造を鋳型としたナノ多孔体を得た研究例が報告されている。

このように、膨潤によるポリマーの可塑化 + 片方のドメインの選択膨潤 骨格部分のガラス化 溶媒除去、というプロセスで BCP をナノ多孔化させる場合、CO<sub>2</sub> 単体ではなく他の溶媒を混合して用いることもできる。研究例としては、CO<sub>2</sub> とメタノールを用い PS-P2VP をナノ多孔化させた例が報告されている [51]。メタノールは P2VP に対して選択溶媒であるが、PS ドメインが室温でガラス状態であるため P2VP ドメインは膨潤されない。ここに CO<sub>2</sub> を加えることにより PS を可塑化させると P2VP が膨潤し、この状態で CO<sub>2</sub> を除去すると再び PS がガラス化するため、メタノールを除

## 1.5 二酸化炭素を利用したナノ多孔化処理

去しても構造が膨潤前に戻らずにナノ多孔化される。この方法により、親 CO<sub>2</sub> ドメインを含まないポリマーであっても幅広くナノ多孔化を行うことができる。

### 1.6 目的

これまでに述べたように、CO<sub>2</sub> 膨潤による構造転移には一般的な溶媒系とは異なる特徴を持ち、また CO<sub>2</sub> 処理によるナノ多孔化法には他の方法にはない様々な利点が存在する。よって CO<sub>2</sub> 中における構造転移について詳細に理解することは、超臨界流体中における構造転移という基礎的な物性理解に加え、ナノ多孔体形成という材料開発の面でも重要となる。本研究においては従来行われていたナノ多孔体の観察に加え、膨潤状態における試料を直接観察することにより、この CO<sub>2</sub> 膨潤誘起の構造転移およびナノ多孔化の特徴を詳細に理解することを目的とした。

第 2 章においては膨潤構造のその場観察およびナノ多孔体の観察を行い、CO<sub>2</sub> 中における構造転移、特に見かけの体積分率変化に誘起される秩序 - 秩序相転移挙動について解析を行った。それに加えて膨潤度を定量的に測定し、膨潤挙動と構造転移挙動を比較することにより構造転移が誘起される条件について明らかにすることを試みた。これにより、超臨界 CO<sub>2</sub> 中において従来の溶媒系とは異なる構造転移が見られるかどうかを考察した。

第 3 章においては CO<sub>2</sub> 膨潤時における試料状態と膨潤処理後のナノ多孔体を定量的に比較し、減圧過程における試料の変化を解明することを試みた。まず形成されている構造について、CO<sub>2</sub> 膨潤時の構造と膨潤後のナノ多孔化構造とを比較し、膨潤構造がどの程度保存されているか検討を行った。また膨潤度測定を行い、膨潤により CO<sub>2</sub> 中で増加した体積と膨潤後にナノ空孔導入により増加した体積を比較し、CO<sub>2</sub> 処理条件と空孔化の定量的な比較を試みた。

第 4 章においては含フッ素 BCP が CO<sub>2</sub> 膨潤により典型的に示す OOT ではなく、膨潤により相互作用が低下し ODT が誘起される場合について観察を行った。膨潤度測定も合わせて行い、この ODT が一般的に見られる ODT とどのような点で異なるかや、CO<sub>2</sub> がどのような役割を果たしているかについて考察し、また CO<sub>2</sub> により OOT が誘起される系との違いについて考察を行った。

## 第 2 章 膨潤による秩序 - 秩序相転移

### 2.1 背景

親 CO<sub>2</sub> ドメインを持つ BCP を CO<sub>2</sub> により処理し、膨潤誘起の構造転移（特にマイクロ相分離状態間における転移）を測定した例はいくつか知られている。例を挙げるとフッ素化ブロックをコアとする球状構造を形成している含フッ素 BCP を膨潤処理することにより、逆に非フッ素化ブロックをコアとする球状構造を形成したという報告がある [52]。この他にも PDMS ドメインを持つ BCP [29] や含フッ素 BCP [27] を CO<sub>2</sub> により処理し、シリンダー ラメラへの転移を誘起させた例が存在する。

しかしながら上記の研究例においては CO<sub>2</sub> 中における構造転移について直接観察されてはならず、どの点において構造転移が誘起されたかについて詳細には調査されていない。また BCP の OOT にはドメイン間の見かけの体積分率変化が深く関与していることが考えられるが、先行研究においてはそのような構造転移と体積分率変化との比較が行われていない。この章においては CO<sub>2</sub> 中における含フッ素 BCP の構造転移をその場観察することに加え、それら BCP の膨潤度を測定した。これにより構造転移が一般的な場合と同様に体積分率変化で理解できるか、あるいは CO<sub>2</sub> 特有の要因により誘起される転移がみられるかについて考察を行った。

### 2.2 実験

#### 2.2.1 試料

含フッ素 BCP 試料として、Poly(styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PS-PFMA, 図 2.1) を使用した。分子量は PS, PFMA の順に 17,700-6,230 g/mol である。このブロックコポリマーは、共同研究者である法政大学生命科学部 杉山賢次教授のグループより合成・提供されたものを使用した。合成にはリビングアニオン重合法が用いられている。この方法はアルキルリチウムなどを開始剤とし、重合中の成長末端がカルバニオン (C<sup>-</sup>) の形となって反応が進行する方法である [53]。成長末端の反応性が高いため不純物の除去が重要であるが、末端同士の結合や連鎖移動反応といった副反応が起こりにくいために、非常に分子量分布の狭いポリマーが得られる。またモノマーを全て消費した後も反応末端は活性であるため、異なるモノマーを追加することによりコポリマーを形成することも容易である。杉山らは *sec*-Buthyllithium を開始剤として用い、THF 溶液中 -78 °C において反応を行っている。含フッ素ブロックコポリマーの合成法は文献 [54] に詳しい。

また、PS-PFMA に混合し初期 PFMA 分率を変化させる目的で、ホモポリスチレン (homoPS) を使用した。分子量は  $M_n = 4,700$  g/mol であり、Polymer Source 社より購入したものをそのまま使用した。

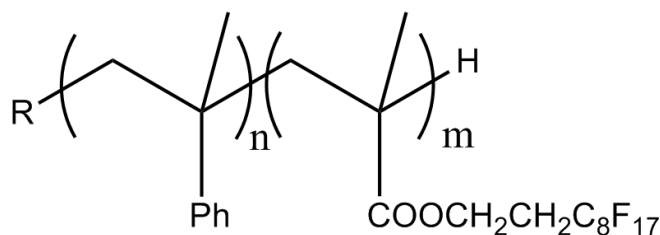


図 2.1 PS-PFMA の分子式

## 2.2.2 小角 X 線散乱測定

### 測定原理

**散乱の基礎** 膨潤構造のその場観察を行うために、小角 X 線散乱 (Small-angle X-ray Scattering: SAXS) 測定を行った。X 線散乱は試料に照射した X 線の散乱パターンから内部の試料構造を測定する手法である。電磁波である X 線が試料に入射すると電子がそれにより振動し、新たな電磁波を生む。こうして各所で発生した電磁波が干渉を起こす結果、電子密度に応じた散乱プロファイルを得ることができる。

この散乱 X 線がどのように見えるかを考えるために、まず図 2.2 に示すように散乱体が位置  $r_0, r_1$  に 2 つ存在し、 $s_0$  方向から X 線 (波長  $\lambda$ 、振動数  $\nu$ ) が入射する場合を考える。この時  $s_0$  方向となす角  $\theta$  の方向 ( $s_1$  方向) に散乱波が発生したとする。この場合光路差  $\Delta d$  は次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta d &= s_1 \cdot r - s_0 \cdot r \\ &= s \cdot r\end{aligned}\quad (2.1)$$

ただしここで  $r = r_1 - r_0$  である。入射光は  $A(x, t) = A \exp[i2\pi(\nu t - x/\lambda)]$  ( $i$  は虚数単位) と表わすことができるので、位相差  $\Delta\alpha$  は

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta d \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} s \cdot r \\ &= q \cdot r\end{aligned}\quad (2.2)$$

となる。ただしここで  $q = (2\pi/\lambda)s$  である。ここで  $|s| = 2 \sin(\theta/2)$  であるので、以下の式が成り立つ。

$$|q| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)\quad (2.3)$$

位相差が出たので、 $r_0$  における散乱波を  $a(x, t)$  とすると合計の散乱波  $A'$  は次のように表すことができる。

$$A'(q) \propto a \sum_r \exp(-iq \cdot r)\quad (2.4)$$

電子密度を考慮したうえで全空間について合計し、積分形でまとめると散乱振幅は次のように計算できる。

$$A'(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr\quad (2.5)$$

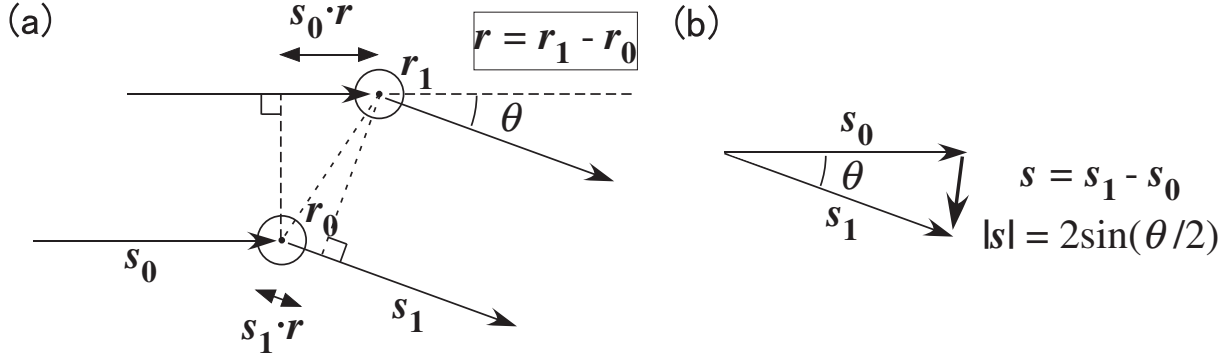


図 2.2 (a) ある散乱角  $\theta$  における散乱の模式図。(b) 入射波と散乱波の差ベクトル。

この式は散乱振幅が電子密度のフーリエ変換により表すことができることを意味している。また式 2.5 は他のプローブを用いた散乱でも成り立ち、例えば中性子散乱では  $\rho(\mathbf{r})$  は中性子にとっての屈折率に相当する散乱長密度の分布となり、原子核の空間分布に依存した散乱を得ることができる。ただしいずれの場合においても実際に観察できるのは散乱強度  $I(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2$  であるため位相の情報が失われてしまい、散乱像から実空間の構造をそのまま再現することはできない。

形状因子 式 2.5 からわかるように、散乱体の形状により散乱像が変化する。例えば散乱体が半径  $R$  の球である場合、原点からの距離が  $r < R$  である場合電子密度分布が  $\rho$ 、それ以外では 0 とおく。ここで  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = qr \cos \alpha$ ,  $d\mathbf{r} = r^2 \sin \alpha d\beta d\alpha dr$  と変換できるので、散乱振幅は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 A'(\mathbf{q}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \rho \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp(-iqr \cos \alpha) r^2 \sin \alpha d\beta d\alpha dr \\
 &= 4\pi\rho \int_0^R r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \\
 &= \frac{4\pi\rho}{q^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR))
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

ここから散乱強度を以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 I(q) &= |A'(q)|^2 \\
 &= (v_0(R)\rho)^2 \left[ \frac{3(\sin(qR) - qR \cos(qR))}{(qR)^3} \right]^2
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

ただしここで  $v_0(R) = (4/3)\pi R^3$  は球の体積である。式 2.7 において  $I(q) = 0$  となる  $\tan(qR) = qR$ 、つまり  $qR \approx \pi/2 + n\pi$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) で極小点が見られる。

粒子の形状に異方性が無い場合には比較的容易に散乱関数が求まるが、そうでない場合には初等的な関数では表わすことが出来なくなる。例えば半径  $R$ 、高さ  $2H$  の円柱(円盤またはシリンダー)からの散乱を考えてみた場合、円柱の軸方向と  $\mathbf{q}$  ベクトルのなす角が  $\alpha$  である時の散乱関数を計算すると、 $\cos \alpha = t$  とおいて  $\mathbf{q} = (0, q\sqrt{1-t^2}, qt)$  ( $0 < t < 1$ )、さらに円柱を  $-H < z < H, x^2 + y^2 \leq R^2$  として

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

第 2 章 膨潤による秩序 - 秩序相転移

$$\begin{aligned}
 &= \rho \int_V \exp\left(-iq(\sqrt{1-t^2}y + tz)\right) dx dy dz \\
 &= \rho \int_{-H}^H e^{-iqtz} dz \int_{x^2+y^2 \leq R^2} e^{-iq\sqrt{1-t^2}y} dx dy
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

という式を立てることができる（ただし円柱内の電子密度は  $\rho$ 、円柱外部では 0）。ここで左の積分については、

$$\begin{aligned}
 \int_{-H}^H e^{-iqtz} dz &= \frac{1}{iq} (e^{iqH} - e^{-iqH}) \\
 &= 2H \frac{\sin(qHt)}{qHt}
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

と解くことができる。右の積分について整理すると、

$$\begin{aligned}
 \int_{x^2+y^2 \leq R^2} e^{-iq\sqrt{1-t^2}y} dx dy &= \int_{-R}^R 2\sqrt{R^2-y^2} e^{-iq\sqrt{1-t^2}y} dy \quad y \rightarrow R \sin(\tau) \text{ として} \\
 &= 2R^2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 \tau \exp\left(-iqR\sqrt{1-t^2} \sin \tau\right) d\tau
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

ここで  $qR\sqrt{1-t^2} = Q$  として、また部分積分によりさらに変形する。

$$\begin{aligned}
 (\text{右辺}) &= -\frac{2R^2}{iQ} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \tau (e^{-iQ \sin \tau})' d\tau \\
 &= -\frac{2R^2}{iQ} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin \tau e^{-iQ \sin \tau} d\tau
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

ここで  $\tau \rightarrow -\tau$  と置換すれば指数部分の負号が無くなる。また  $\sin$  関数の性質より  $0 < \tau < \pi/2$  の範囲の積分は  $\pi/2 < \tau < \pi$  の範囲の積分に等しく、 $-\pi/2 < \tau < 0$  では  $-\pi < \tau < -\pi/2$  と等しい。これを利用して積分範囲を変化させ、

$$\begin{aligned}
 (\text{右辺}) &= -\frac{R^2}{iQ} \int_{-\pi}^{\pi} \sin \tau e^{iQ \sin \tau} d\tau \\
 &= \frac{R^2}{2Q} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{i\tau} - e^{-i\tau}) (e^{iQ \sin \tau}) d\tau \\
 &= \frac{\pi R^2}{Q} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{i\tau+iQ \sin \tau} - e^{-i\tau+iQ \sin \tau}) d\tau
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

この表式は第 1 種ベッセル関数の積分表式、

$$J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{in\tau + ix \sin \tau} d\tau \tag{2.13}$$

である。（ただしこの式は  $n$  が整数の場合のみ成り立つ式である。）また、 $n$  が整数の場合  $J_{(-n)}(x) = (-1)^n J_n(x)$  が成り立つので、2.12 式は結局以下の式に整理できる。

$$\begin{aligned}
 (\text{右辺}) &= \frac{\pi R^2}{Q} (J_1(Q) - J_{(-1)}(Q)) \\
 &= 2\pi R^2 \frac{J_1(qR\sqrt{1-t^2})}{qR\sqrt{1-t^2}}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

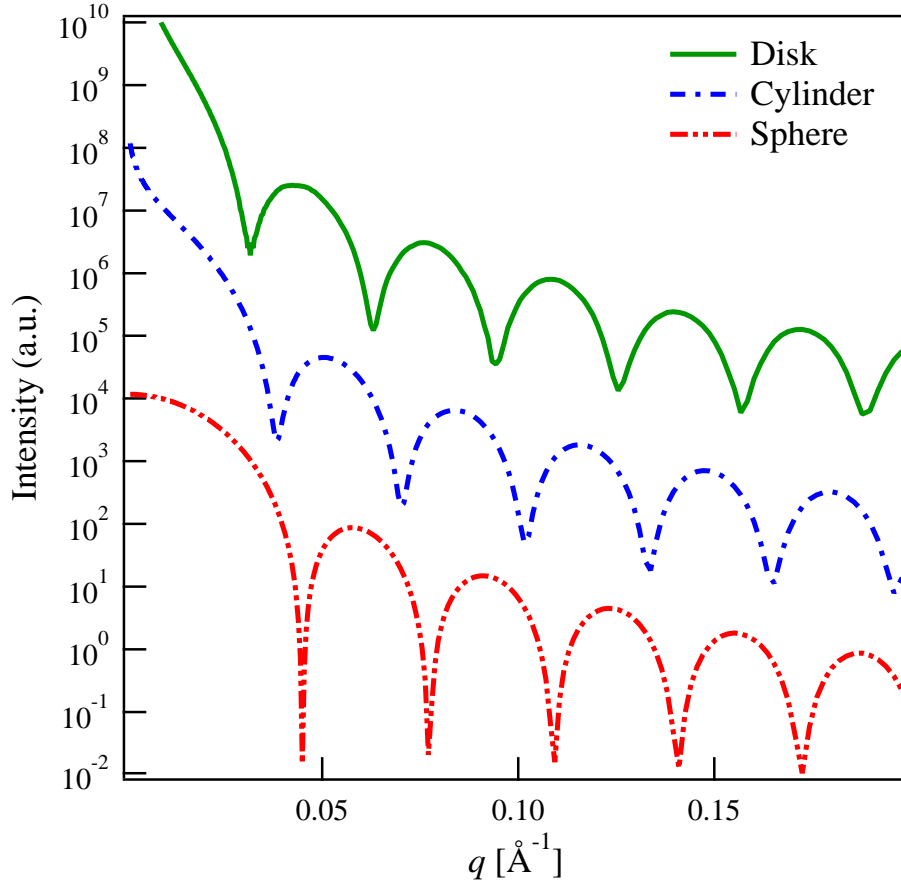


図 2.3 解析用マクロを用いて 2.7 式や 2.15 式から計算した円盤、シリンダー、球の散乱関数。円盤は  $H = 10 \text{ nm}$ ,  $R = 500 \text{ nm}$ 、シリンダーは  $H = 250 \text{ nm}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ 、球は  $R = 10 \text{ nm}$ 。

実際の系では多数の円柱が様々な方向を向いているとして、 $t$  について積分を行う。結果として散乱強度は以下の式で表わされる。

$$I(q) = (2\rho v_1)^2 \int_0^1 \left( \frac{\sin(qHt)}{qHt} \right)^2 \left( \frac{J_1(qR\sqrt{1-t^2})}{qR\sqrt{1-t^2}} \right)^2 dt \quad (2.15)$$

ただし  $v_1 = 2H\pi R^2$  は円柱の体積である。この式は解析的には解けないが、幾つかの性質がわかる。まず  $R \gg H$  である円盤状の構造の場合、 $(J_1(qR\sqrt{1-t^2})/qR\sqrt{1-t^2})^2$  は  $t \rightarrow 1$  で有限の値をとり、それ以外ではほぼ 0 となる。つまり散乱は  $t = 1$ 、つまり  $q$  ベクトルが主軸に平行な成分の寄与により表わされる。よって散乱強度は  $I(q) \propto \sin^2(qH)/(qH)^2$  となり、 $qH = \pi m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) でフリンジが見られる。逆に、 $R \ll H$  であるシリンダー構造の場合には、 $\sin^2(qHt)/(qHt)^2$  は  $t \rightarrow 0$  ( $q$  ベクトルが主軸に垂直) 以外ではほぼ 0 となるため、 $I(q) \propto (J_1(qR)/qR)^2$  となる。この際のフリンジはベッセル関数の性質より  $qR \approx 0.69467 + m\pi$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) に観測される [55]。実際に散乱関数を解析用マクロ (NCCR SANS package) [56] により計算した結果を図 2.3 に示した。

**構造因子** ミクロ相分離構造のように凝集体がある特定の構造を形成していることに加え、その凝集体がさらに周期的にパッキングしている場合、散乱はその周期構造にも依存する。どのような散乱が見られるかどうかは、結晶学と同様の方法で理解することができる。



## 第 2 章 膨潤による秩序 - 秩序相転移

まず並進ベクトルが  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  である単位格子が存在する場合を考える。まず  $\mathbf{a}_1$  方向の繰り返しを考えると、

$$\begin{aligned} A_{\text{total}}(\mathbf{q}) &= \sum_{j=1}^n \int_V \rho(\mathbf{r} + j\mathbf{a}_1) \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + j\mathbf{a}_1)) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^n \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + j\mathbf{a}_1)) d\mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^n \exp(-ij\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

前半部分をさらに整理して、

$$\sum_{j=1}^n \exp(-ij\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) = \frac{1 - e^{-in\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}}{1 - e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}} \quad (2.17)$$

この項からの散乱強度は

$$\begin{aligned} Z_1(\mathbf{q}) &= \left( \frac{1 - e^{-in\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}}{1 - e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}} \right) \left( \frac{1 - e^{in\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}}{1 - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1}} \right) \\ &= \frac{1 - \cos(n\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1)}{1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1)} \\ &= \frac{\sin^2(n\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1/2)}{\sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1/2)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

この関数は Laue 関数と呼ばれる。 $n$  が十分に大きい場合この関数は  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 \rightarrow 2m\pi$  ( $m$ :整数) で  $S_1(\mathbf{q}) \rightarrow n^2$  となり、それ以外でほぼ 0 となるデルタ関数的な振る舞いを示す。以上の議論を  $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  方向でも考えると、散乱が観測されるための  $\mathbf{q}$  の条件は

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 &= 2\pi h \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 &= 2\pi k \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned}$$

となる。(ただしここで  $h, k, l$  は全て整数。) これは Laue 条件と呼ばれる。

次に、入射波がある  $(hkl)$  面で回折する場合を考える。この場合  $\mathbf{q}$  ベクトルは面の法線と平行である。 $(hkl)$  面に垂直なベクトルは以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{n} &= hkl \left( \frac{1}{h}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{k}\mathbf{a}_2 \right) \times \left( \frac{1}{h}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{l}\mathbf{a}_3 \right) \\ &= h\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 + k\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 + l\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

これを用いると、 $d_{hkl}$  は以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= \frac{1}{h} \mathbf{a}_1 \cdot \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} \\ &= \frac{1}{|\mathbf{n}|} \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \end{aligned} \quad (2.20)$$

ただしベクトルの性質  $\mathbf{x} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{y}) = 0$  を用いた。また、 $d_{hkl}$  について以下の式が成り立つこともわかる。

$$|\mathbf{n}|d_{hkl} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \equiv V_c \quad (2.21)$$

2.21 式のように  $V_c$  を定義すると、散乱ベクトル  $q$  は以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) d_{hkl} \left( \frac{h\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_c} + \frac{k\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_c} + \frac{l\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_c} \right) \\ &= \frac{2}{\lambda} \sin(\theta/2) d_{hkl} (h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$  はそれぞれ

$$\mathbf{a}_1^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_c} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{a}_2^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_c} \quad (2.24)$$

$$\mathbf{a}_3^* \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_c} \quad (2.25)$$

と定義されるベクトルであり、結晶学において逆格子ベクトルと呼ばれる概念である。逆格子ベクトルは以下の性質を示す。

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2.26)$$

ただし  $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである。これを用いて Laue 条件をもう一度見てみると、左辺を

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{2}{\lambda} \sin(\theta/2) d_{hkl} \times 2\pi h \quad (2.27)$$

と変形できる。ここから、Laue 条件がブラッグの条件

$$2d_{hkl} \sin(\theta/2) = m\lambda \quad (2.28)$$

と等価であることがわかる。これを利用すると、 $q$  ベクトルを  $q = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*$  と表すことができる。

さて  $q$  ベクトルの表式および散乱が強まる条件が求まったので、これらを用いて散乱が発生する場所を導出することができる。例えば球が単純立方格子構造 (simple cubic; SC) を形成している場合を考えると並進ベクトルを  $\mathbf{a}_1 = (d \ 0 \ 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = (0 \ d \ 0)$ ,  $\mathbf{a}_3 = (0 \ 0 \ d)$  と置くことができ、 $\mathbf{n}, d_{hkl}$  は以下のように表わすことができる。

$$\frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}, \quad d_{hkl} = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.29)$$

2.28 式と  $q$  の定義から、 $(hkl)$  面にける回折より発生する散乱ピークは次のように求めることができる。

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{d} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.30)$$

これにより散乱が  $(hkl) = (100), (110), (111), (200), (210), (211) \dots$  で発生すると、散乱ピークは  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{5} : \sqrt{6} \dots$  の比で見れることがわかる。直交座標系以外でも同様の議論ができ、例えば Hexagonal Cylinders では基本ベクトルを以下のように定めればよい。

$$\mathbf{a}_1 = d \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = d \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = d \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

## 第 2 章 膨潤による秩序 - 秩序相転移

すると  $d_{hkl}$  は以下のように表わすことができる。

$$d_{hkl} = \frac{d}{\sqrt{h^2 + (1/3)(h+2k)^2 + l^2}} \quad (2.32)$$

$\mathbf{a}_3$  がシリンダー長軸方向であるので  $l = 0$  となり、 $(hkl) = (100), (110), (200), (210), (300), (220) \cdots$  で反射が起こり、ピーク比は  $2/\sqrt{3} : 2 : 4/\sqrt{3} : 2\sqrt{7/3} : 2\sqrt{3} : 4 \cdots = 1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3 : 2\sqrt{3}$  となる。

次に単位格子の頂点だけではなく、格子内  $\mathbf{r}_j = (X_j\mathbf{a}_1 + Y_j\mathbf{a}_2 + Z_j\mathbf{a}_3)$  にも構成要素が存在する場合を考える。この場合位相差  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j$  は

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j &= (h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) \cdot (X_j\mathbf{a}_1 + Y_j\mathbf{a}_2 + Z_j\mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(hX_j + kY_j + lZ_j) \end{aligned} \quad (2.33)$$

と計算される。これを利用して合計の振幅を以下の式で表わすことができる。

$$\begin{aligned} A_{\text{sum}} &= \sum_j A \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_j A \exp[-2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \end{aligned} \quad (2.34)$$

例えば面心立方格子 (Face-centered cubic, FCC) を組んだ球構造の場合には  $(X_j, Y_j, Z_j) = (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$  からの振幅の合計を考えるので、

$$\begin{aligned} A &\propto \sum_j \exp[-2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \\ &= 1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(l+h)} \end{aligned} \quad (2.35)$$

となる。この場合、 $(h, k, l)$  が全て奇数または全て偶数の場合以外では消滅側が働く。よって  $(111), (200), (220), (311), (222), (331) \cdots$  の面で散乱が生じ、ピーク比は  $\sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{19} \cdots$  となる。同じ球構造でも体心立方格子 (Body-centered cubic, BCC) の場合には同様に計算すると、

$$A \propto 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \quad (2.36)$$

この場合には  $(h+k+l)$  が偶数の場合に散乱が現れ、奇数の場合は消滅する。よって、散乱が観測できる面は  $(hkl) = (110), (200), (211), (220), (310), (222) \cdots$  となり、ピーク比は  $\sqrt{2} : \sqrt{4} : \sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{10} : \sqrt{12} \cdots = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{5} : \sqrt{6} \cdots$  となる。BCC および SC は 6 次ピークまで等しいが、BCC の場合には 7 次ピークとして  $(321)$  面からの反射が  $q/q_1 = \sqrt{7}$  の位置に現れることである。また SC 構造を発現させるためには高分子鎖が部分的に非常に伸長する必要がありエネルギー的に不利と考えられるので、このようなピークが発生した場合には BCC と判断するのが一般的である。

また結晶からの散乱と同様、 $(hkl)$  面の法線が  $\mathbf{q}$  ベクトルと一致していない限り散乱が発生しない。さらに散乱は形状因子  $P(q)$  にも依存するため、例えばシリンダーでは長軸と X 線の方向が平行な場合、ラメラでは積層方向と X 線の方向が垂直の場合に散乱が見られる。よって、もしマイクロ相分離構造が単一のグレインしか持たない場合散乱プロファイルは試料と X 線との角度に依存する。ただしマイクロ相分離構造はしばしば多結晶的であり、この場合散乱プロファイルには試料角度依存性は生じない。さらに、散乱はスポット状ではなくダイレクトビームを中心とした円環状の散乱となる。実際、本研究で測定した  $\text{CO}_2$  中に存在する膨潤試料からは等方的な散乱のみが得られている。以上で

表 2.1 周期構造と構造因子のピーク比との関係。FCC, BCC, SC はそれぞれ Face-centered cubic, Body-centered cubic, Simple cubic の略。

構造	ピーク比					
	1	2	3	4	5	6
Lamellae	1	2	3	4	5	6
Hexagonal cylinders	1	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	$2\sqrt{3}$
FCC spheres	1	$\sqrt{4/3}$	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{11/3}$	2	$\sqrt{19/3}$
BCC/SC spheres	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$
Double gyroid	1	$\sqrt{4/3}$	$\sqrt{7/3}$	$\sqrt{8/3}$	$\sqrt{10/3}$	$\sqrt{11/3}$

見たように、多結晶的な試料からの散乱を円環平均すれば、表 2.1 に示すような相対位置でピーク群が観察できることがわかる。ミクロ相分離構造などの  $d \sim 10^{-8}$  m 程度の大きさの構造に対しては、 $\lambda \sim 10^{-10}$  m 程度の波長の波を用いれば散乱角は  $\theta \sim 10^{-2}$  rad、 $q$  の値としては  $0.01 \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  程度の小角範囲で散乱が見られる。

#### 実験方法

サンプルとしては PS-PFMA 単体、あるいは homoPS との混合物を用いた（混合比は PS-PFMA:homoPS = 87:13 あるいは 77:23）。それぞれの試料は  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluorotoluene (TFT, Sigma-Aldrich より購入) に溶解させた。そして中心部に孔を持つワッシャー状のモールド（外径 10 mm、内径 1 mm、厚さ 1 mm）を用意し、孔の片方をカプトンテープにより塞ぎ、中心部分に TFT 溶液を繰り返し滴下・乾燥させることにより厚みのある試料を得た。キャスト直前には溶液をセルロース製シリンジフィルター（空孔径 200 nm）によりろ過し埃を除去した。SAXS 測定を行う前に、真空中で試料を 1 日間乾燥させた。

SAXS 測定は放射光施設である高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 内の Photon Factory Beamline 6A (旧 15A) または高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 BL-40B2 において行った。X 線の波長は  $1.5 \text{ \AA}$  である。図 2.4 に膨潤状態のその場観察に用いた測定系の概略を示す。CO<sub>2</sub> ボンベからの CO<sub>2</sub> を High-performance liquid chromatography (HPLC) ポンプ (JASCO PU-2080-CO<sub>2</sub> plus) により冷却・液化し、試料セル側に送液した。圧力の調整は背圧弁 (JASCO SCF-Bpg) を用いて CO<sub>2</sub> を排出することにより行った。また、試料セルは容量が小さいため、内部の圧力を安定させるために大容量のセルを配管内に組み込んだ。試料セルにはダイヤモンド窓が 2 つ付いており、X 線が透過できるようになっている。この窓を通じて試料に X 線を照射することにより、高圧 CO<sub>2</sub> 下における試料の構造転移を観察した。X 線の検出器としては、Image Intensifier (I.I.) 付属 CCD カメラ（浜松ホトニクス社製）あるいは PILATUS（DECTRIS 社製）を用いた。

散乱像はピクセルデータとして得られるが、これを  $q$  値に変換するために周期構造既知の標準試料を測定した。本研究は標準試料として鶏の腱由来の乾燥コラーゲンを使用した。この試料はコラーゲンの繊維方向に周期  $65.7 \text{ nm}$  のラメラ構造を有しており、散乱像には繊維方向に図 2.5 のようなブラッグピークが生じる。散乱角が微小であるので  $\sin \theta \approx \theta$  が成り立つとし、 $n$  次の回折スポットにおける散乱中心からの  $q$  値を

$$q_n = \frac{2\pi}{657} n [\text{\AA}^{-1}] \quad (2.37)$$

として、単位ピクセル当たりの  $q$  値 ( $dq/dp_x$ ) を計算して補正を行った。

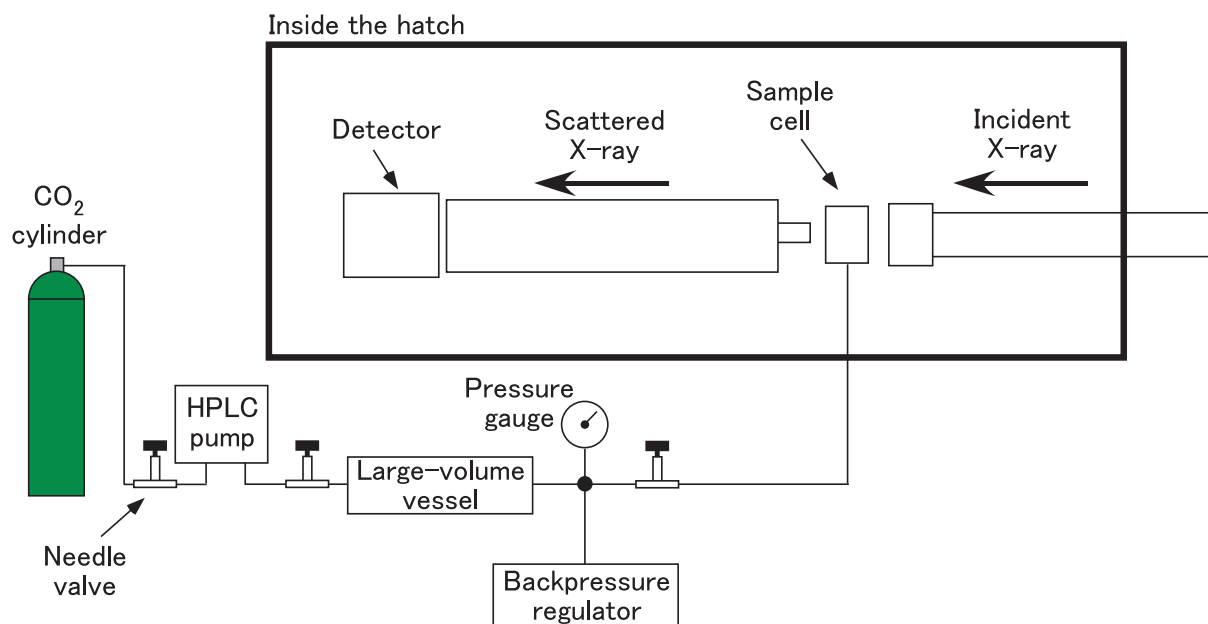


図 2.4 放射光施設において行った SAXS 測定の概略図。

### 2.2.3 膨潤度測定

膨潤度測定は反射率膜厚計を用いて行った。反射率膜厚計とは基板上に製膜された薄膜試料に可視光を垂直入射させ、得られた反射光の反射率スペクトルから試料膜厚を測定する装置であり、この測定法により高圧下における試料の膜厚変化を測定したのは本研究が初めてである。測定の概要や信頼性については付録 A において議論する。

試料としては、SAXS 測定同様に PS-PFMA 単体あるいは homoPS との混合物を用いた。この実験ではポリマーを TFT に溶解後、スピんキャスト法により Si 基板上に薄膜 (膜厚 200 nm 程度) を製膜し、測定用の試料とした。耐圧セルはサファイア窓付の特注のものを用い、試料の反射率はサファイア窓を通じて測定した。膨潤度の計算に当たっては薄膜試料において膜厚方向のみに膨潤すると仮定し、初期膜厚と膜厚変化から膨潤度を算出した。

### 2.2.4 ナノ多孔化試料の構造測定

膨潤時の構造を凍結したナノ多孔化構造を作成し、内部構造を観察した。試料は今回も PS-PFMA 単体あるいは homoPS との混合物であり、TFT に溶解後、溶液を Si 基板上に滴下し CO<sub>2</sub> 処理用の試料とした。

ナノ多孔化処理は以下の手順により行った。まず試料を耐圧セルに入れ、その耐圧セルをウォーターバス (AS ONE Thermo Max TM-2) に浸して温度を制御した。CO<sub>2</sub> 圧力はクーリングヘッド付 HPLC ポンプ (JASCO PU-2086 Plus) による送液および背圧弁 (JASCO SCF-Bpg) による排出により制御した。一定温度・圧力で 2 時間膨潤させた後 CO<sub>2</sub> を 10 ml/min で送液しながら耐圧セルを不凍液に徐々に漬け、等圧的に温度を下げ膨潤構造を凍結した。不凍液の温度は -10 °C とした。そして CO<sub>2</sub> を背圧弁を用いて 0.5 MPa/min で減圧し、多孔化試料を得た。クーリングヘッドの冷却には Thomas TRL-108E を用い、温度クエンチ用不凍液の冷却には AS ONE LTC-450 を用いた。

CO<sub>2</sub> 処理を行った試料は表面エネルギーの低い PFMA ドメインにより被覆されているため、内

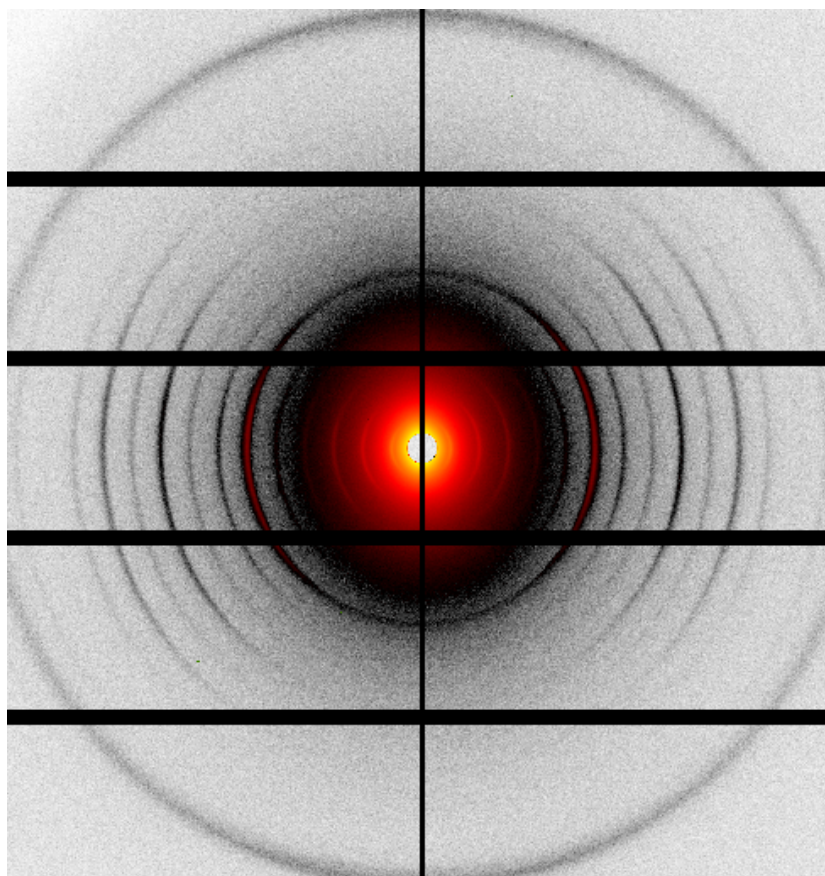


図 2.5 鶏の腱由来のコラーゲンの SAXS 散乱像。水平方向がコラーゲンの繊維方向に対応している。画像は PILATUS 1M を用いて Photon Factory BL-6A にて撮影。X 線波長 1.5 Å、カメラ長 2 m、露光時間 30 s に設定。

部構造を測定するためにはこの最表面層を除去する必要がある。本研究では Reactive Ion Etching (RIE) による異方的なエッチング処理により、この最表面層の除去を行った。RIE はプラズマ化させた気体を電圧印加により電場方向に加速し、それを試料に照射することによりエッチングを行う装置である。RIE 装置は SAMCO Model-BP1 を用いた。エッチングガスは  $\text{CF}_4$  を使い、流量 10 ml/min、40 Pa、エネルギー 75 W の条件に設定した。この条件においてエッチング速度は約 1 nm/s であり、10 秒のエッチングにより表面を除去した。

電子顕微鏡は Field-emission 型の電子顕微鏡である Hitachi S-4800 を使い、加速電圧は 10 kV とした。また、必要に応じて試料のチャージアップを防ぐために Pt/Pd によるコーティングを行ってから測定を行った。

## 2.3 結果・考察

### 2.3.1 膨潤構造のその場観察およびナノ多孔体の形成

#### PS-PFMA 単体の構造転移

まず、PS-PFMA 単体からなる試料の  $\text{CO}_2$  膨潤構造を SAXS により測定した。SAXS 測定では温度を 60 °C に固定し、圧力を 30 MPa まで変化させて構造転移を測定した。得られた散乱パターンの円環平均を図 2.6 に示す。まず膨潤前には  $1 : \sqrt{3} : 2$  の比でブラッグピークが観察され、6 回

対称性を持つ構造の形成が示唆された。PS-PFMA の組成比から、PFMA をコアとする Hexagonal Cylinder 構造が形成されていると考えられる。そして CO<sub>2</sub> により 10 MPa まで加圧を行った結果、ピーク比が 1 : 2 : 3 へと変化した。これは典型的な Lamellae 構造由来の散乱であることから、CO<sub>2</sub> による PFMA ドメインの優先的な膨潤により体積分率が見かけ上変化し、秩序 - 秩序相転移が誘起されたことが示唆された。また、15 MPa ではピーク比が 1 : 2 : 4 に変化した。こちらも同様に Lamellae 構造であると考えられる。通常 Lamellae 構造では整数次の位置にブラッグピークが観察されるが、ドメイン間の体積比によってはブラッグピークの消滅が見られる。今回の場合は体積比が膨潤により PS:PFMA = 2:1 と変化したため、3 次ピークが消滅したと考えられる [57]。

低圧では選択溶媒による構造転移として一般的に見られる転移挙動が観察された一方で、高圧においては低圧と異なる構造転移が見られた。20 MPa 以上まで加圧すると low-*q* 側に散乱の立ち上がりが見られ、Lamellae 構造からさらに別の構造へと転移したことが示唆された。今回の構造転移ではブラッグピーク比の変化ではなく、形状因子と思われる散乱の出現が見られていることから、ミクロ相分離状態は維持されているものの長距離の対称性が失われたことを示唆している。また、この low-*q* の散乱が形状因子であると仮定した場合、散乱の極小部分が相対的に 1:2 の場所に現れていることから、シート状の構造が形成されていると考えられる。

また、高圧における散乱パターンには特徴的な圧力応答が見られた。図 2.7 に示すように 25 MPa から 30 MPa へとステップ状に加圧を行った結果 low-*q* 側で見られていた散乱が弱まり、代わりにブラッグピークが強まるのが加圧直後において観察された。その後再び low-*q* 側の散乱が強まり、25 MPa で見られていたものと同様の散乱パターンへと戻った。このことから、膨潤試料内部に閉じた CO<sub>2</sub> 相が存在し、その部分が急激な加圧により変形を受け圧力応答が示されたと考えられる。

これらの散乱パターンの特徴から、形成されている構造として推察されるのはベシクル状の構造である。ベシクルもラメラ構造同様にブロックコポリマーの二層膜を構成要素とした構造であるが、ラメラと異なり二層膜の長周期的な積層は発生せず、散乱パターンには二層膜の厚みに由来する形状因子が見られる。またベシクル内部には閉じた CO<sub>2</sub> 相が内包されているため、圧力の急激な上昇に対しては内部の CO<sub>2</sub> 相が押しつぶされ、ラメラ状の積層構造が一時的に発現することが考えられる。

膨潤構造を実空間でも測定するために、膨潤状態を凍結した構造であるナノ多孔化構造を作製し、電子顕微鏡観察を行った。得られた結果を図 2.8 に示す。まず低圧においては線状のパターンや平面部分が観察され、これは SAXS で観察されたラメラ構造と一致している。15 MPa 処理のサンプルでは 10 MPa 処理のものとは比べ平面部分が多く見られ、これは 15 MPa 処理の場合は界面に平行に積層した構造を形成していることを示唆している。今回の場合表面が PFMA ドメインで覆われた方がエネルギー的に安定であるため、安定配向は表面に対して並行に積層したラメラ構造である。つまり同じラメラであっても 15 MPa で処理した場合の方が、エネルギー的に安定であると考えられる。これはポリマーが高圧でより可塑化された結果、より安定な配向を実現できたことを示唆している。

一方で高圧で CO<sub>2</sub> 処理を行ったサンプルについて見てみると、低圧とは大きく異なる結果が得られた。20 MPa では表面が半球状に隆起した構造や、ポリマー膜がループを形成し内部が中空となっている構造が観察された。膜厚は 25 nm 程度と低圧で観察されたラメラ構造の周期長と同等であることから、この膜は PS-PFMA の二層膜であると考えられる。25 MPa 以上で CO<sub>2</sub> 処理したものはラメラ構造との違いがより顕著となり、二層膜構造の間に 100 nm スケールの空孔が存在する構造が観察された。このような空孔のサイズはブロックコポリマーが形成する構造よりもはるかに大きなものであり、CO<sub>2</sub> 中においても空孔はほぼ CO<sub>2</sub> のみで占有されていたことが推察される。

SEM 測定で明らかになったように、高圧で CO<sub>2</sub> 処理を行ったサンプルの構造は二層膜から構成され内部に閉じた CO<sub>2</sub> 相を内包する構造であった。しかしながら通常の溶媒系で見られるベシクル構造とは明らかに異なる特徴を持っている。まずブロックコポリマーがベシクル構造を形成した場合

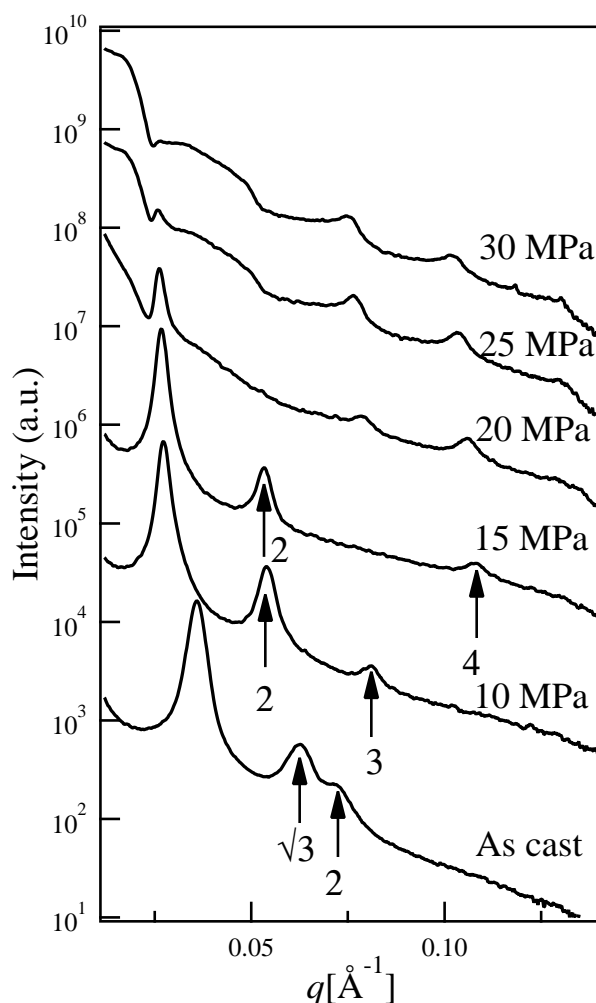


図 2.6 PS-PFMA 単体からなるサンプルの 60 °C における SAXS プロファイルの CO<sub>2</sub> 圧力依存性。プロファイル中、ピークの下に書かれた数字がそれぞれの一時ピークと比較した場合の相対的なピーク位置を表す。

にはポリマーが溶解し CO<sub>2</sub> 相に分散するが、今回は膨潤構造が維持されている。加えて、二層膜は多くの場所で完全に閉じたループを形成しておらず、枝分かれによりネットワーク構造を形成している。通常のブロックコポリマー・溶媒系で見られるような逆相シリンダーやベシクル構造が見られずに、このような“泡状構造”と呼ぶべき構造が観察されたことは、CO<sub>2</sub> 膨潤による構造転移というこの系の特殊性を反映した現象であると考えられる。

#### ブレンドサンプルの構造転移

次に初期 PFMA 分率を調整する目的で homoPS を混合させたサンプルの構造転移挙動を調べた。サンプルは重量比で PS-PFMA:homoPS = 87:13 あるいは 77:23 としたものを調整した。これらの試料についても SAXS による CO<sub>2</sub> 膨潤構造測定およびナノ多孔化構造の測定を行った。今回も温度を 60 °C に固定し、圧力を 30 MPa まで変化させ構造転移を調べた。

まず、それぞれのサンプルの SAXS 測定結果を図 2.9 に示す。まず混合比 87:13 のサンプルについて見てみると、膨潤前は  $1 : \sqrt{3} : 2$  の比でブラッグピークが観察され、PS-PFMA 単体のサンプルと同様にシリンダー構造を形成していることが示唆された。一方でこのサンプルを CO<sub>2</sub> 中で 10 MPa



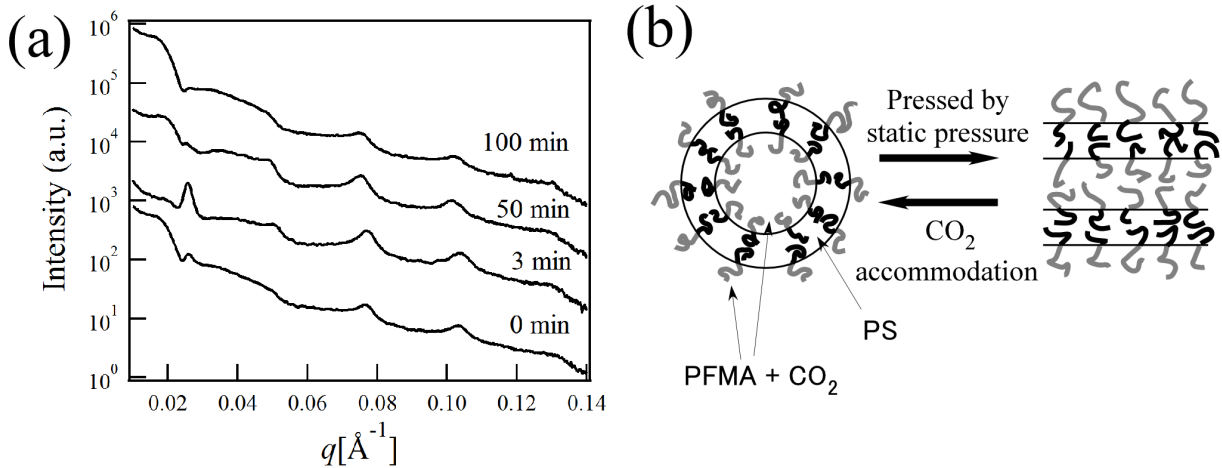


図 2.7 (a)PS-PFMA 単体から成るサンプルを 25 MPa から 30 MPa までステップ上に加圧した際に観察された、散乱プロファイルの経時変化。0 分が加圧直前を表す。(b) 圧力変化の際に発生していると推察される構造の変化。ベシクル状の中空構造が加圧を受けて一時的に積層構造へと戻り、その後再び安定構造である中空構造へと戻る。

まで加圧させると、ピーク比が変化したもののラメラ構造を示すピーク比とはならず、PS-PFMA 単体とは異なる構造が形成されたことが示唆された。この  $\text{CO}_2$  中で観察されたピーク比はブロックコポリマーで典型的に見られる構造のピーク比とは一致しなかったものの、2 次ピークの相対位置が  $10 \rightarrow 15 \text{ MPa}$  へと  $\text{CO}_2$  を加圧するにつれ  $1.83 \rightarrow 1.93$  と変化することが観察された。これは構造が徐々にラメラ構造へと近づいているためと考えることができ、 $10\text{-}15 \text{ MPa}$  ではシリンダーとラメラの中間的な構造である、共連続構造が形成されていることが推察される。

次に混合比 77:23 のサンプルの構造転移についても  $15 \text{ MPa}$  までの構造を見てみると、こちらの場合も膨潤前はシリンダー構造を形成していることが観察された。一方で今回の場合は  $10 \text{ MPa}$  まで加圧した場合であっても  $1 : \sqrt{3} : 2$  のピーク比が維持された。これは他の 2 つのサンプルに比べ初期 PFMA 分率が小さいため、 $\text{CO}_2$  中で見かけの PFMA 分率が上昇した場合でも他の構造へと転移するのに十分な PFMA 分率に達しなかったためであると考えられる。ただし  $10 \text{ MPa}$  よりも高い圧力では混合比 87:13 のサンプルと同様ピーク比が変化し、 $12.5, 15 \text{ MPa}$  で 2 次ピークの相対位置がそれぞれ  $1.83, 1.86$  と  $\sqrt{3}$  および  $2$  の間の値をとったことから、シリンダー構造が転移し共連続構造が形成されたことが示唆された。

このようにいずれのサンプルにおいても  $15 \text{ MPa}$  までは高圧になるに従い徐々にピーク比が整数次へと近づく現象が観察されたものの、それ以上の圧力ではラメラとは大きく異なる構造が観察された。 $20 \text{ MPa}$  まで加圧したところ両方のブレンドサンプルにおいて PS-PFMA 単体の場合と同様に、散乱パターンに大きな変化が見られ形状因子と思われる散乱が観察された。ただし今回の場合にはブラッグピークが完全に消滅し、対称性を維持している部分が構造転移により完全に消失していると考えられる。また、散乱パターンが形状因子由来であると考えれば PS-PFMA 単体での場合と同様にシート状の構造が形成されていると考えられる一方、加圧により形状因子が一時的に弱まると言った圧力応答は観察されず、今回の構造には試料内部に閉じた  $\text{CO}_2$  が存在しないことが考えられる。これらのことから、今回のブレンドサンプルにおいては泡状構造とは異なる構造が形成されていることが示唆された。

この高圧における構造について実空間で観察するため、今回もナノ多孔化試料を作成し電子顕微鏡観察を行った。得られた結果を図 2.10 に示す。ナノ多孔体においても PS-PFMA 単体のサンプルと

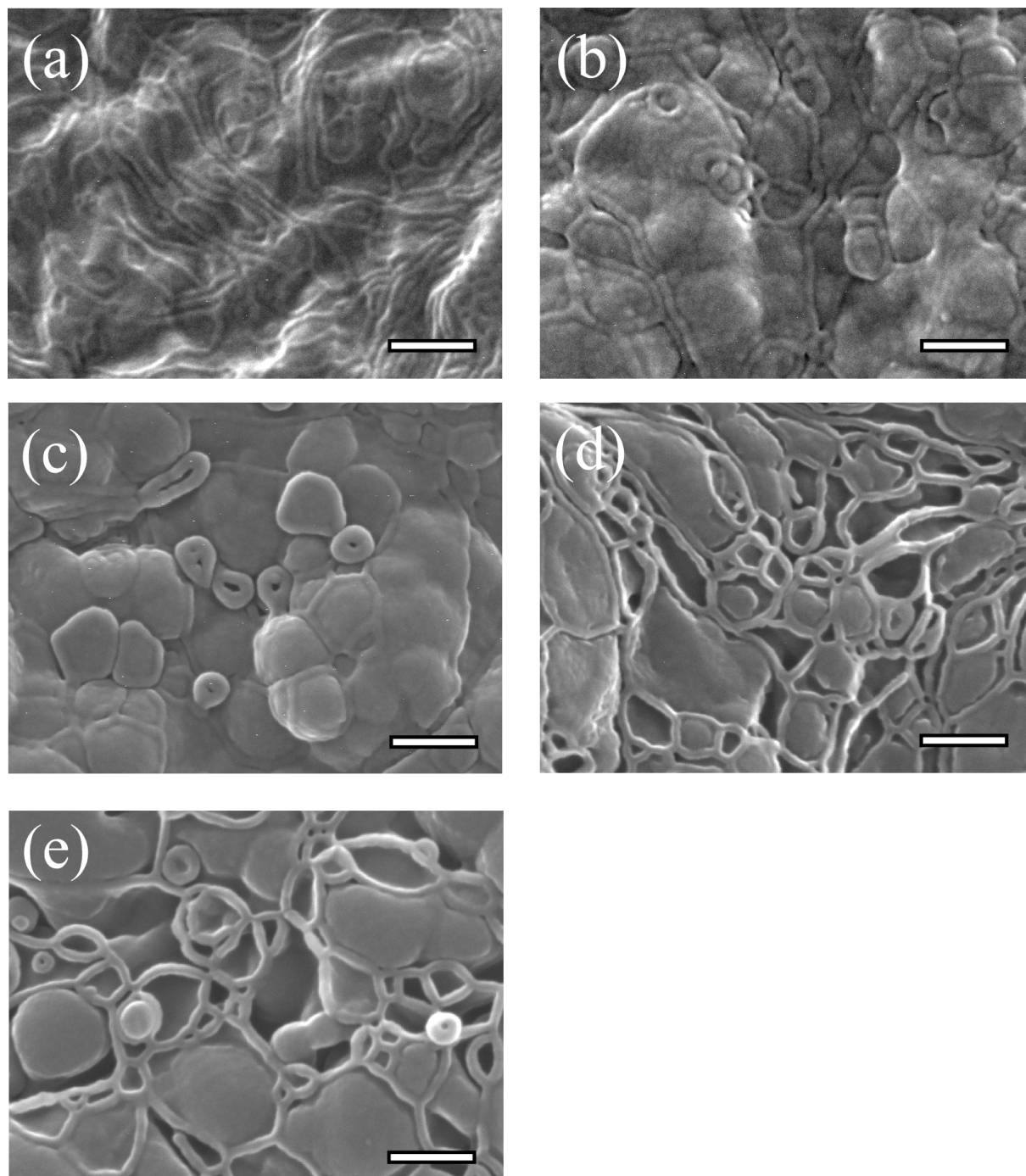


図 2.8 PS-PFMA 単体の試料を  $\text{CO}_2$  処理した際に形成されたナノ多孔化構造。処理温度はいずれも  $60^\circ\text{C}$  であり、圧力はそれぞれ (a)10 MPa, (b)15 MPa, (c)20 MPa, (d)25 MPa, (e)30 MPa。スケールバーは全て 200 nm を表す。

は大きく異なる結果が得られた。泡状構造で見られたような数 100 nm オーダーの空孔は観察されず、また空孔同士が連結されていることが観察された。この空孔の連結性は膨潤状態において加圧による圧力応答を示さなかったこととも一致している。泡状構造では連続相はポリマー部分だけなのに対し、このサンプルではポリマー・空孔部分が 3 次元的なネットワークを形成しているスポンジ状の構造であると言える。また、SAXS においては高圧においては形状因子のパターンからシート状

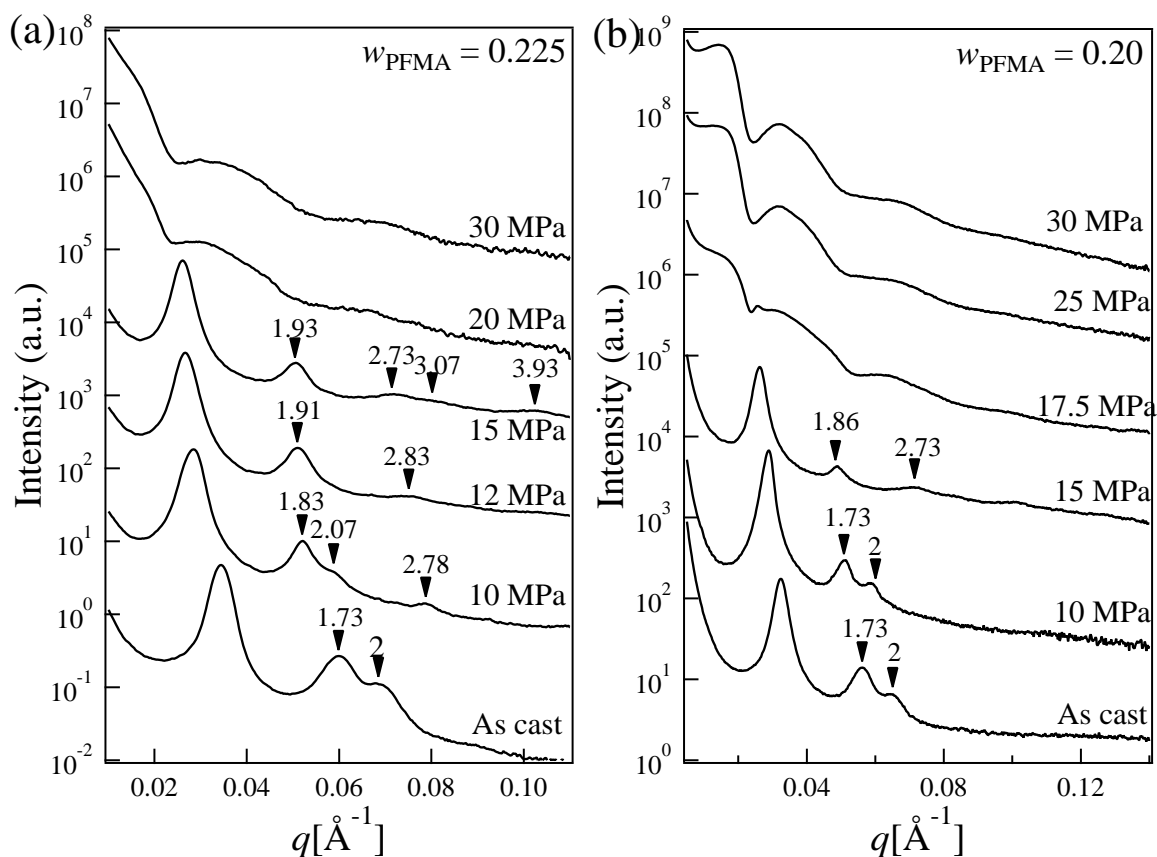


図 2.9 PS-PFMA および homoPS のブレンドサンプルにおける SAXS プロファイルの  $\text{CO}_2$  圧力依存性。測定温度はいずれも  $60^\circ\text{C}$ 。サンプル内における PFMA 重量分率はそれぞれ (a)0.225、(b)0.20。

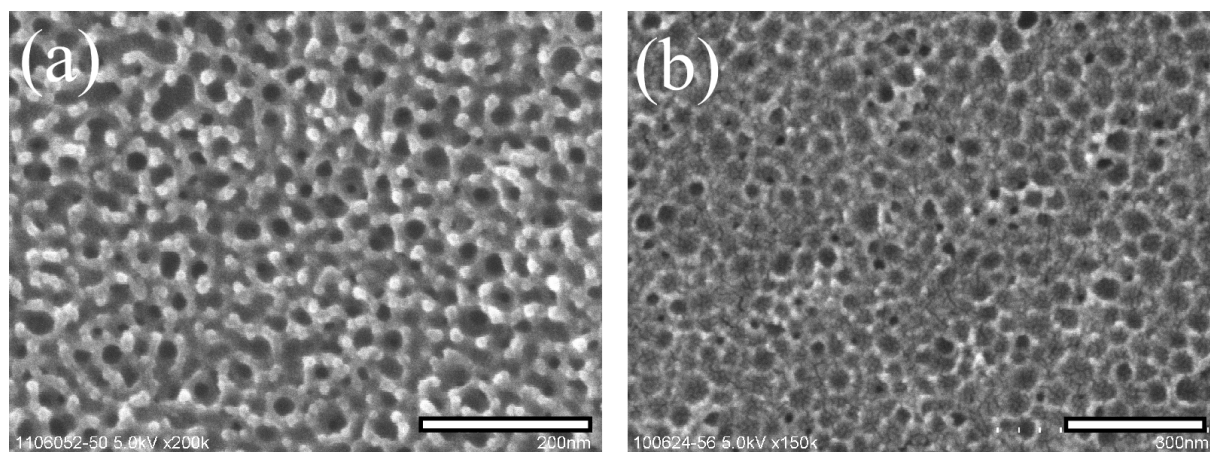


図 2.10 PS-PFMA と homo-PS とのブレンドサンプルを  $60^\circ\text{C}$ , 30 MPa において  $\text{CO}_2$  処理した際のナノ多孔化構造を SEM により観察した結果。サンプル内における PFMA 重量分率はそれぞれ (a)0.225、(b)0.20。

の構造が形成されていることが示唆されたが、これはスポンジの壁の厚みに由来しているものと考えられる。

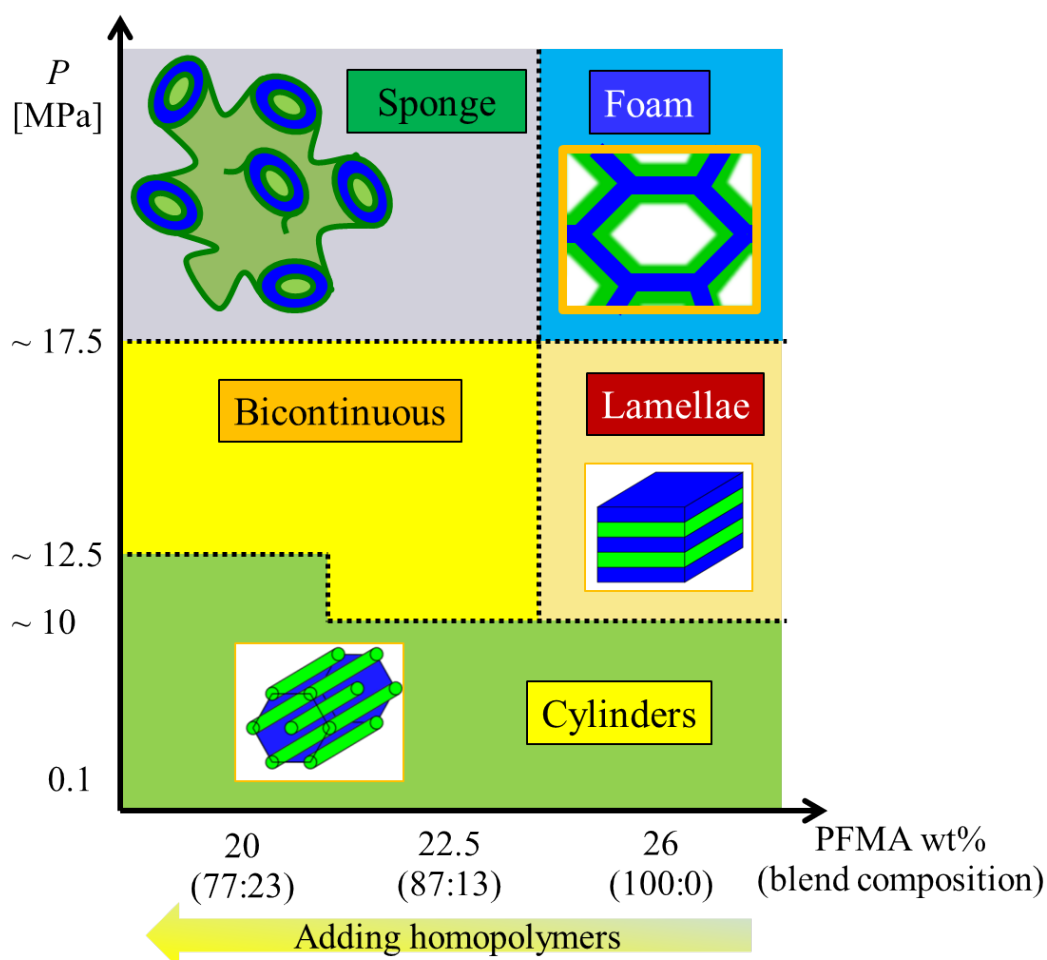


図 2.11 構造測定により観察された構造を PFMA 分率および CO<sub>2</sub> 圧力でまとめた相図。

#### 構造転移についての小括

実験を行った初期 PFMA が異なる 3 種類のサンプルの、膨潤構造の圧力依存性について図 2.11 にまとめる。様々な構造が観察されたが、構造転移は低圧側と高圧側で見られる挙動の 2 つに大別できる。

まず低圧についての構造転移を見ていると、ブロックコポリマー単体では CO<sub>2</sub> 中でラメラを形成したものの、homoPS を加えて PFMA の見かけの体積分率 ( $f_{\text{PFMA}}$ ) が低下した場合には共連続構造が見られた。さらに高 homoPS 分率のサンプルでは、CO<sub>2</sub> 中でもシリンダー構造が観察された。これらラメラ 共連続 シリンダーという構造の変化は  $f_{\text{PFMA}}$  の低下と定性的に一致しており、従来のブロックコポリマーと選択溶媒からなる系で見られる挙動と一致する。

一方で高圧における構造転移については、低圧とは大きな違いが見られた。 $f_{\text{PFMA}}$  の変化から期待される構造転移としてはラメラ 逆相シリンダー (PS ドメインをコアとするシリンダー) への転移や、共連続 ラメラといった転移が期待されるが、実際に高圧で観察されたのは泡状構造やスポンジ状の構造であった。これらの構造は低圧における構造を反映したものであるが、従来の系では見られなかった特徴を持っている。この転移挙動は本研究のブロックコポリマーおよび CO<sub>2</sub> からなる系の特徴を反映した構造転移であると推察される。

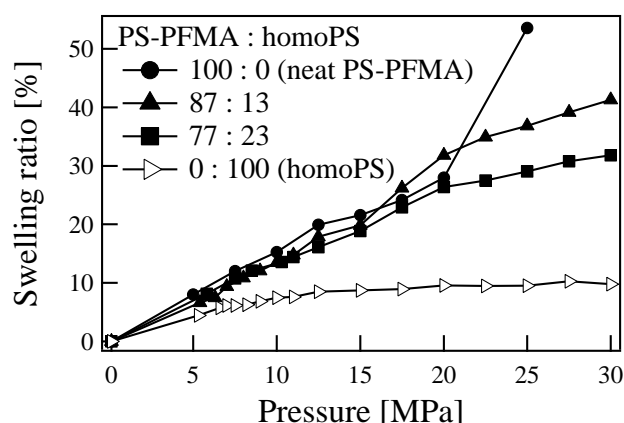


図 2.12 PS-PFMA 単体、PS-PFMA と homo-PS とのブレンド、あるいは homoPS のみのサンプルの 60 °C における CO<sub>2</sub> 膨潤度測定結果。

### 2.3.2 膨潤度測定による構造転移挙動の評価

#### 膨潤度測定結果

これまで見てきた構造転移では PFMA 初期分率および CO<sub>2</sub> 圧力を変数として相図を描いた。しかしながら一般的に構造を決定する変数はドメイン間の組成比であり、今回の場合も実質的には  $f_{PFMA}$  の変化により決定されていると考えられる。そこで  $f_{PFMA}$  の変化を定量的に調べるために、CO<sub>2</sub> 膨潤度の測定を行った。これにより、PFMA 初期分率および CO<sub>2</sub> 圧力の変化を  $f_{PFMA}$  の変化に規格化し、構造転移が一般的な系と同様に組成比の変化に誘起されているか、あるいは他の要因が関係しているかどうかについて検討を行った。

膨潤度測定は反射率膜厚計を用いて行った。サンプルとしては構造転移測定を行った試料である PS-PFMA 単体あるいは homoPS とのブレンドサンプル、加えて比較として homoPS のみからなる試料を用意した。測定温度は構造転移を測定した温度と同じ 60 °C に設定し、圧力を等温的に 30 MPa まで変化させた。膨潤度測定結果を図 2.12 に示す。まず PS-PFMA 単体のサンプルでは 20 MPa までは膨潤度の上昇は比較的緩やかであったが、25 MPa まで加圧すると膨潤度が急激に上昇することが観察された。これを構造転移挙動と比較すると、20 MPa 以上では泡状構造が観察されており、特に 25 MPa 以上では SEM 画像からもわかるように非常に大きな空孔が形成されている。このことから、膨潤挙動と構造転移挙動が一致していることがわかる。また homoPS とのブレンドサンプルについて見ると、高圧における急激な膨潤度の上昇はいずれのサンプルにも見られなかった。ブレンドサンプルにおいては高圧ではスポンジ状の構造が形成されており、SEM 画像を見ても泡状構造と比べて空孔率が低い。このことから、ブレンドサンプルにおいても膨潤と構造転移が一致していると考えられる。また、PFMA 初期分率の減少に伴い、サンプル全体の膨潤度が減少することも確認できた。

この試料全体の膨潤度から、PFMA ドメインの膨潤度測定結果について計算を行った。計算に当たっては、まず全体の膨潤度 ( $S_{total}$ ) は PS, PFMA 各ドメインの膨潤 ( $S_{wPS}, S_{wPFMA}$ ) の合計で表すことが出来ると仮定した。

$$S_{w_{total}} = S_{w_{PS}}(1 - f_0) + S_{w_{PFMA}}f_0 \quad (2.38)$$

ただしここで  $f_0$  は膨潤前におけるサンプル内の PFMA 体積分率である。今までの議論では

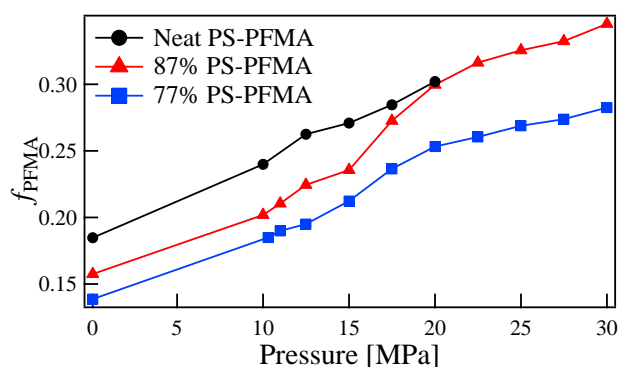


図 2.13 PS-PFMA 単体あるいは PS-PFMA と homo-PS とのブレンドサンプルにおける、CO<sub>2</sub> 中 60 °C での膨潤による  $f_{PFMA}$  の変化。

PFMA の重量分率 ( $w_{PFMA}$ ) のみを扱ってきたが、ここから体積分率を求めるためには各ドメインの密度が必要となる。PS の密度は 1.05 g/ml である一方、PFMA の密度については文献値が存在しないため、FMA モノマーの密度から見積もりを行った。ただし重合により密度は変化するため、類似の分子構造を持つ Perfluorohexylethyl methacrylate (FHMA) および重合後のポリマー (PFHMA) との密度比を用いてその変化を推定し、PFMA の密度を以下のように計算した。

$$\rho_{PFMA} = \rho_{FMA} \times \frac{\rho_{PFHMA}}{\rho_{FHMA}} \quad (2.39)$$

ただしここで  $\rho_i$  は成分  $i$  の密度を表す。 $\rho_{FMA}$ ,  $\rho_{FHMA}$ ,  $\rho_{PFHMA}$  はそれぞれ 1.59, 1.469, 1.53 g/ml であるので、 $\rho_{PFMA} = 1.63$  g/ml と計算した。これにより各サンプル内の  $f_0$  を求めた。

また式 2.38 において、 $S w_{PS}$  として homoPS の膨潤度を使用し、残りを PFMA ドメインの膨潤として  $S w_{PFMA}$  を計算した。これら膨潤度および  $f_0$  から、膨潤状態における PFMA の見かけの体積分率  $f_{PFMA}$  を計算した。

$$f_{PFMA} = \frac{100 + S w_{PFMA}}{100 + S w_{PS-PFMA}} f_0 \quad (2.40)$$

これにより求めた  $f_{PFMA}$  を図 2.13 に示す。いずれのサンプルにおいても PFMA ドメインが優先的に膨潤するため、膨潤度の増加に伴い  $f_{PFMA}$  が増加することが観察できた。

次に、それぞれのサンプルにおける  $f_{PFMA}$  を構造転移と比較し、 $f_{PFMA}$  を軸とする相図を描いた。その相図および CO<sub>2</sub> 圧力を軸とした相図との比較について図 2.14 に示す。まず CO<sub>2</sub> 圧力が低い場合 (< 17.5 MPa) について見てみると、シリンダー構造はいずれのサンプルにおいても  $f_{PFMA} < 0.19$  の領域で見られている。また、 $0.19 < f_{PFMA} < 0.24$  の領域においてはブレンドサンプルにおいて共連続構造が観察された。PS-PFMA 単体の場合には 10 MPa 以上まで加圧した  $f_{PFMA} > 0.24$  の領域においてラメラ構造が観察された。このことから、構造転移と  $f_{PFMA}$  の変化が良く一致しており、低圧においては一般的な系と同様に体積分率の変化により構造転移が誘起されていることが膨潤度測定からも支持された。

一方で高圧領域 (> 17.5 MPa) について見てみると、構造転移と体積分率変化が一致していないことがわかる。高圧では典型的なマイクロ相分離構造ではなく泡状構造やスポンジ構造が観察された。また PS-PFMA 単体の場合でラメラが形成される  $f_{PFMA}$  でもブレンドサンプルの場合スポンジ構造が形成され、構造形成は  $f_{PFMA}$  ではなく CO<sub>2</sub> 圧力の変化と相関があることが示唆された。



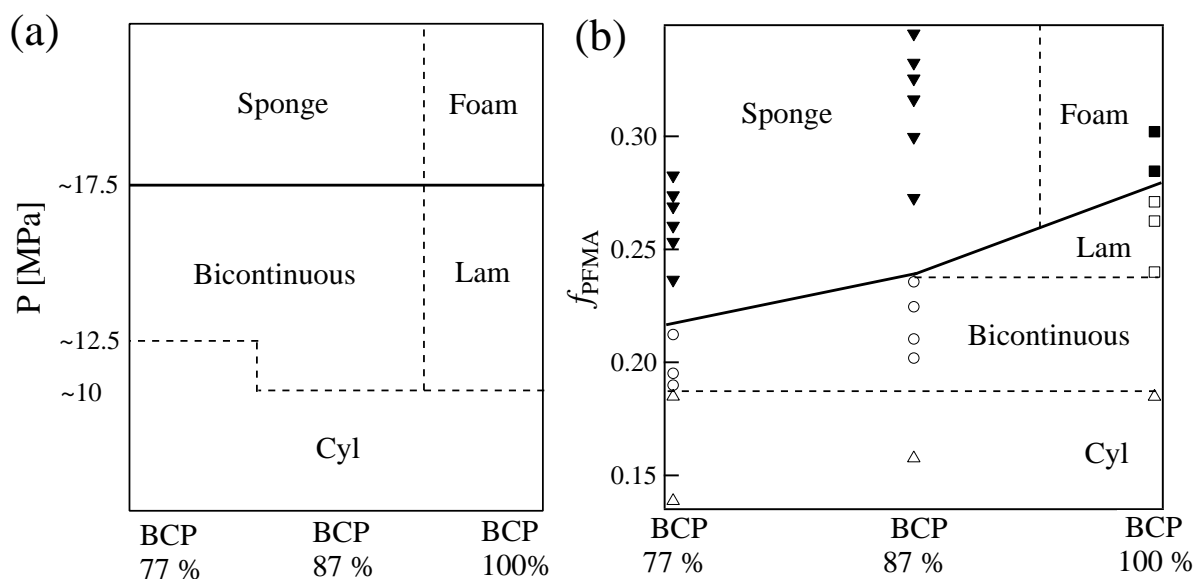


図 2.14 PS-PFMA 単体および homoPS とのブレンドサンプルにおける構造転移について、(a)CO<sub>2</sub> 圧力、(b) $f_{PFMA}$  の変化に対してまとめたもの。

#### 高圧における構造転移についての考察

今まで見てきたように、含フッ素ブロックコポリマーおよび CO<sub>2</sub> からなる系においては、一定圧力以上において通常の体積分率誘起の構造転移とは異なる転移挙動が見られた。以下、この転移挙動を示した理由について考察する。

BCP および一般的な溶媒からなる系と今回の CO<sub>2</sub> を含む系との違いについて考えてみると、最大の違いは溶媒とポリマーとの混合比を調節する際に変化させるパラメーターにある。従来の系においてはポリマーと溶媒との重量比を調整することにより混合比を変化させるが、本研究の系においては CO<sub>2</sub> の温度・圧力を制御することによりポリマー内の CO<sub>2</sub> 量を変化させている。このような違いの結果として、従来の系では混合比が変化しても溶媒とポリマーの相互作用は一定であるが、今回の場合には膨潤度の変化と CO<sub>2</sub> とポリマー間の相互作用が同時に変化する。これにより、一般的な選択溶媒中で見られる実効的な体積分率変化に誘起される OOT に加え、CO<sub>2</sub>-ポリマー相互作用の変化に誘起される構造転移が発生することが考えられる。この従来の溶媒では見られない効果により、泡状構造やスポンジ構造といった特異な構造への転移が誘起されたことが考えられる。

このような相互作用変化は CO<sub>2</sub> 膨潤の場合だけではなく、有機溶媒等の蒸気によりポリマーを膨潤させ蒸気圧を変化させた場合にも発生することが予想される。実際に選択溶媒の蒸気を利用し、蒸気圧変化により構造転移が誘起された例も報告されている [20, 21] が、この場合には典型的なマイクロ相分離構造しか見られていない。一般的な有機溶媒では臨界点が室温よりも十分に大きいため、一定以上の蒸気圧では気液相転移が発生し相互作用が不連続に変化する。溶媒が液化した時点でポリマーは膨潤するよりも溶解し、ポリマーは単体で存在するかミセル、ベシクルといった構造を形成すると考えられる。一方で CO<sub>2</sub> では超臨界状態が比較的容易に達成され、溶媒の性質が連続的に変化する。このため、溶媒蒸気中では見られないような構造転移が見られたと推測される。つまり、泡状構造やスポンジ構造は膨潤状態と溶解状態の中間的な構造であると考えられる。

また、高圧における構造に長距離周期が見られなかった理由としては、CO<sub>2</sub> の密度揺らぎ [58, 59]

が関係していることが考えられる。超臨界流体は気液相転移は示さず密度は連続的に存在するものの、気液共存曲線の延長線上に密度がわずかなエネルギー変化で大きく変化する場所が存在する。これにより流体の密度が局所的に変化する、密度揺らぎと呼ばれる現象がみられる。本研究の実験条件である 60 °C においては密度揺らぎの極大は 11 MPa 程度で見られるが、高圧においても揺らぎは存在すると考えられる。これにより CO<sub>2</sub> 体積が動的に変化した結果、周期構造の形成が阻害されたと推察される。



## 2.4 小括

この章においては膨潤誘起の秩序 - 秩序相転移 (OOT) について測定を行い、CO<sub>2</sub> 誘起の構造転移に見られる特徴を明らかにすることを試みた。実験としては PS-PFMA、あるいは homoPS とのブレンドサンプルの CO<sub>2</sub> 中における構造転移の測定を行った。その結果、低圧ではシリンダー・共連続・ラメラといった典型的なマイクロ相分離構造が観察された一方で高圧においてはスポンジ構造・泡状構造といった特異な構造が観察され、膨潤による実効的な体積分率変化以外の要因が構造転移を誘起していることが示唆された。

次に膨潤度測定を行い構造転移と体積分率変化とを比較した結果、低圧においては見かけの体積分率の変化と構造転移が定量的に一致し、一般的な BCP と同様に見かけの体積分率変化が構造転移を誘起していることが示唆された。一方で高圧においては同じ体積分率でも異なる構造が形成されていることが明らかになった。いずれのサンプルでも同じ圧力において構造転移が誘起されており、この転移は CO<sub>2</sub> の性質が変化し、ポリマーとの相互作用が変化することに由来していることが推察された。一般的な BCP 溶液の場合にはこのような溶媒との相互作用の変化が起こらず、溶媒の性質を連続的に変化させることのできる超臨界 CO<sub>2</sub> を使用したことによりこの構造転移が誘起されたと考えられる。また、長距離秩序の低い構造の形成には CO<sub>2</sub> の密度揺らぎが関係していることが推察された。このように、本研究により CO<sub>2</sub> 中における構造転移の新奇性が明らかになった。

# 第3章 膨潤構造とナノ多孔化構造との比較

## 3.1 背景

この章では膨潤状態の試料と CO<sub>2</sub> 処理後のナノ多孔体について比較を行い、減圧過程で CO<sub>2</sub> 占有部分がナノ空孔へと変換される際にサンプルにどのような変化が生じるかを考察する。まず構造について比較するために、前章で述べた膨潤構造観察と同じ条件でナノ多孔体を作製した。そして膨潤構造とナノ多孔化構造を比較することにより、減圧過程においてどのような構造変化が発生しているかについて考察を行った。

また CO<sub>2</sub> 処理によるナノ多孔体の体積変化を膨潤中の体積と比較することにより、どの程度の膨潤体積が空孔に変換されるかについて検討を行った。今までの研究においては経験的に膨潤度が高い領域で CO<sub>2</sub> 処理を行った場合にはナノ多孔体の空孔率も上昇することが知られていたが、処理条件と空孔率の定量的な関係性は明らかになっていなかった。本研究で構築した膨潤度測定装置により、膨潤体積とナノ多孔体の体積とを比較することが可能となった。

構造について比較するためには、ナノ多孔体についても広い領域の構造を統計的に測定する必要がある。SEM 測定だけでは表面近傍の部分的な構造しか観察することができず、また空孔が小さいサンプルについては構造を十分に解明できない可能性がある。そこでナノ多孔体についても、散乱による構造解析を行った。また本研究においてはナノ多孔化処理を行うサンプルの膨潤前後の体積についても比較を行う必要があったためナノ多孔化処理は薄膜試料を用いて行い、構造測定には斜入射小角 X 線散乱 (Grazing-incident Small-angle X-ray Scattering, GISAXS) を採用した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料

含フッ素 BCP としてはこの章においても Poly(styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PS-PFMA) を使用した。分子量も  $M_n = 17,700 - 6,230$  g/mol で同一である。今回もこの PS-PFMA に homoPS ( $M_n = 4,700$  g/mol) を加え、PFMA 分率を調整した試料を作製した。これらの試料は  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluorotoluene (TFT, Sigma-Aldrich より購入) に溶解させ、溶液をセルロース製シリンジフィルター (空孔径 200 nm) によりろ過した後に Si 基板上にスピンキャストした。製膜した試料は真空中で 1 日以上乾燥させた後に CO<sub>2</sub> 膨潤処理あるいは膨潤度測定に使用した。初期膜厚はいずれの場合も 200 nm 程度であった。

### 3.2.2 膨潤度測定

CO<sub>2</sub> 中における膨潤度測定は前章と同様に、反射率膜厚計を用いて行った。採用したデータとしては前章で紹介したもの (図 2.12) と同様である。

### 3.2.3 薄膜試料の CO<sub>2</sub> 処理

薄膜試料においても、前章で行ったものと同様の方法で CO<sub>2</sub> 処理を行った。耐圧セルに試料を入れ、膨潤の際にはウォーターバス (温度を 60 °C に設定) にセルを浸し温度を制御し、2 時間膨潤させた後に等圧的に温度クエンチを行った。クエンチ用の不凍液はチラー温度を -18 °C に設定し冷却した。CO<sub>2</sub> 減圧時の速度は 0.5 MPa/min とした。

バルクの場合と異なり、表面が均一な薄膜を用意し CO<sub>2</sub> 処理を行えば処理前後の体積変化を容易に求めることができる。本実験ではエリプソメトリーにより試料薄膜の膜厚および屈折率を測定し、それぞれの変化から空孔導入による体積変化を求めた。エリプソメトリーとは薄膜試料に偏光を入射させ、振幅と位相の変化から試料膜厚と屈折率を求める方法である。まず CO<sub>2</sub> 処理前後の膜厚をそれぞれ  $t_0, t_1$  とすると、そこから求めた体積変化  $\Delta V_t$  は

$$\Delta V_t[\%] = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \times 100 \quad (3.1)$$

と求めることができる。また屈折率から体積変化を求めたい場合、Lorentz-Lorenz の関係式から試料の空孔率  $p$  をまず求める [51, 60]。

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = (1 - p) \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \quad (3.2)$$

ただしここで  $n_0, n_1$  はそれぞれ CO<sub>2</sub> 処理前後における屈折率である。またここから体積変化  $\Delta V_n$  を次のように求めることができる。

$$\Delta V_n[\%] = \frac{p}{1 - p} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.2.4 斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定

ナノ多孔化構造について定量的に測定するため、斜入射小角 X 線散乱 (Grazing-incident Small-angle X-ray Scattering, GISAXS) による測定を行った。GISAXS の概要を図 3.1 に示す。一般的な SAXS の場合はバルクの試料に試料を透過させ散乱光を得るが、厚さが数 10 ~ 数 100 nm 薄膜の場合においては単純な透過法では十分な散乱が得られない。そのため、GISAXS と呼ばれる手法により基板上に存在する薄膜試料の内部構造を測定する手法が用いられる [20, 22, 61-64]。GISAXS ではポリマーの全反射角よりわずかに大きい角度で X 線を入射させ、散乱光を得る。これにより薄膜試料であっても散乱体積を稼ぐことができる。ただしこの手法においては X 線は単純に透過するだけでなく、試料と基板との界面において反射する。そのため、一般的な SAXS に比べ散乱光が複雑化するという特徴がある。多くの場合散乱は異方的となり、 $q_y$  方向には面内方向に関する情報、 $q_z$  方向には面内方向に関する情報が得られる。ただしここで散乱ベクトルは次のように定義される [61, 62]。

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} \{ \cos \theta \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \} \quad (3.4)$$

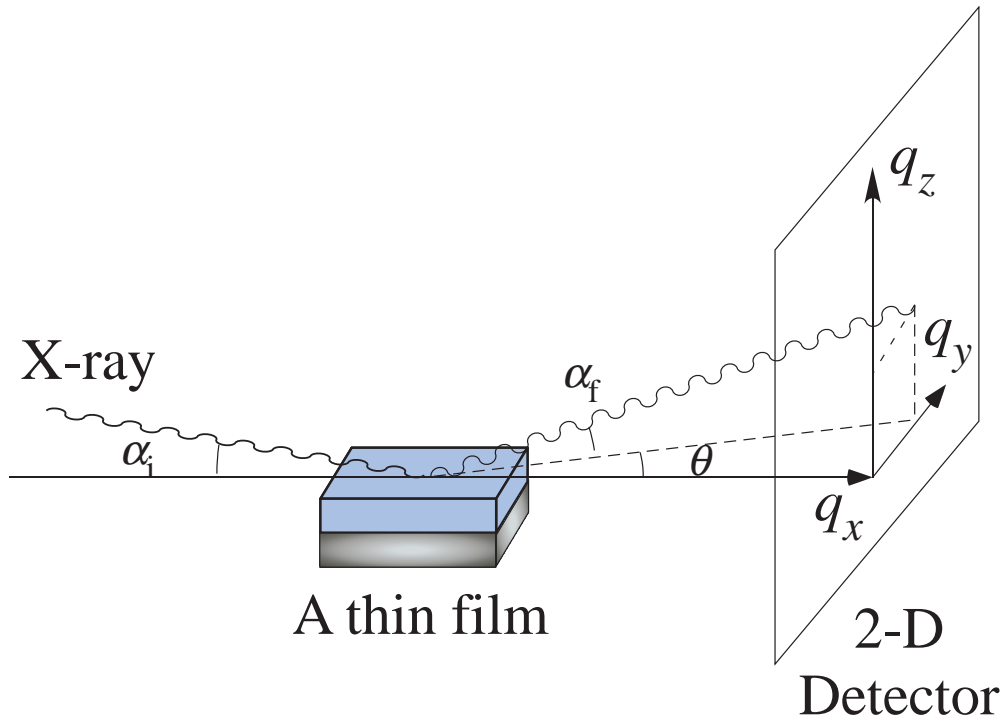


図 3.1 GISAXS 測定の概略図。

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} \{\sin \theta \cos \alpha_f\} \quad (3.5)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \{\sin \alpha_f + \sin \alpha_i\} \quad (3.6)$$

ただしここで  $\lambda$  は X 線の波長、 $\alpha_f$  は入射角、 $\alpha_i$  は散乱 X 線と  $xy$  平面のなす角、 $\theta$  は散乱 X 線の  $xy$  平面に対する投影と  $x$  軸とがなす角である。(図 3.1 参照。)

この GISAXS における散乱光は、主に 4 つの成分に分離することができる [62, 64]。(i) 試料に入射した X 線が散乱し、散乱光がそのまま検出器に到達する、(ii) 試料に入射した X 線が基板で反射した後で散乱し、その散乱光がそのまま検出器に到達する、(iii) 試料に入射した X 線が散乱し、散乱光が基板で反射した後に検出器に到達する、(iv) 試料に入射した X 線が基板で反射した後で散乱し、その散乱光が再び基板で反射した後に検出器に到達する、の 4 種類である。このうち (i), (ii) の成分が特に強く表れることが知られていて、それぞれ T, R などと表現される。この 2 つの見分け方としては T 成分は反射を介さないために X 線の入射角に依存せずほぼ一定の位置に散乱が発生する一方、R 成分は反射を介する成分であるために入射角に依存して散乱パターンが変化する点が挙げられる。それに加えて、基板界面における反射率は角度の上昇とともに減少するため、R 成分の強度も角度増加に伴い低下する。よって GISAXS 測定においては複数の異なる角度で測定を行い T, R 成分を区別するのが一般的である。

GISAXS 測定は Photon Factory (PF) BL-6A、あるいは SPring-8 BL-03XU において行った。散乱実験においては  $q_z$  方向に強い散乱やダイレクトビームの鏡面反射が発生するため、一般的な円形のビームストッパー (BS) ではなく  $q_z$  方向に伸びた短冊状の BS を使用した。ただし BS を使用すると散乱が完全にさえぎられ  $q_z$  方向の散乱を観察できないので、必要に応じて薄い金属板をアテニューエーターとして用いた。角度の補正は PF においてはコーラゲンの散乱パターンから行った。例えば 6 次ピークにおける  $q$  は  $2\pi/(657/6) = 0.0574\text{\AA}^{-1}$  と計算できるため、そこにおける中心から

の角度は散乱角が微小角である場合  $q$  の定義より

$$\theta \approx 2 \sin(\theta/2) = \frac{\lambda}{2\pi} q = 1.37 \times 10^{-2} \text{rad} = 0.39^\circ \quad (3.7)$$

と計算される。ただしここで X 線の波長は BL-6A における波長  $\lambda = 1.5\text{\AA}$  である。これにより検出器 1 ピクセルあたりの角度 ( $d\theta/dp_x$ ) が計算できるため、基準となる検出器のピクセル位置と角度を定義すれば、その基準位置に鏡面反射が出る場合にその基準角度となっていることがわかる。SPring-8 で実験を行った際にはまずビーム強度を試料台の高さに対してスキャンし、ビームが基盤とわずかに接触する位置を求めた。そしてその位置において角度を変化させて X 線強度をスキャンし、強度が最大となる角度を  $0^\circ$  と定義した。検出器としては Image Intensifier (I.I.) 付属 CCD カメラ (浜松ホトニクス社製) あるいは PILATUS (DECTRIS 社製) を用いた。

### 3.3 結果

#### 3.3.1 ナノ多孔体の構造測定結果

##### PS-PFMA 単体のサンプル

CO<sub>2</sub> 中における構造転移について測定した結果は前章で示した通りである。PS-PFMA 単体の場合においては膨潤前は PFMA をコアとするシリンダー構造が形成され、CO<sub>2</sub> 中においてはラメラ構造への転移が観察された。さらに高圧においてはラメラが 1 層ずつ剥離した構造である泡状構造が見られている。この結果を踏まえ CO<sub>2</sub> 処理後のナノ多孔化サンプルの構造について測定し、ナノ多孔体に膨潤構造がどの程度反映されているかについて検討を行った。

図 3.2 に PS-PFMA 単体からなる試料薄膜の GISAXS 像を示す。まずスピンキャスト後に乾燥以外の処理を行っていない As Cast サンプルの散乱 (図 3.2(a)) を測定した結果、対称性の低い構造が観察された。 $q_y$  方向にピークが見られたことから一定の距離相関を持つマイクロ相分離構造が形成されていることが示唆されたものの、高次ピークは見られず対称性の低い構造となっていることが示唆された。バルクでは As Cast 状態でもシリンダーのパッキングが観察されたが、この違いはサンプルの調整法にあると考えられる。バルク試料を製作した際には溶液をキャストしてから溶媒が蒸発するまでに比較的長い時間がかかるが、薄膜を調整する際のスピンキャストでは溶媒がごくわずかの時間で揮発するため、構造が形成される前にポリマーがガラス化し長距離のパッキングが形成されなかったためと考えられる。実際、PS-PFMA を一度 CO<sub>2</sub> 処理し、その後熱アニーリングを行ったサンプル (図 3.2(b)) に関しては大きく異なる散乱が観察された。この場合には円環状のパターンが弱まり、複数のスポット状のピークが見られた。このスポットは角度に依存して位置が変わるものと変わらないものが存在し、鏡面反射に近い部分に現れているピークのうち角度に依存する成分は鏡面反射を中心として  $q_z$  軸に対し  $60^\circ$  の位置に表れている。また、アテニューエーターの裏にもスポットが存在することが示唆された。これらは 6 回対称の構造に由来するものであり、基板に垂直な面において 6 方格子構造が形成されていることを示唆している。ここから、シリンダーが基板に対して平行に積層しているヘキサゴナルシリンダー構造が形成されていることが考えられる。PS-PFMA においてはフッ素化ポリマーである PFMA の表面エネルギーが PS に比べて十分に低いため、表面は PFMA に覆われていると考えられる。この拘束条件下でシリンダーが形成された結果、シリンダーも平行積層が安定化されたと考えられる。

次に CO<sub>2</sub> 処理を行ったサンプル (図 3.3) について見てみると、膨潤前のサンプルとは異なる散乱が得られた。10 MPa で処理したサンプルについて見てみると、6 回対称を示唆していたピークが消滅し、アテニューエーター裏の  $q_z$  方向に複数の散乱スポットが表れていることが示唆された。この散

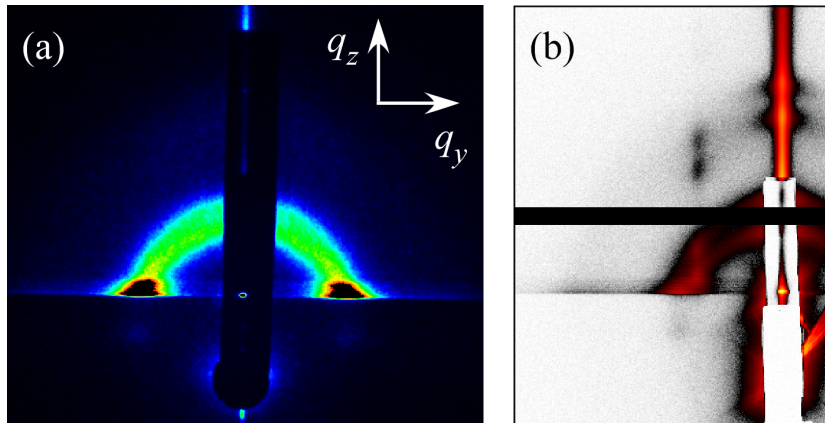


図 3.2 PS-PFMA 単体の薄膜試料の GISAXS 測定結果。入射角はいずれも  $0.20^\circ$ 。散乱像において、水平方向が  $q_y$ 、垂直方向が  $q_z$  方向である。(a) は As Cast 薄膜からの散乱像であり、I.I. 付属 CCD カメラで撮影。(b) は  $\text{CO}_2$  中で温度  $60^\circ\text{C}$ ・圧力  $15\text{ MPa}$  でナノ多孔化処理をした後に、真空中  $150^\circ\text{C}$  で 100 時間熱アニーリングした試料からの散乱像であり、PILATUS300k を用いて撮影。

乱パターンは一方向に周期的に配列した構造に由来していると考えられ、ラメラ構造の形成が示唆された。この膨潤によるシリンダー ラメラへの構造転移はバルクの結果とも一致している。また  $q_y$  方向にも高次ピークを含む散乱ピークが観察され、図 3.4 に示したようにそのピーク比は 1:2 であった。このことからラメラ構造の存在が示唆される。また、 $q_y$  方向と  $q_z$  方向のピークの間には円環状の散乱も見られている。シリンダー構造と同様に最安定の配列は基板に平行に積層した状態であると考えられるが、散乱像からはラメラ構造は基板に対して様々な角度を持った領域が存在する多結晶的な構造となっていることが考えられる。これは  $10\text{ MPa}$  では  $\text{CO}_2$  による可塑性が不十分で最安定配向の形成が十分に進まなかったためであると推察される。実際  $15\text{ MPa}$  における散乱像を見ると  $q_y$  方向のピークは明確に見られるものの、 $q_z$  方向への散乱が強まっていることが観察された。これは可塑性効果が強まった結果、平行積層の割合がより大きくなったことを示唆している。

次にバルク試料では泡状構造が見られた圧力 ( $> 20\text{ MPa}$ ) で  $\text{CO}_2$  処理を行ったサンプルについて見てみると、薄膜の場合もラメラ構造からの転移が見られた。 $20\text{ MPa}$  においては構造因子と考えられるピークが残っているが、 $q_y$  方向の低角側の散乱が強まっていることがわかる。実際に  $q_y$  方向のピーク比を求めた場合でも、ピーク比が 1:2.6 とラメラのピーク比から大きく外れていることがわかる。これは低角側に散乱が発生した結果、ブラッグピークと重なりピークが見かけ上低角側に現れたことに由来すると考えられる。このことから大きなスケールの構造が形成され始めていることが示唆され、バルクの場合と同様に大きな空洞を持つ泡状構造が出現していると考えられる。また  $30\text{ MPa}$  まで加圧した場合ラメラの積層によるピークは完全に消滅し、非常に不規則な構造が形成されていることが示唆された。ここから、構造が完全に泡状構造へと転移したことが考えられる。バルクにおいては  $30\text{ MPa}$  においてもラメラの積層が部分的に残っていることが示唆されたが、これはバルク内部のラメラが泡状構造へと転移するためには他のポリマーを空間的に排除する必要があるため、ラメラからの転移が速度論的に阻害されたためと考えられる。一方の薄膜においてはそのような阻害要因が生じなかったため、ラメラが全て泡状構造へと転移できたと考えられる。



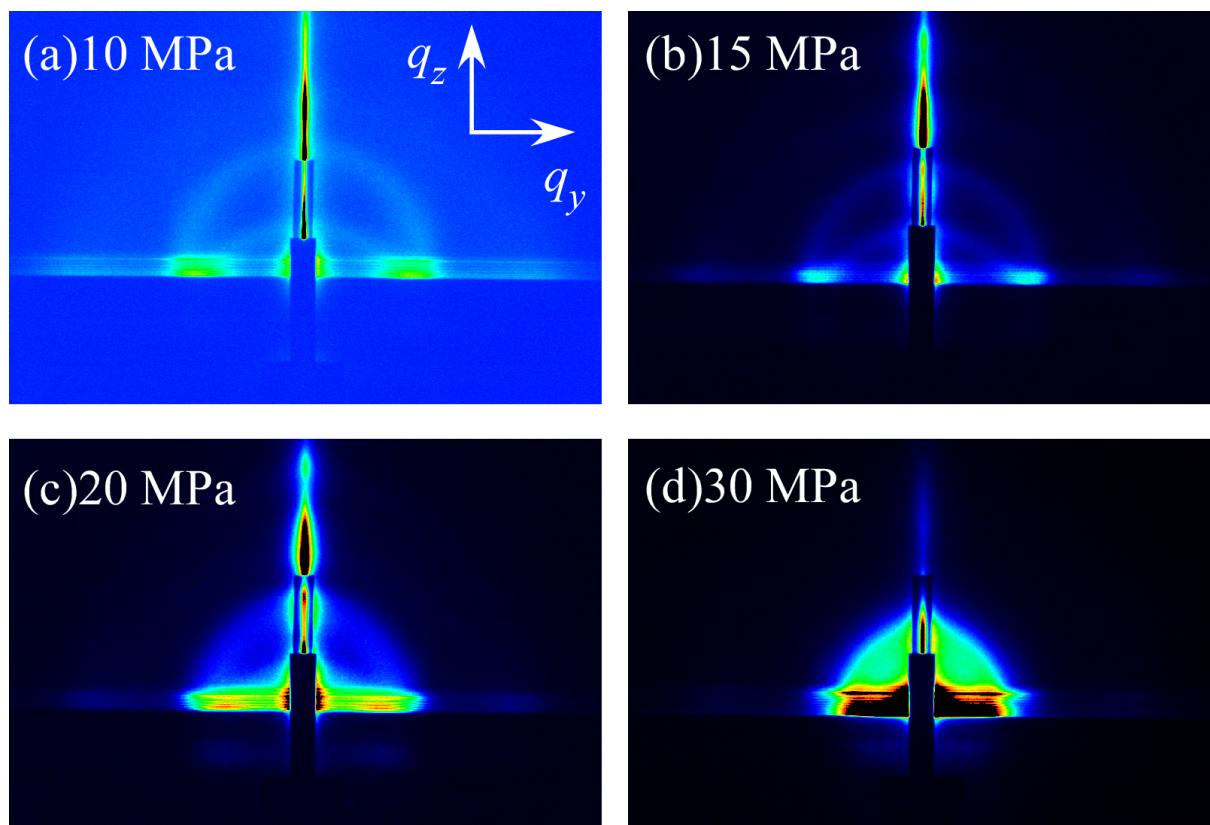


図 3.3 PS-PFMA 単体の薄膜試料を  $\text{CO}_2$  により処理したサンプルの GISAXS 測定結果。入射角は  $0.20^\circ$ 。散乱像において、水平方向が  $q_y$ 、垂直方向が  $q_z$  方向である。処理温度は  $60^\circ\text{C}$  であり、処理圧力はそれぞれ (a)10 MPa, (b)15 MPa, (c)20 MPa, (d)30 MPa。画像は全て II 付属 CCD カメラで撮影。

#### homoPS とのブレンドサンプル (ブレンド比 87:13)

次に PS-PFMA と homoPS からなるブレンド薄膜の構造について測定を行った。図 3.5 に混合比 87:13 のサンプルの GISAXS 散乱像を示す。PS-PFMA 単体のサンプルと同様に、As Cast サンプルには明確な構造の対称性は見られなかった。また 10 MPa で  $\text{CO}_2$  処理を行ったサンプルは同圧力で処理した PS-PFMA 単体のサンプルと同様に、 $q_z$  方向には距離相関に由来すると考えられる散乱が見られた。一方で  $q_y$  方向の散乱を比較すると、高次ピークの位置に違いが見られた。ブレンドサンプルにおいてはラメラのような整数比ではなく、図 3.6 に示すようにおよそ 1 次ピークからの相対位置が  $\sqrt{3} \sim 2$  程度の場所にブロードなピークが見られた。これはバルクの場合と同様に、シリンダーとラメラの中間的な構造である共連続的な構造が形成されていることを示唆している。また 15 MPa で処理したサンプルについて見てみると、こちらも PS-PFMA 単体の場合と同様に  $q_z$  方向のピークが 10 MPa 処理のものに比べ明確になっていることが観察された。一方で 10 MPa 処理のものと同様に、 $q_y$  方向の高次ピークは整数比にはならなかった。このことはラメラが基板に対して平行に積層しているだけではなく、基板に対して垂直な方向にも何らかの周期性を持った構造が存在していることを示唆している。考えられる構造としては、ラメラの層間をつなぐ連結点が存在し、その連結点が一定の距離相関を持ってラメラの面内に配列している Perforated Lamellae [65] などが挙げられる。ラメラのような積層構造を基本としている点は膨潤状態のバルクで見られた構造とやや異なるが、これは減圧過程で構造が変化したためではなく、薄膜中であるために完全に等方的なサンプル

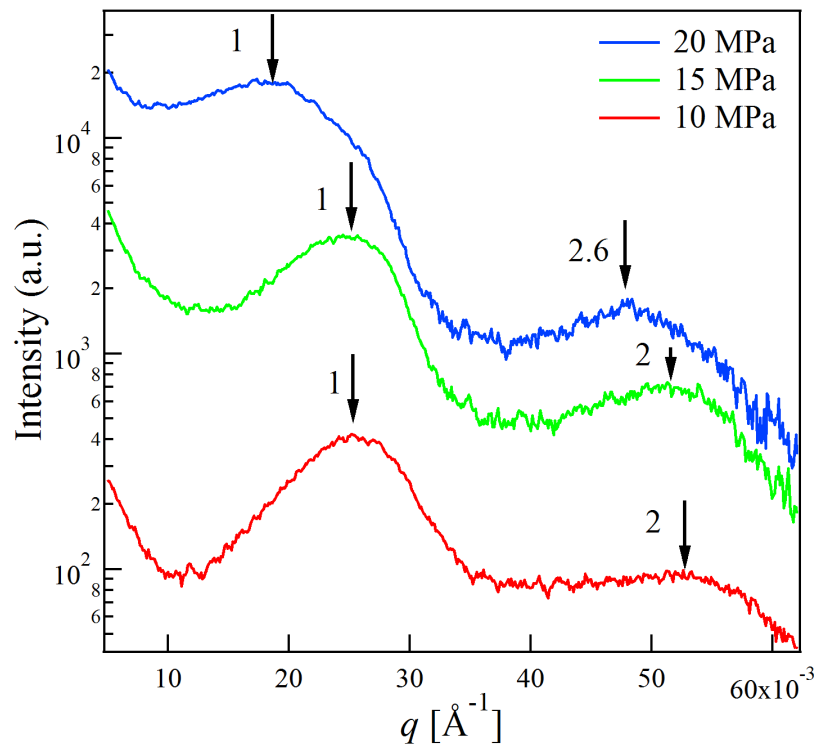


図 3.4 図 3.3 の散乱像における、Yoneda Wing 上における強度プロファイル。原点の  $q_y$  位置は鏡面反射の中心の  $q_y$  に対応する。矢印が各プロファイルにおいて 1 次ピークが見られる位置を 1 とした場合の相対的なピーク位置である。

ではなく基盤と平行に配列した構造が安定化されたためであると考えられる。

またスポンジ構造が観察された高圧領域 (> 20 MPa) における構造を観察した結果、バルクとは明らかに異なる構造転移が見られた。まず 20 MPa で  $\text{CO}_2$  処理を行ったサンプルについて見てみると、円環状のパターンの  $q_z$  軸との交点上にピークが見られる一方で  $q_z$  軸上には高次ピークは観察されず、長距離秩序が失われたことを示唆している。ただし  $q_y$  方向の散乱を見てみると、高次ピークが明確に残っている。また 30 MPa で処理を行ったサンプルについて見てみても、 $q_y$  方向の高次ピークは消滅しているものの依然として 1 次ピークが明確に観察された。これらの結果は薄膜においては高圧で処理を行った場合でも距離相関が残ることを示しており、ブラッグピークが完全に消滅し形状因子のみが観察されたバルクサンプルとは明確に異なっている。

このように大きな差が生じた理由としては低圧で見られたようなバルクと薄膜の拘束条件の差も考えられるが、減圧過程で構造が変化した可能性も高い。このように判断できる理由は、後で述べる膨潤体積と  $\text{CO}_2$  処理によるナノ多孔体の体積増加を比較した結果も踏まえて議論する。

homoPS とのブレンドサンプル (ブレンド比 77:23)

混合比 77:23 のサンプルについても同様の GISAXS 測定を行った。それぞれの試料における散乱像を図 3.7 に示す。この場合は、ブレンド比 87:13 のサンプルとも異なる散乱像が得られた。まずバルクのサンプルではシリンダー構造が見られた 10 MPa で  $\text{CO}_2$  処理を行ったサンプルを見てみると、これまでのサンプルと同様に円環状のピークが観察された。しかし円環は  $q_y, q_z$  軸方向に加え、 $q_z$  軸に対して  $\pm 60^\circ$  の角度においてもわずかに強度が大きくなっている。これは基板に垂直な面に 6



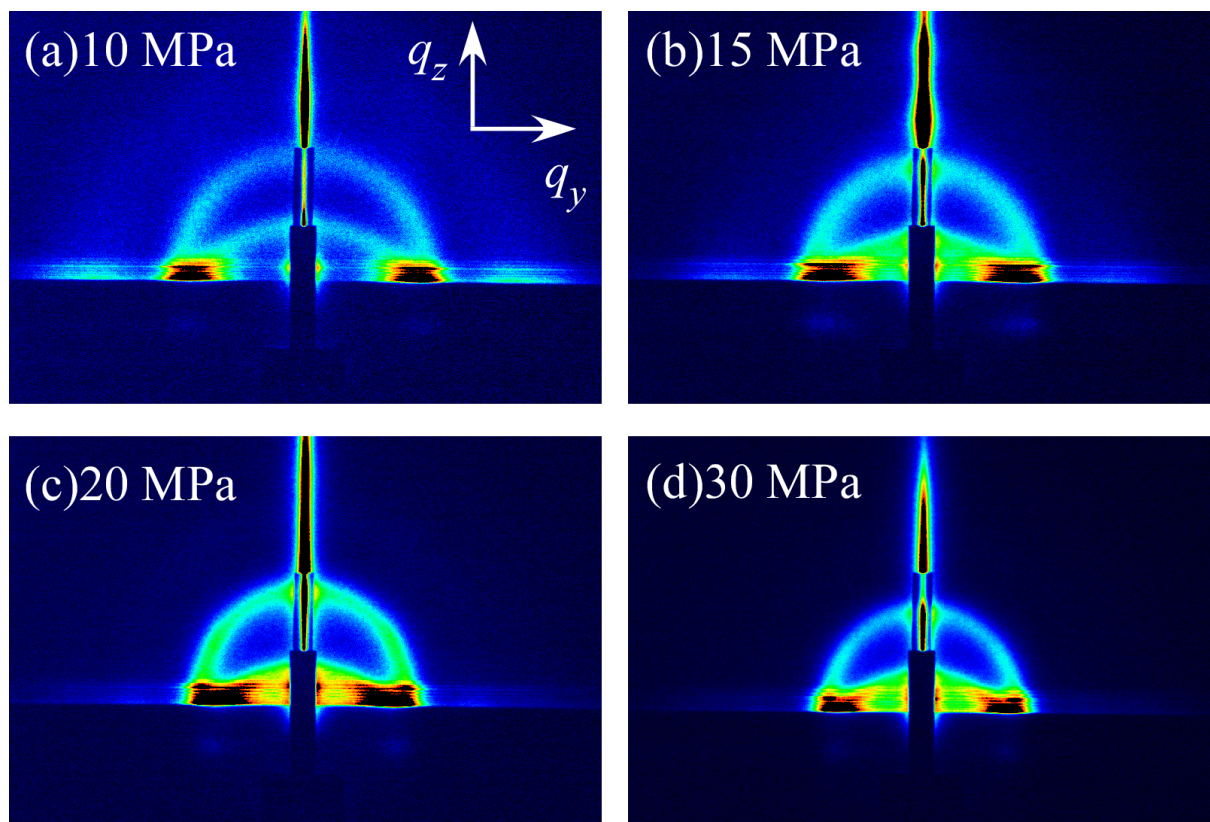


図 3.5 PS-PFMA および homoPS とのブレンド（混合比 87:13）の薄膜試料を  $\text{CO}_2$  により処理したサンプルの GISAXS 測定結果。入射角は  $0.20^\circ$ 。散乱像において、水平方向が  $q_y$ 、垂直方向が  $q_z$  方向である。処理温度は  $60^\circ\text{C}$  であり、処理圧力はそれぞれ (a)10 MPa, (b)15 MPa, (c)20 MPa, (d)30 MPa。画像は全て II 付属 CCD カメラで撮影。

回対称構造が形成されていることを示唆している。このような対称性を持つ構造としては、シリンダーが基板に対して平行に配向した構造などが考えられる。しかしながら  $q_y$  方向のピークを見てみると図 3.8 に示すように  $\sqrt{3}$  程度の場所に 2 次ピークが生じており、面内方向にも 6 回対称が見られている。このピーク比は基板に対して平行ではなく垂直に配向したシリンダーで見られるものである。ここから考えられる構造としては、シリンダーが様々な方向に向いた多結晶的な構造が考えられ、基板に対して垂直に配向しているシリンダーの格子に由来する散乱が  $q_y$  方向の  $\sqrt{3}$  のピークとして表れたと考えられる。最安定である平行配向が実現しなかった理由としては、PS-PFMA 単体の場合と同様可塑化が不十分で長距離秩序の再形成が進まなかったことが考えられる。

次にバルクでは共連続構造が見られた 15 MPa で処理を行ったサンプルについて見てみると、円環状の散乱が見られるなど、散乱パターンは 10 MPa のものと大きくは変わっていない。ただし  $q_y$  方向の高次ピークを見てみると、2 次ピークのピーク比が  $\sqrt{3}$  よりも大きくなっていることがわかる。このことから、バルク同様にシリンダーから共連続構造への構造転移が誘起されていることが示唆された。ただし混合比 87:13 のサンプルと比較すると、 $q_z$  軸上に見られたピークが不明確になっている。このことから、混合比 77:23 のサンプルにおいては Perforated Lamellae のような異方性を持つ構造ではなくより等方的な共連続構造が形成されていることが考えられる。混合比 87:13 のサンプルにおいては組成比がラメラにより近かったため、ラメラに似た構造が形成されやすかったことが推察される。

さらに高圧で処理したサンプルについても構造を測定した結果、混合比 87:13 のサンプル同様に

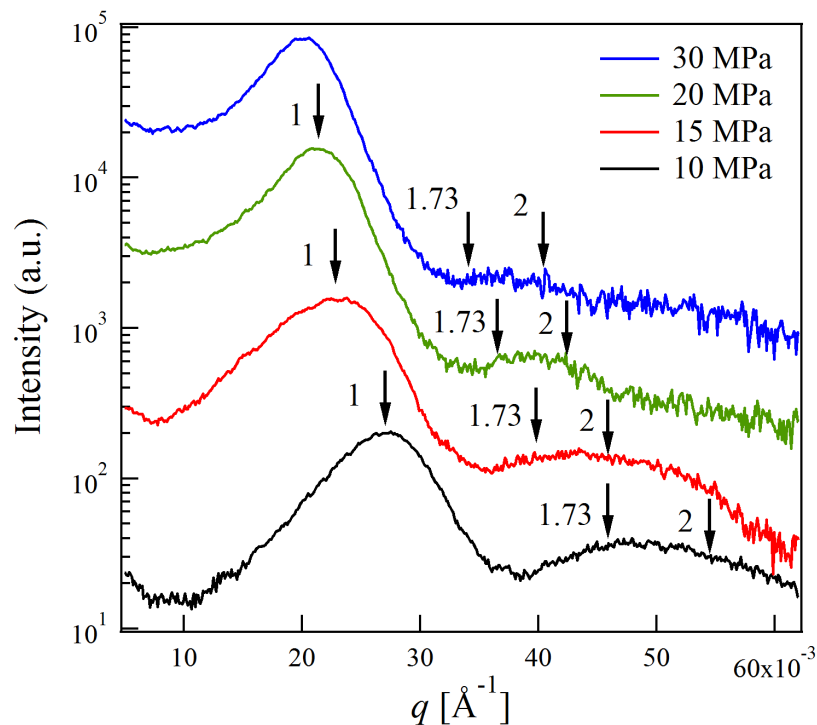


図 3.6 図 3.5 の散乱像における、Yoneda Wing 上における強度プロファイル。原点の  $q_y$  位置は鏡面反射の中心の  $q_y$  に対応する。矢印が各プロファイルにおいて 1 次ピークが見られる位置を 1 とした場合の相対的な位置である。いずれのプロファイルも相対位置  $\sqrt{3} \sim 2$  程度の場所に高次ピークが出現していることがわかる。

バルクとは明らかに異なる構造を示した。20 MPa や 30 MPa においては明確にブラッグピークが残っており、バルクでは完全に消滅した長距離秩序が明確に残っていることが示唆された。加えて 30 MPa であっても  $q_y$  方向には 1 次ピークだけではなく 2 次ピークが明確に観察され、混合比 87:13 のサンプルよりも高い長距離秩序を保っていることが示唆された。

### 3.3.2 膨潤状態とナノ多孔体の体積の比較

次に、CO<sub>2</sub> 中において膨潤により増加した体積（膨潤度）と CO<sub>2</sub> 処理後の空孔導入による試料体積の増加を比較した。CO<sub>2</sub> 中における膨潤度は反射率膜厚計により測定した。ナノ多孔化による体積変化は薄膜試料の膜厚・屈折率をエリブソメトリーにより測定し、それぞれの空孔導入による変化から式 3.1, 3.3 を用いて計算した。

比較した結果を図 3.9 に示す。いずれのサンプルにおいても膨潤度よりもナノ多孔体の体積は減少しており、減圧過程において体積が減少していることが示された。また PS 分率が高い試料ほど体積減少が高いことが示唆され、ここには示していないが homoPS を CO<sub>2</sub> 処理した場合には体積変化が全く観察されず、空孔が導入されていないという結果が得られた。減圧は試料を冷却し PS ドメインを冷却した状態で行っているが、この結果はポリマーがガラス状態であっても CO<sub>2</sub> の脱膨潤時に収縮が起こることを示唆している。つまりガラス化され主鎖の運動が制限された状態であっても、マクロスケールでの収縮が可能であることを示している。先行研究においては homoPS を CO<sub>2</sub> 処理すると自由体積の大きさが増加する [66] ことが報告されていたが、今回の結果を踏まえると空隙 1 つの大きさは増大するものの、空隙の空間的な密度が減るために試料全体の中の自由体積の総量は変化し



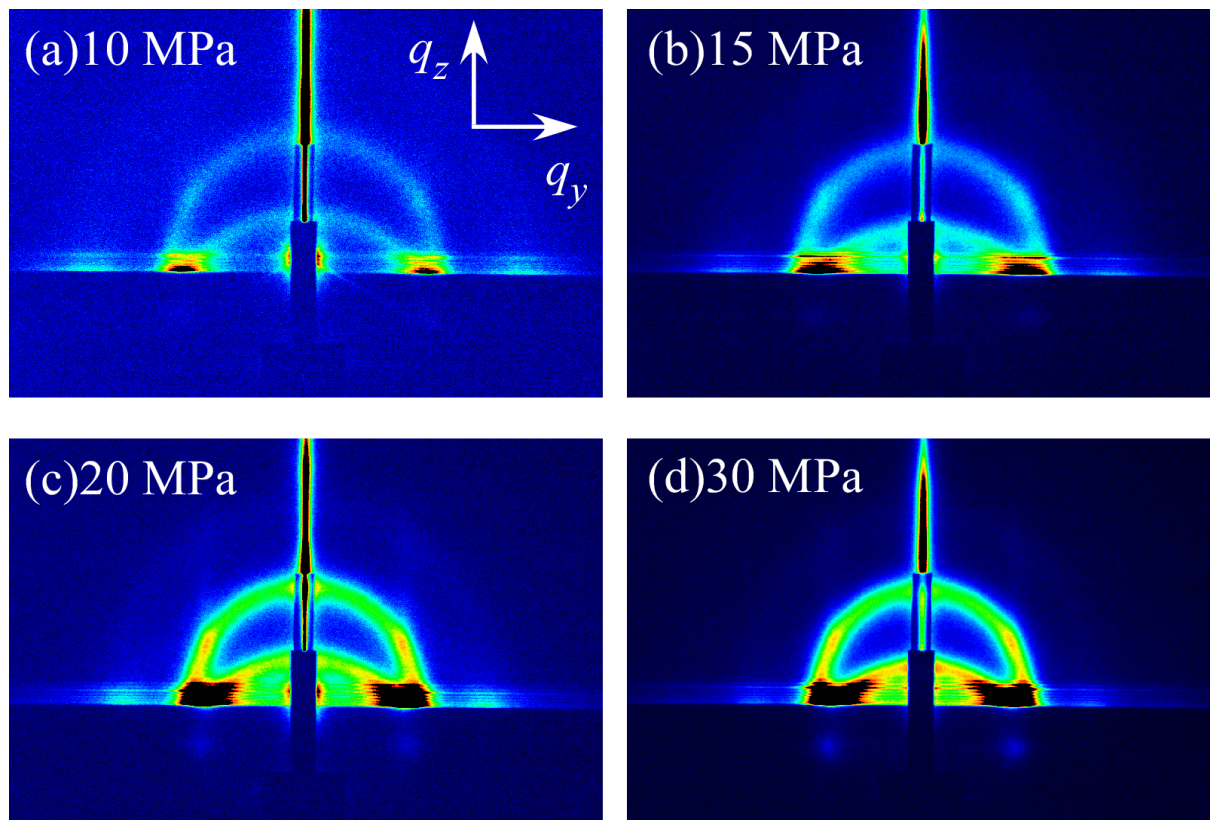


図 3.7 PS-PFMA および homoPS とのブレンド（混合比 77:23）の薄膜試料を CO<sub>2</sub> により処理したサンプルの GISAXS 測定結果。入射角は 0.20°。散乱像において、水平方向が  $q_y$ 、垂直方向が  $q_z$  方向である。処理温度は 60 °C であり、処理圧力はそれぞれ (a)10 MPa, (b)15 MPa, (c)20 MPa, (d)30 MPa。画像は全て II 付属 CCD カメラで撮影。

ていないことが考えられる。この PS ドメインの脱膨潤が体積減少の原因であると推察される。

実際に PS ドメインの収縮により膨潤状態からの体積減少が説明できるかどうか確認するために、以下のような計算を行った。まず全体の膨潤度 ( $Sw_{total}$ ) は以下の式のように、各ドメインの膨潤 ( $Sw_{PS}$ ,  $Sw_{PFMA}$ ) の合計から表すことができるとする。

$$Sw_{total} = Sw_{PS} (1 - f_0) + Sw_{PFMA} f_0 \quad (3.8)$$

ただしここで  $f_0$  は PFMA ドメインの初期体積分率である。減圧の際に PS ドメインが完全に脱膨潤すると仮定すると、CO<sub>2</sub> 処理により処理前から増加する体積は  $\Delta V_{calc} = Sw_{PFMA} f_0$  として計算できる。このようにして計算した  $\Delta V_{calc}$  と実際の測定結果を比較したのが図 3.10 である。まず 20 MPa 付近までの低圧で処理したサンプルを見てみると、PS-PFMA 単体のサンプルにおいてはブレンドサンプルに比べ 15 MPa や 20 MPa で計算値と実測値の違いが大きいことが観察された。これはラメラ構造の場合においては共連続構造に比べ PS ドメインの連結性が低く、ナノ多孔化構造を維持できずに収縮しやすいためであると考えられる。ラメラであっても層の間をつなぐ欠陥部分が適度に存在すれば構造を支えられると考えられるが、15 MPa においては GISAXS で見られたように長距離周期が改善し平行積層成分が多くなった結果、脱膨潤が 10 MPa の場合より進みやすかったためと考えられる。20 MPa においては泡状構造が出現し始める圧力であり、GISAXS からも大きな構造の形成が示唆されていた。このような構造が測定光を散乱した結果、測定誤差が増えた可能性が

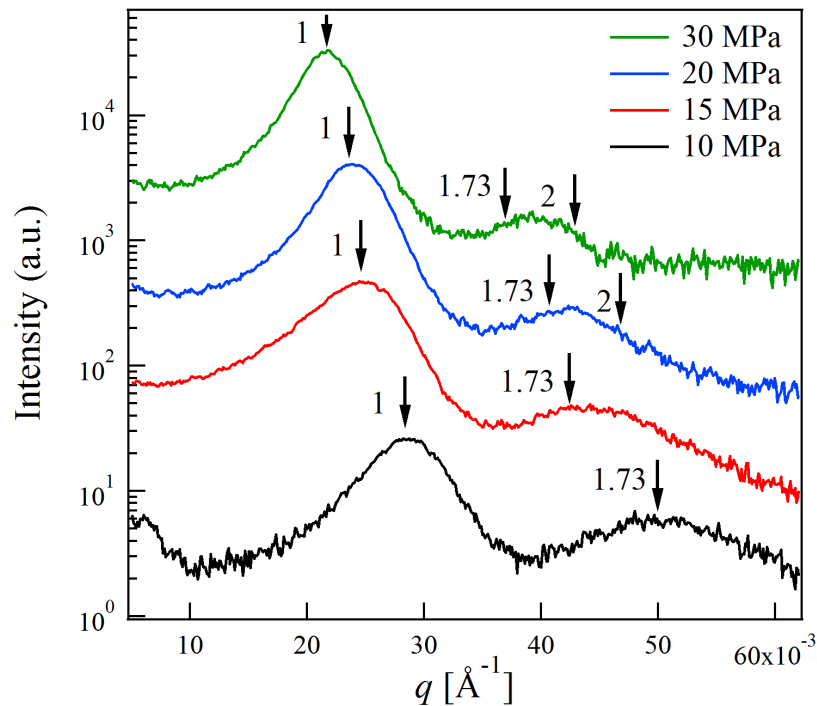


図 3.8 図 3.7 の散乱像における、Yoneda Wing 上における強度プロファイル。原点の  $q_y$  位置は鏡面反射の中心の  $q_y$  に対応する。矢印が各プロファイルにおいて 1 次ピークが見られる位置を 1 とした場合の相対的な位置である。10 MPa においては高次ピークはピーク比  $\sqrt{3}$  の場所に現れている。それよりも高圧で処理した場合、相対位置  $\sqrt{3} \sim 2$  程度の場所に高次ピークが出現していることがわかる。

ある。実際、25 MPa や 30 MPa では空孔サイズが非常に大きいため測定がうまく行えなかった。ただしシリンダーや共連続構造や形成され、マトリックスの連結性が十分に確保できている場合には計算値と実測値が良く一致しており、PS ドメインの脱膨潤が体積減少の原因であることを支持する結果となった。

一方で 25 MPa, 30 MPa といった高圧で処理したサンプル（膜厚測定が行えたブレンドサンプルのみ）を見てみると、計算値よりも実測値が有意に減少していることがわかる。この更なる減少は、高圧において形成された構造と関係があると考えられる。高圧においては前章で議論したようにスポンジ構造といった特徴的な構造が形成されている。SEM 像から判断してもその構造の空孔径はポリマー鎖の大きさよりも有意に大きく、膨潤状態の試料内部には  $\text{CO}_2$  のみからなる部分が存在していたことが考えられる。このような部分が脱膨潤の際により大きく収縮したため、単純に PS ドメインの収縮を考えた場合よりも大きな脱膨潤が発生したと考えられる。この過程においてマイクロ相分離構造の構造周期も変化すると考えられ、結果として GISAXS 測定で見られたようにナノ多孔体には膨潤状態では見られなかった明確な構造周期が観察されたと考えられる。

また、ホモポリマーにおいてはナノ空孔が導入されなかったにも関わらず BCP を利用した場合には導入できた理由は、BCP のブロック鎖が界面により拘束されているためと考えられる。含フッ素 BCP において非フッ素化ドメインをガラス化させた後に  $\text{CO}_2$  を減圧させるとフッ素化ドメインも脱膨潤するが、界面に拘束されているためにホモポリマーで実現したような macroscale の体積収縮が許されず、局所的に収縮した結果ナノ多孔体が得られたと考えられる。従来の研究では減圧前にマトリックスをガラス化させることは発泡による空孔の膨張を防ぐという役割が論じられていた

### 第 3 章 膨潤構造とナノ多孔化構造との比較

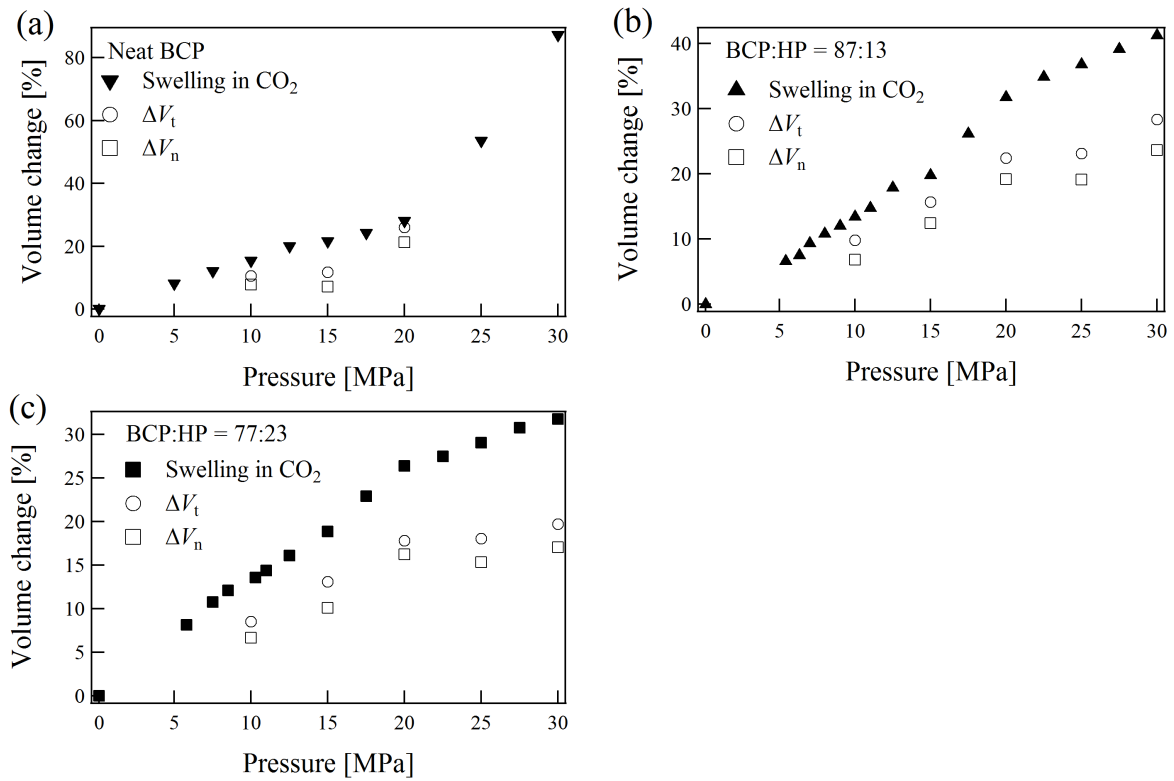


図 3.9 (a)PS-PFMA 単体、(b) 混合比 87:13 のブレンドサンプル、(c) 混合比 77:23 のブレンドサンプルにおける、膨潤度とナノ多孔化による体積変化の比較。 $\Delta V_t$ ,  $\Delta V_n$  がそれぞれ膜厚および屈折率から求めた体積変化。

が、本研究により、同時に脱膨潤を局所的に抑えることにより膨潤体積をナノ空孔に変換するという役割も担っているということが明らかになった。

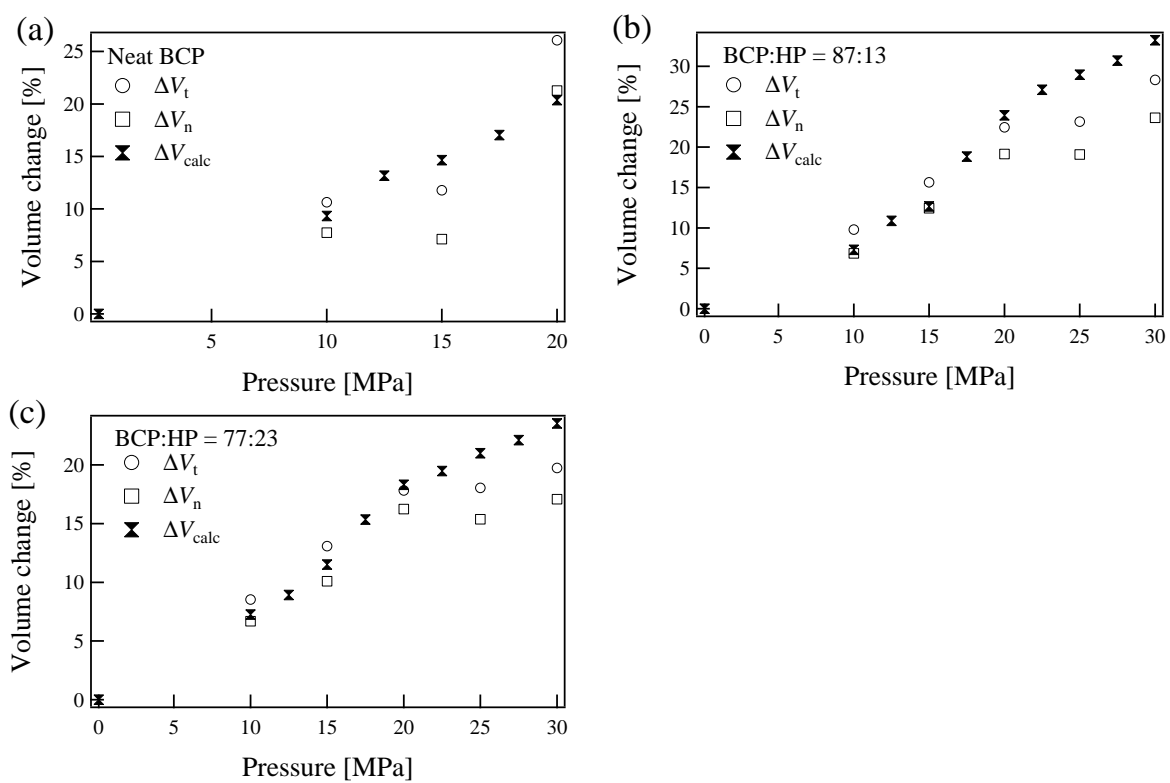


図 3.10 (a)PS-PFMA 単体、(b) 混合比 87:13 のブレンドサンプル、(c) 混合比 77:23 のブレンドサンプルにおける、膨潤度とナノ多孔化による体積変化の比較。 $\Delta V_t$ ,  $\Delta V_n$  がそれぞれ膜厚および屈折率から求めた体積変化。

#### 3.4 小括

本章では  $\text{CO}_2$  中における膨潤状態と  $\text{CO}_2$  処理後のナノ多孔体を比較することにより、両者の相関を明らかにすることを試みた。膨潤構造はバルク試料を用いた一方でナノ多孔化試料は薄膜試料であったため、薄膜の影響を受けたと考えられるナノ多孔化構造も観察されたが、低圧においては両者は良い一致が見られ、減圧過程においては構造の大きな変形は生じていないことが示唆された。一方で高圧においては、特にスポンジ構造において膨潤状態では見られなかった長距離秩序がナノ多孔体では見られ、減圧時に構造が比較的大きく変化していることが示唆された。このような低圧と高圧における違いは膨潤体積とナノ多孔体の体積を比較した場合でも観察された。膨潤体積とナノ多孔体の体積を比較した結果、いずれの場合も膨潤状態からある程度体積が収縮してナノ多孔体となることが示唆された。この体積減少は低圧においては PS ドメインの収縮で良く説明できたが、高圧においてはそのように仮定して計算した値よりも実際は大きく収縮していることが明らかになった。これは高圧における構造に  $\text{CO}_2$  のみからなる相が存在し、その部分が大きく収縮したためと考えられる。本研究により減圧過程における試料の変化を部分的に説明することに成功し、ナノ多孔体の物性を決める値の 1 つである空孔率を制御することにつながると考えられる。

# 第4章 二酸化炭素膨潤による秩序 - 無秩序相転移

## 4.1 背景

含フッ素ブロックコポリマーの CO<sub>2</sub> 中における構造転移は、前章までで見てきたような秩序 - 秩序相転移 (OOT) が典型的である。一般的にはこのような選択膨潤においては相互作用が上昇する [15]。実際に、フッ素化ポリマーと Poly(ethylene glycol) (PEG) から成る BCP を膨潤させた結果フッ素化ドメインへの選択膨潤により相互作用が上昇し、真空中で無秩序状態だった試料が CO<sub>2</sub> 膨潤により秩序状態へと転移したことも報告されている [67]。

BCP の CO<sub>2</sub> 中における ODT 挙動やポリマーブレンドの相溶性が向上する現象は、ドメイン間の膨潤選択性が低く、CO<sub>2</sub> が中性溶媒としての性質を示す場合に見られている。例えば序論で紹介したように PS-*b*-PI の Upper Order-disorder Transition 温度 ( $T_{\text{ODT}}$ ) が CO<sub>2</sub> 中で減少することが報告されている [35]。同様な  $T_{\text{ODT}}$  の減少は PS-*b*-poly(*n*-hexyl methacrylate) でも報告されている [36]。

また低温側で相溶する領域が見られる下部臨界相溶温度 (Lower Critical Solution Temperature) を持つポリマーブレンドや、低温側で無秩序状態へと転移 (Lower Disorder-order Transition, LDO) する BCP の CO<sub>2</sub> 中における構造転移についても多く研究されている。例えば LDO を示す PS-*b*-poly(*n*-butyl methacrylate) では CO<sub>2</sub> 膨潤により LDO 温度が大きく減少する [36, 68]。また PS-*b*-poly(*n*-pentyl methacrylate) では UODT および LDO の両方を示し限られた温度帯でのみ秩序領域が形成されるが、CO<sub>2</sub> 中で UODT 温度が上昇する一方で LDO 温度が低下し秩序領域が広がることが報告されている [69]。この他にも、PS および Poly(vinyl methyl ether) (PVME) からなるポリマーブレンド [70] や Poly(butadiene) (PBD) および PI からなるポリマーブレンド [71] において、LCST 温度が CO<sub>2</sub> 膨潤により減少することが報告されている。

本研究では、含フッ素ブロックコポリマーにも関わらず CO<sub>2</sub> 中で秩序 - 無秩序相転移 (ODT) を示したものが観察された。上述したように典型的な BCP/溶媒系では選択溶媒では相互作用が上昇するという結果が得られていたが、本研究で見られた挙動は従来とは異なるものである。また今まで報告されていた CO<sub>2</sub> 中における ODT 挙動は  $T_{\text{ODT}}$  が CO<sub>2</sub> により影響を受けたという報告がほとんどであり、真空中で ODT が観察されないにもかかわらず ODT が観察されたのは例がない。加えて一定圧力で見ると低温側で無秩序状態が見られることが明らかになった。このような温度依存性は一般的に LDO と呼ばれるが、これはポリマー自体に特別な相互作用が存在する場合に見られるものであり、PMMA-PFMA はこれには該当しない。本章ではこの ODT 挙動を詳細に調べるため、構造転移のその場観察および膨潤度測定を行った。



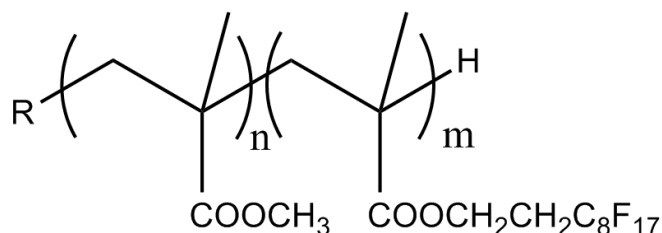


図 4.1 PMMA-PFMA の分子式

表 4.1 構造転移の測定に使用した PMMA-PFMA。

Polymer	$M_n$ (PFMA) [g/mol]	$M_n$ (PMMA) [g/mol]	$M_w/M_n$	PFMA wt%
PMF1	10,100	18,300	1.07	36
PMF2	5,300	24,700	1.06	18

## 4.2 実験

### 4.2.1 サンプル

今回は含フッ素ブロックコポリマーとして Poly(methyl methacrylate-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PMMA-PFMA, 図 4.1) を使用し、組成比の異なる 2 種類の PMMA-PFMA を測定に使用した。これらの BCP も法政大学 杉山賢次教授のグループがリビングアニオン重合を用いて重合したものである。BCP の分子量を表 4.1 に示す。どちらの BCP も全体の分子量は同程度であり、組成の対称性の高い方を PMF1、対称性の低い方を PMF2 と以下呼ぶことにする。

また PFMA, PMMA, PS の膨潤度を測定するために、それぞれのホモポリマーを用意した。PMMA ( $M_w = 3.5 \times 10^5$  g/mol) と PS ( $M_n = 2.8 \times 10^5$  g/mol) はいずれも Aldrich 社から購入した。PFMA に関しては杉山賢次教授より提供を受けた。合成はトルエン中 70 °C でアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として行われており、重合により溶解性が低下したために発生した沈殿を THF やアセトンにより精製している。一般的な有機溶媒には溶けないため GPC などによる解析ができず、分子量等は不明である。

### 4.2.2 小角 X 線散乱による膨潤構造のその場観察

小角 X 線散乱 (SAXS) により膨潤構造のその場観察を行った。詳細な手順は 2 章で述べたものと同様である。PMF1 は  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluorotoluene (TFT, Sigma-Aldrich より購入) に、PMF2 は Tetrahydrofuran (THF, 和光純薬より購入) にそれぞれ溶解させた。モールドにそれらの溶液を繰り返しキャストすることによりバルク試料を作成した。

### 4.2.3 膨潤度測定

ポリマーの膨潤度についても、前章までの方法と同様に反射率膜厚計を用いて実験を行った。いずれの PMMA-PFMA も TFT 溶液から Si 基板上にスピンキャストすることにより製膜した薄膜試料を使用した。PFMA ホモポリマーについては Perfluorotoluene (東京化成工業より購入) に溶解させ

スピンキャストした。また PMMA、PS ホモポリマーについては Toluene 溶液からスピンキャストを行った。いずれの溶液もスピンキャスト前にシリンジフィルター ( $0.2\mu\text{m}$ 、フッ素系溶媒の場合はセルロース製、Toluene の場合は PTFE 製のものを使用) により埃を除去している。膨潤度測定の前に、試料薄膜を真空中で 1 日乾燥させた。

## 4.3 結果

### 4.3.1 構造測定結果

まず組成の対称性が高い PMF1 についての SAXS 測定結果を図に示す。今回の SAXS 測定は温度を固定せず、45, 60, 75, 90 °C それぞれにおいて CO<sub>2</sub> 圧力を変化させて測定を行った。まず 90 °C において実験を行った結果、低圧ではピークが観察された。ただし PS-PFMA の場合と異なりピークがブロードであり、さらには高次ピークの無い単一のピークからなる散乱が観察された。一般的に BCP においては構造が無秩序状態であっても濃度揺らぎに由来するブロードなピークが観察される場合があり、PMF1 が無秩序状態である可能性もある。しかしながら PMF1 をナノ多孔化処理するとスポンジ状のミクロ相分離構造が観察されたことから、SAXS パターンは無秩序状態における濃度揺らぎではなく秩序構造の相関距離に由来するものであると考えられる。

低圧ではミクロ相分離構造が観察された一方で、高圧では散乱パターンに変化が見られた。25 MPa まで加圧を行った結果、ピークが完全に消滅した。この状態で等圧的に温度を下げた 60 °C、25 MPa においてもピークは見られなかった。次に温度一定のまま圧力を下げたところ、60 °C、10 MPa でピークが再び現れた。さらに実験を進めた結果、他の温度 (45, 75 °C) においても低温側でミクロ相分離に由来すると考えられるピークが観察された一方で、高温側ではピークが消滅する現象が観察された。

このピーク消滅の理由として考えられるのは、ODT の発生の他にも (i) サンプルの分解、(ii) ドメイン間の電子密度コントラストの消滅などが挙げられる。まず (i) であるが、PMMA は PS に比べ X 線耐性が低いため、SAXS 測定中に分解する可能性は存在する。しかしサンプルが分解している場合にはピークの消滅は圧力変化に対して不可逆となるが、散乱プロファイルの変化は可逆的であったため、サンプルの分解によりピークが消滅したとは考えにくい。また (ii) については膨潤前にはフッ素を多く含む PFMA が PMMA よりも電子密度が大きく、膨潤し CO<sub>2</sub> が PFMA ドメインに優先的に入るに従い両者の電子密度差は小さくなると考えられる。しかしながらその場合、ピークが消滅した圧力よりもさらに高圧側では電子密度差が逆転し再びピークが現れるはずであるが、いずれの温度においてもある圧力以上ではピークは全く見られなかった。また他の含フッ素 BCP でも膨潤により電子密度差は小さくなると考えられるが、PS-PFMA では散乱パターンの消失は見られていない。よって電子密度差の低下がピーク消失の原因である可能性も考えにくい。これらのことから、今回見られたピーク消失は ODT に由来するものであり、PMMA-PFMA は高圧側で無秩序状態を形成していると結論付けた。

また BCP においては無秩序状態においても、濃度揺らぎに由来するブロードなピークよりも幅の広いピークが観察されることが知られている。これと秩序構造由来のピークを区別するためにはブロードなピークをガウス関数で近似し、その分散から半値幅 (Full Width at Half Max, FWHM) を計算し半値幅が不連続に変化する場所を調べれば良い。本研究でピークの半値幅を計算した結果を図 4.3 に示す。値が不連続に変化する点は見つからず、ピークはいずれも構造因子であることが示唆された。無秩序領域において濃度揺らぎ由来の散乱が見られなかった理由については明確ではないが、本研究では超臨界 CO<sub>2</sub> を使用したため、密度揺らぎといった超臨界流体特有の現象が関係しているのでは

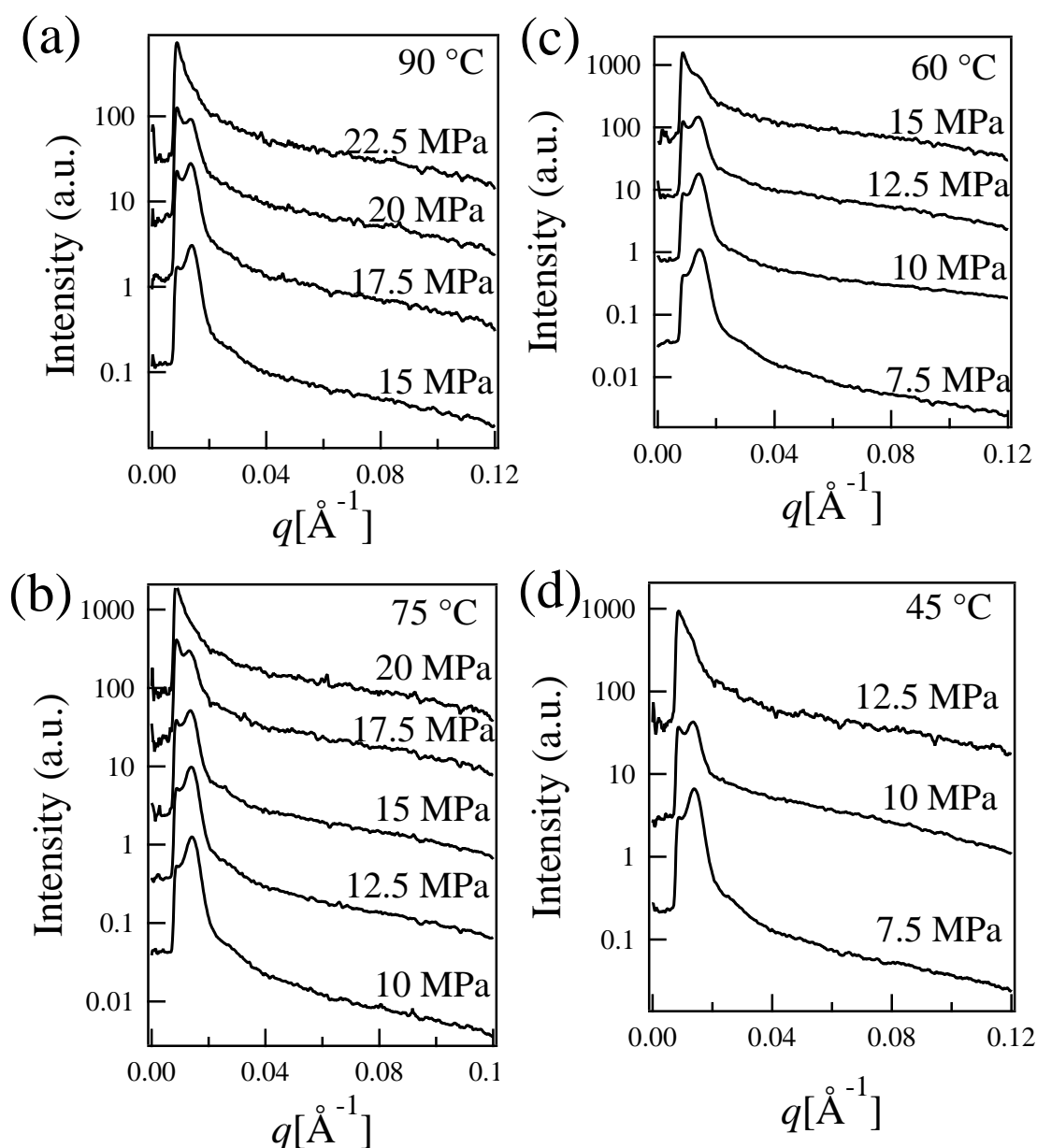


図 4.2 PMF1 の SAXS プロファイル。測定温度はそれぞれ (a-d) の順にそれぞれ 90, 75, 60, 45 °C。

ないかと推察される。

次に PFMA 分率が低く、組成の対称性の低い PMF2 について構造転移を測定した。測定結果について図 4.4 に示す。こちらについても低圧側でシングルピークのみで散乱が見られ高圧側でピークが消滅することが観察され、ODT が誘起されていることが示唆された。ピーク消滅は PMF1 の場合と異なる場所で発生し、同じ温度で比較すると PMF2 の方がより高い圧力で ODT が誘起されていることがわかる。また、PMF1 と PMF2 で異なる位置でピークが消滅していることは、ピーク消滅の理由が電子密度差の減少ではないことを支持するものである。

SAXS の結果を基に描いた CO<sub>2</sub> 中における PMMA-PFMA の相図を図 4.5 に示す。いずれのサンプルにおいても高圧・低温側で無秩序状態が見られ、また組成の対称性が低い PMF2 の方が秩序

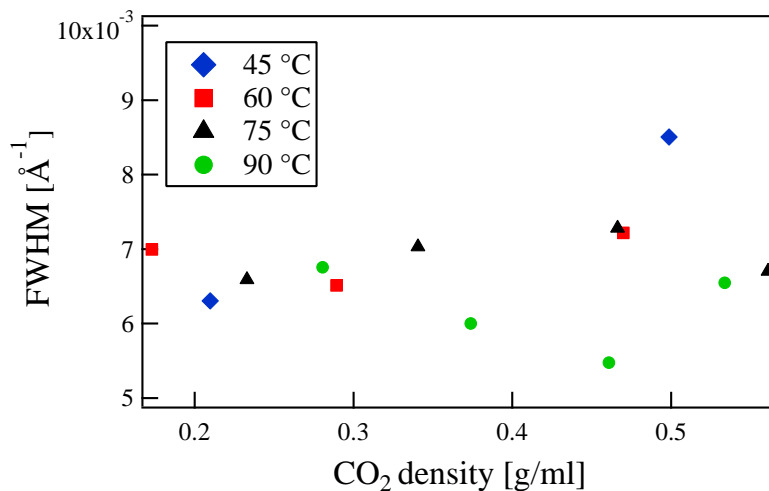


図 4.3 PMF1 について、ブラッグピークから半値幅を計算した結果。

領域が広いということが明らかになった。一般的な BCP においては相互作用の強さは温度に対して単調減少であるため、高温側で無秩序状態が見られる。低温側で無秩序状態が見られるのは水素結合などの特殊な相互作用が存在する場合に限られるが、PMMA-PFMA においてはそのような効果は見られず、真空中では LODT 挙動は見られない。また一般的な BCP では組成の対称性が低いほどセグメント間の反発的相互作用が減少し、構造は無秩序状態を取りやすくなる。今回見られた PMMA-PFMA の ODT 挙動はこれら一般的な傾向に反しており、PMMA-PFMA が元々持つ性質以外の要因により構造転移が誘起されていることが示唆された。

まとめると、PMMA-PFMA の CO<sub>2</sub> 中における構造転移には一般的な ODT を示す系と 2 点の相違があると言することができる。まず 1 点目として、低温側、また組成比が低対称の側で無秩序領域が見られた点であり、これは一般的な温度誘起の ODT と異なる傾向である。2 点目は選択膨潤にも関わらず ODT が誘起された点であり、これは一般的な BCP および選択溶媒からなる系と異なる傾向である。以後、これらの違いについて考察を行う。

#### 4.3.2 膨潤度測定による構造転移挙動の評価

まず、1 点目の相違点である低温側・組成比が高対称の側で無秩序領域が見られた理由について考察する。この理由としては CO<sub>2</sub> により BCP ドメイン間の反発的相互作用が希釈される効果が強く関わっていると考えられる。希釈効果は膨潤度に依存して変化し、また膨潤度は CO<sub>2</sub> の密度 ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ) に大きく関係している。ある一定圧力における希釈効果を見てみると、低温側で  $\rho_{\text{CO}_2}$  が増加するために膨潤度が上昇し、希釈効果が強まる結果無秩序状態が形成されやすいと考えられる。つまり BCP 単体の性質に由来する効果と、CO<sub>2</sub> 膨潤に由来する効果の温度依存性が競合することとなる。これらの効果を分離して評価するために膨潤度測定を行い、希釈効果が構造転移に及ぼす影響についての考察を行った。

膨潤度測定用の試料としては、PMF1, PMF2 いずれかのポリマーを Si 基板上に製膜した薄膜 (膜厚: 200 nm) を使用し、反射率膜厚計を用いて膜厚変化を測定することにより膨潤度を算出した。得られた膨潤度から試料中におけるポリマー濃度 ( $\phi_p$ ) を算出し、それらを測定を行った各温度・圧力における  $\rho_{\text{CO}_2}$  に対してプロットした。得られた結果について図 4.6 に示す。それぞれのサンプルにおいて、異なる温度で測定した  $\phi_p$  であっても  $\rho_{\text{CO}_2}$  を横軸とした場合にはほぼ同一の曲線に乗るこ

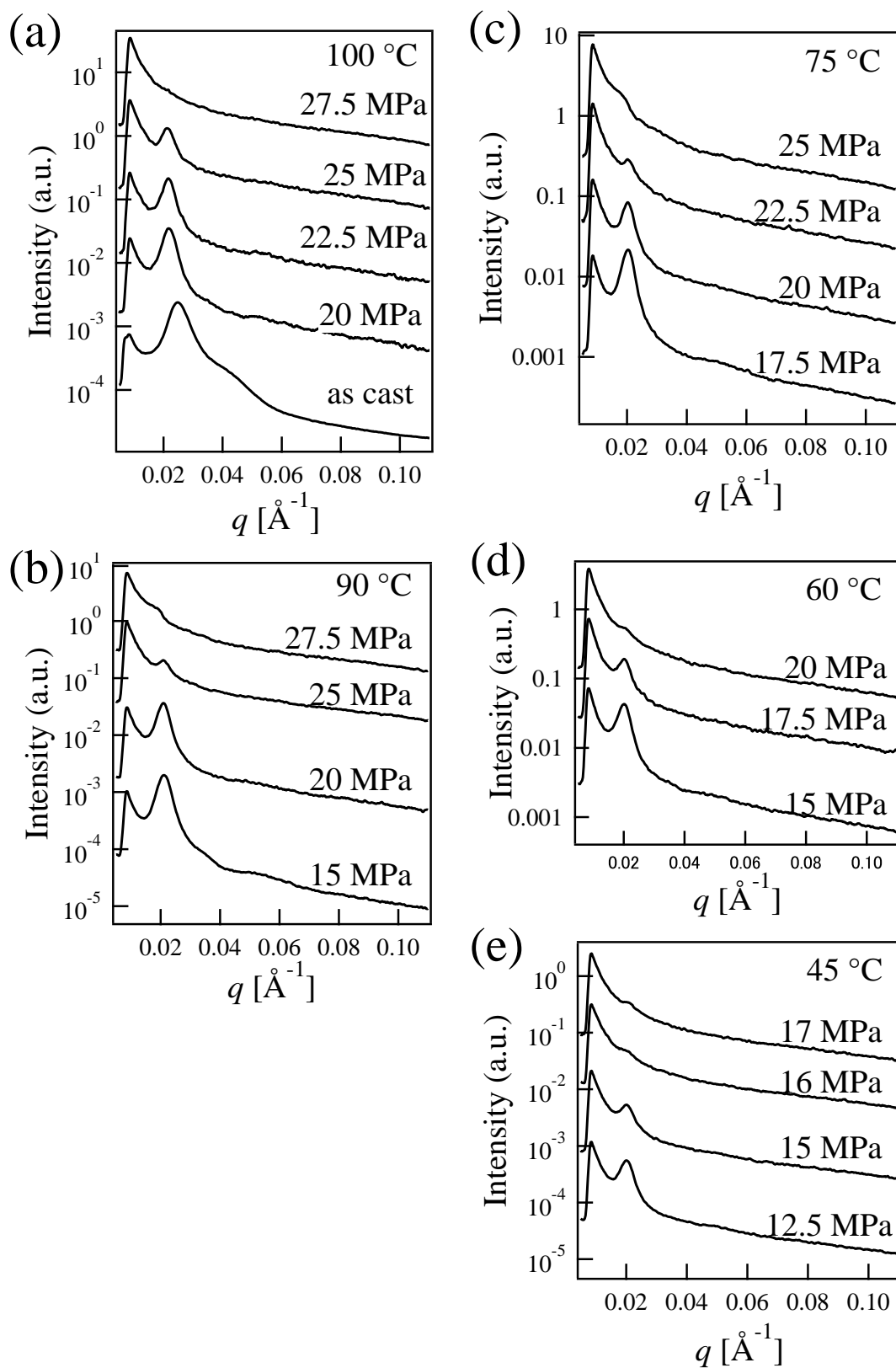


図 4.4 PMF2 の SAXS プロファイル。測定温度はそれぞれ (a-e) の順にそれぞれ 100, 90, 75, 60, 45 °C。

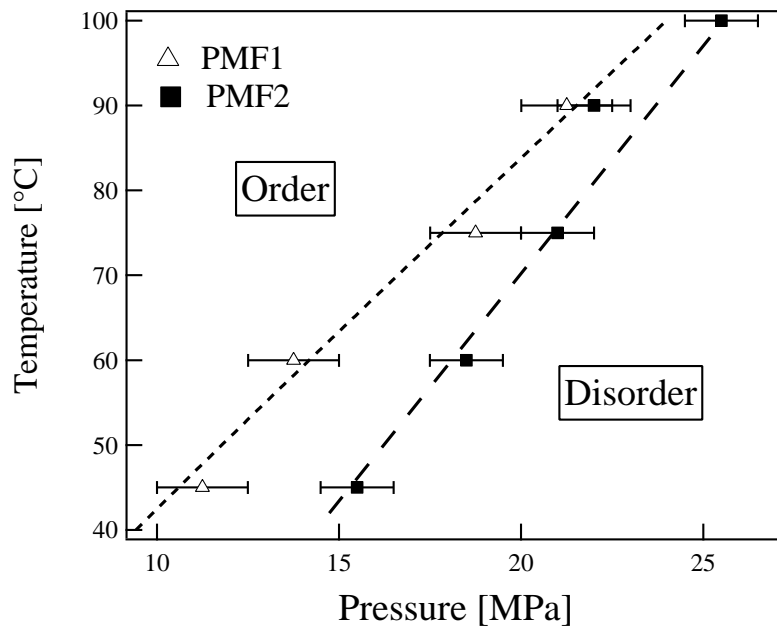


図 4.5 PMMA-PFMA の CO<sub>2</sub> 中における秩序領域・無秩序領域を描いた相図。

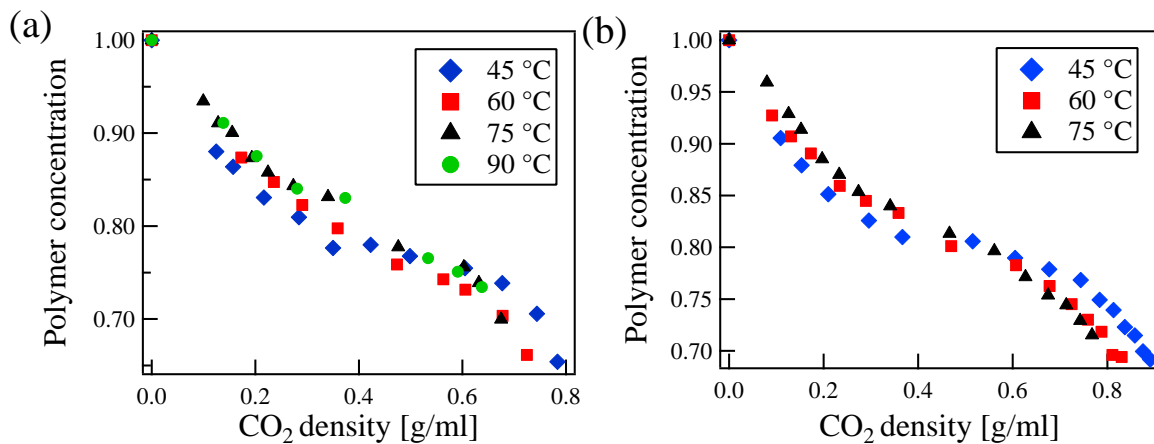


図 4.6 PMMA-PFMA の膨潤度から膨潤試料中におけるポリマー濃度を計算し、それらを  $\rho_{CO_2}$  に対してプロットしたもの。(a), (b) がそれぞれ PMF1, PMF2 の測定結果。

とが明らかになった。このことから、異なる温度・圧力の組み合わせであっても  $\rho_{CO_2}$  が同じであれば膨潤による希釈効果は同じであると考えることができる。

$\rho_{CO_2}$  と構造形成との関係性は、秩序状態における相関距離においても見出すことができる。SAXS で観察されたピーク位置  $q_{max}$  からミクロ相分離状態における相関距離  $d = 2\pi/q_{max}$  を算出し、PMF1, PMF2 それぞれの  $d$  を  $\rho_{CO_2}$  に対してプロットを行った。その結果図 4.7 に示すように、 $\phi_p$  と同様どちらの試料においても  $d$  は  $\rho_{CO_2}$  によって規格化可能であることが明らかになった。一般的に、BCP の溶媒中における相関距離は BCP の元々の（溶媒が存在しない場合の）相互作用パラメーター ( $\chi$ ) およびポリマー濃度により決定される。ここで  $\chi$ ,  $\phi_{bcp}$  それぞれについて  $d$  に対する冪乗則が成り立つ。 $\chi$  についての冪乗則 ( $d \propto \chi^\alpha$ ) において、指数  $\alpha$  はドメイン間の相互作用が強い強偏析領域では  $1/5 \sim 1/6$  程度であることが示されている [72]。このため  $\chi$  の変化に対して  $d$  の

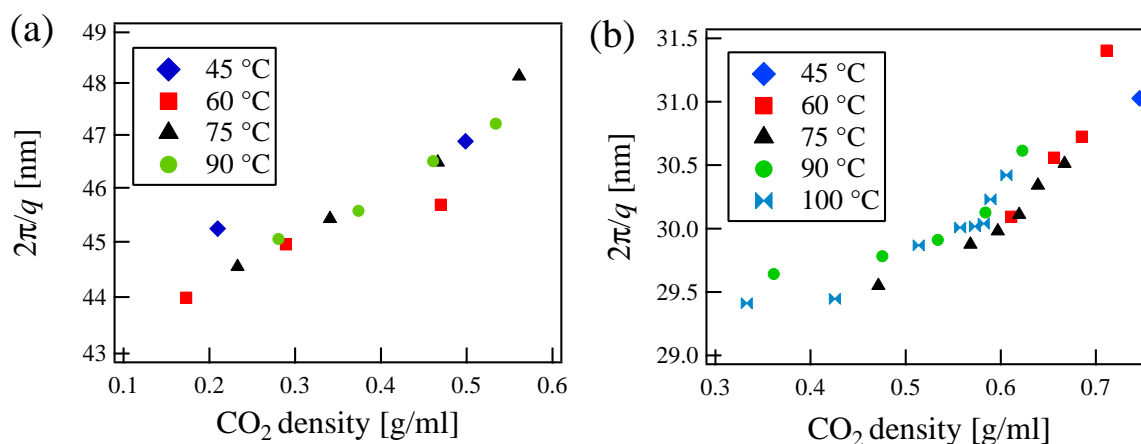


図 4.7 SAXS から求めた PMMA-PFMA の相関距離を  $\rho_{\text{CO}_2}$  に対してプロットしたもの。(a), (b) がそれぞれ PMF1, PMF2 の測定結果。

変化は小さくなる。加えて本研究で実験を行った範囲は 45 ~ 100 °C であり、この温度変化による  $\chi(T) = A/T + B$  の温度依存項の変化は 17 % 程度にとどまる。さらに定数項の存在により  $\chi$  の変化はより小さくなるため、結果として温度変化 ( $\chi$  の変化) による  $d$  の変化が有意には検出されなかったものと考えられる。これにより、 $d$  が  $\phi_p$  を決定する変数である  $\rho_{\text{CO}_2}$  のみに依存したと考えることができる。

以上で述べたように、構造形成と  $\rho_{\text{CO}_2}$  には大きな相関がみられることが膨潤度測定により明らかになった。このことを踏まえて PMMA-PFMA の CO<sub>2</sub> 中における相図を見直すと、無秩序領域が見られた低温・高圧領域は  $\rho_{\text{CO}_2}$  が大きくなり膨潤度が上昇する領域に対応している。また PMF2 では PMF1 に比べて ODT が誘起される CO<sub>2</sub> 密度 ( $\rho_{\text{ODT}}$ ) が大きいことがわかる。これは PMF2 では PFMA 分率が低いので試料全体の膨潤度が低く、より高い  $\rho_{\text{ODT}}$  が必要であったためと考えられる。また個々のサンプルについて見てみると、PMF1 についてはいずれの温度においても  $\rho_{\text{ODT}} = 0.57\text{g/ml}$  程度となった。このことは、PMF1 の ODT が膨潤の効果のみに支配されていることを示唆している。一方の PMF2 については 100 °C において  $\rho_{\text{ODT}} = 0.60\text{g/ml}$  であったのに対し、45 °C においては  $\rho_{\text{ODT}} = 0.75\text{g/ml}$  付近と、高温側では  $\rho_{\text{ODT}}$  が減少していることが観察された。このことは、PMF2 が組成の対称性が低く、熱による影響を受けやすくなったためと考えることができる。しかしいずれのサンプルにおいても熱による効果のみでは ODT は誘起されず、CO<sub>2</sub> 膨潤が構造転移を支配していると結論付けることができる。

以上まとめると、低温側で無秩序状態が観察された理由としては、膨潤度の上昇が ODT を誘起しているためと考えることができる。また組成比が低対称にも関わらず秩序領域が拡大した理由としては、PFMA 分率の高低に依存する試料全体の膨潤度が構造転移を決定しているためであると考えることができる。このように CO<sub>2</sub> 膨潤が構造転移を支配していることが、一般的な BCP の構造転移と異なる挙動が観察された理由である。

#### 4.3.3 選択膨潤と ODT との関係性についての考察

次に、2 つ目の相違点である選択膨潤で ODT が観察された理由について考察する。一般的に BCP は選択溶媒中において相互作用が実質的に上昇することが知られている。しかしながら PMMA-PFMA では相互作用が逆に低下し ODT が見られた。図 4.8 に PFMA, PMMA, PS それぞれのホ



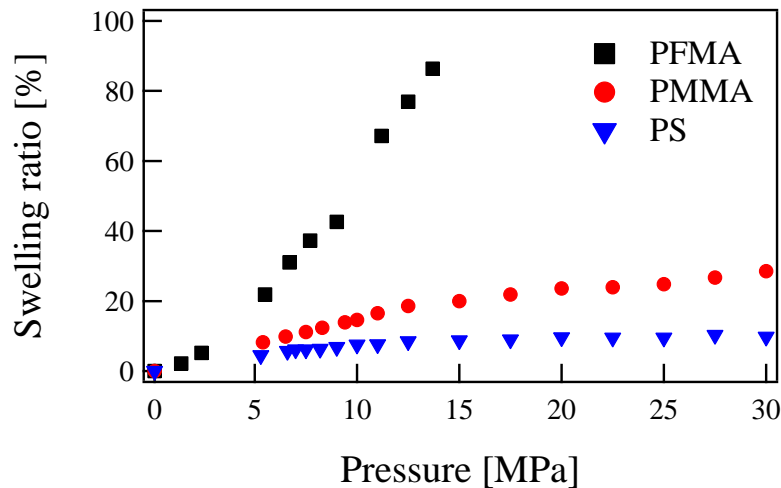


図 4.8 PS, PMMA, PFMA ホモポリマーの膨潤度測定結果。

ホモポリマーの膨潤度を示したが、PMMA は PS に比べれば膨潤度は高いものの、依然として PFMA の方がはるかに  $\text{CO}_2$  親和性が高く、PMMA-PFMA でも膨潤選択性が維持されていることがわかる。以下、 $\text{CO}_2$  が今回の ODT においてどのような役割を果たしたかについて考察する。

まず一般的に、溶媒が BCP ドメイン間の相互作用にどのような変化を与えるかについて考える。まず溶媒が存在しない場合、異種セグメント間の相互作用パラメーターのエンタルピー項は A, B セグメントの極性 ( $\delta_A, \delta_B$ ) の差に依存する。

$$\chi_{AB} = \frac{v_0}{kT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (4.1)$$

ただしここで  $k$  はボルツマン定数である。また  $v_0$  は Flory-Huggins 理論における格子 1 つあたりの体積であり、A, B セグメントそれぞれの体積 ( $v_A, v_B$ ) の幾何平均で表すことができる ( $v_0 = (v_A v_B)^{1/2}$ )。次に溶媒が存在する場合、溶媒を含むドメイン間の実効的な相互作用 ( $\chi_{\text{eff}}$ ) は次式で表される [72, 73]。

$$\chi_{\text{eff}} = \phi (\chi_{AB} + \Delta\chi) = \phi (\chi_{AB} + |\chi_{AS} - \chi_{BS}|) \quad (4.2)$$

ここで  $\phi$  は溶液中のポリマー濃度である。溶媒の効果は溶媒と各セグメントとの極性の関係性により決定される。

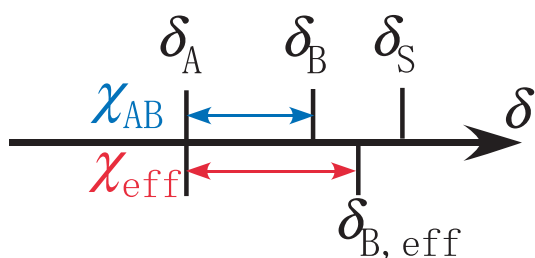
まず、溶媒の選択性が高い場合を考える。この場合溶媒の極性はどちらかのセグメント側に偏っており、極性の大小関係は例えば  $\delta_A < \delta_B < \delta_S$  のようになる。この際  $\Delta\chi$  項の存在により、 $\chi_{\text{eff}} > \chi_{AB}$  となる。この変化を模式的に表したものが図 4.9(a) である。選択溶媒では溶媒は片方のドメイン (この場合には B ドメイン) にのみ混合するため、B ドメインの実効的な極性は上昇する。これにより A-B ドメイン間の極性差は実質的に増大するため、 $\chi_{\text{eff}} > \chi_{AB}$  となる。一方で溶媒の選択性が低い場合には溶媒の極性が両方のセグメントに近い位置に存在し、極性の関係は  $\delta_A < \delta_S < \delta_B$  のようになる。この場合には  $\Delta\chi \sim 0$  となり、溶媒による相互作用のスクリーニングにより  $\chi_{\text{eff}} \sim \phi \chi_{AB} < \chi_{AB}$  と相互作用が低下する。こちらの変化についても図 4.9(b) に表した。溶媒が両ドメインに混合した結果 A-B ドメイン間の極性差は実質的に小さくなるため、 $\chi_{\text{eff}} < \chi_{AB}$  となる。ただし 4.2 式によりおよその傾向は把握できるものの定量性は低いことに留意する必要がある。例えばある BCP が中性溶媒中で ODT を示す場合、この式を適用するとその ODT 点における



(a) Selective solvent

A: insoluble

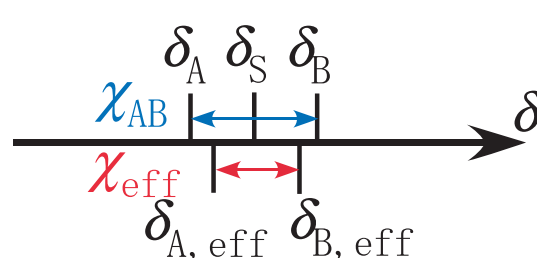
B: soluble



(b) Neutral solvent

A: soluble

B: soluble



(c) PMMA-PFMA in CO<sub>2</sub>

FMA(F): highly soluble

MMA(M): less soluble

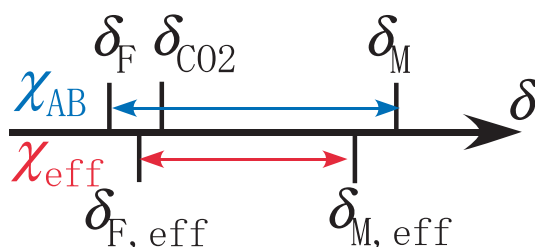


図 4.9 BCP に溶媒が加わった際、溶媒の選択性により元々の相互作用がどのように変化するかを模式的に示したものの。相互作用の強さは極性 ( $\delta$ ) の差に依存する。(a) が一般的な選択溶媒の場合、(b) が一般的な中性溶媒の場合、(c) が本研究の PMMA-PFMA/CO<sub>2</sub> の場合。

元々の BCP の相互作用 ( $\chi_{ODT}$ ) とポリマー濃度  $\phi$  には  $\chi_{ODT} \sim \phi^{-1}$  が成り立つと考えられるが、実験的には  $\chi_{ODT} \sim \phi^{-\alpha}$  ( $1.3 < \alpha < 1.6$ ) 程度となることが知られている。これは無秩序状態における濃度揺らぎが溶媒により安定化され、無秩序領域が平均場理論で導かれるよりも拡大することによって由来している。また選択溶媒中においても、4.2 式において  $\phi \rightarrow 1$  に漸近しても  $\chi_{eff} \rightarrow \chi_{AB}$  とならず、正確な  $\chi_{eff}$  を反映していない。

これらを踏まえ PMMA-PFMA と CO<sub>2</sub> からなる系の相互作用変化について考えてみると、フッ素化部分が低極性であるため一般的な BCP に比べセグメント間の元々の極性の差が大きい ( $\delta_{FMA} \ll \delta_{MMA}$ )。ここに同じく低極性である CO<sub>2</sub> が存在すると、CO<sub>2</sub> は PFMA ブロックを優先的に膨潤させる。しかし一般的な溶媒と異なり、温度・圧力の制御により  $\rho_{CO_2}$  及び  $\delta_{CO_2}$  が変化する。 $\rho_{CO_2}$  が上昇するに従い  $\delta_{CO_2}$  も大きくなり、ある点で  $\delta_{FMA} < \delta_{CO_2}$  と極性の関係性が反転することが考えられる。ただし PMMA と CO<sub>2</sub> に関しては極性の差が大きいままとなり、結果として 3 者の極性の関係性は  $\delta_{PMA} < \delta_{CO_2} \ll \delta_{MMA}$  となる。この場合の相互作用変化は図 4.9 (c) に示した。このような場合に PFMA ドメインへの膨潤選択性は残るものの、極性の大小関係は中性溶媒のものに近いといえる。このような一般的な系と異なる極性の関係性により、ODT が誘起されたものと考えられる。

実際に膨潤により  $\chi_{eff}$  が  $\chi_{FMA-MMA}$  よりも減少することを確認するために、式 4.2 を使った計算を行った。計算に当たってはセグメントの体積を  $v_i = M_i/\rho_i N_A$  (ただし  $M_i$  は  $i$  モノマーの分子量、 $N_A$  はアボガドロ数) から求めた。また  $\delta_{MMA} = 18.3 \text{ MPa}^{1/2}$  は文献値 [74] を利用

した。 $\delta_{\text{FMA}}$  についてはポリマーの表面エネルギー ( $\gamma$ ) が極性の 2 乗に比例し ( $\gamma = a\delta^2$ )、その比例定数  $a$  がポリマーによらずほぼ一定である [75] ことを利用して計算した。計算に当たっては  $\gamma_{\text{PDMS}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  [75],  $\delta_{\text{PDMS}} = 14 \text{ MPa}^{1/2}$  [76],  $\delta_{\text{PFMA}} = 8.5 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$  [77] を利用し、 $\delta_{\text{PFMA}} = 9.1 \text{ MPa}^{1/2}$  と見積もった。最後に  $\text{CO}_2$  の極性については、Sanchez-Lacombe の状態方程式 [78] から求められる値

$$\delta = \frac{\rho}{\rho^*} (P^*)^{1/2} \quad (4.3)$$

から計算した [79]。ここで  $\rho^*, P^*$  はこの状態方程式において Pure Component Characteristic Parameter と呼ばれる値であり、 $\text{CO}_2$  に関しては  $\rho^* = 1.62 \text{ g/ml}$ ,  $P^* = 659 \text{ MPa}$  と報告されている [67]。

これらの値を利用し  $\Delta\chi$  の相対的な変化を求める。まず  $\rho_{\text{CO}_2}$  の低い領域 (高温・低圧側) を見てみると、例えば  $\rho_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ g/ml}$  においては  $\delta_{\text{CO}_2} = 1.6 \text{ MPa}^{1/2}$  であり、 $\delta_{\text{CO}_2} < \delta_{\text{FMA}} \ll \delta_{\text{MMA}}$  となる。これは選択溶媒で見られる極性の関係性であり、実際に  $\Delta\chi/\chi_{\text{FMA-MMA}} = 3.3$  と大きな値となることが計算される。一方で  $\rho_{\text{CO}_2}$  の高い領域 (低温・高圧側) 例えは PMF1 では無秩序状態となっている  $\rho_{\text{CO}_2} = 0.7 \text{ g/ml}$  の条件では  $\delta_{\text{CO}_2} = 11.0 \text{ MPa}^{1/2}$  となり、 $\delta_{\text{CO}_2} < \delta_{\text{FMA}} \ll \delta_{\text{MMA}}$  と極性の大小関係が変化する。この条件では  $\Delta\chi$  が大きく下がり、 $\Delta\chi/\chi_{\text{FMA-MMA}} = 0.2$  となる。これにより中性溶媒としての性質が強まり、希釈効果 ( $\chi_{\text{eff}}$  における  $\phi$  の項) が支配的となり ODT が誘起されたものと考えられる。このように、溶媒の性質変化とともに  $\phi$  が減少すると同時に  $\Delta\chi$  も減少したことが、ODT を誘起させたものと考えられる。

以上まとめると、PMMA-PFMA が  $\text{CO}_2$  中において選択膨潤にも関わらず ODT を示した理由としては、一般的な BCP と異なる BCP セグメント・溶媒の極性の関係性を示したことにより、選択性を維持しつつも溶媒により相互作用が希釈されるような条件が実現されたためと考えることができる。このようなことは PMMA-PFMA の元々の相互作用の強さに加え、 $\text{CO}_2$  の溶媒としての性質が変化したこと由来しており、今回の BCP と  $\text{CO}_2$  という組み合わせに由来するものであると考えることができる。

## 4.4 小括

本章においては、PMMA-PFMA の  $\text{CO}_2$  中における構造転移挙動について測定し、 $\text{CO}_2$  膨潤に誘起される秩序 - 無秩序転移 (ODT) の特徴について明らかにすることを試みた。膨潤構造を SAXS により測定したことに加え、膨潤度測定を行い構造転移挙動と膨潤挙動の相関について調べた。今回観察された ODT 挙動は一般的な BCP の場合と傾向が逆であり、低温側で無秩序状態が見られることに加え、組成の対称性が低い場合の方が広い秩序領域を示した。これらの特徴は、今回の構造転移が通常の熱的な効果ではなく  $\text{CO}_2$  膨潤による相互作用の希釈効果に誘起されていることを示唆している。またもう 1 つ一般的な系と異なる傾向として、選択膨潤にも関わらず ODT が誘起された点が挙げられる。こちらについては BCP ドメインと溶媒との極性の関係性が従来の系とは異なった結果、選択膨潤にも関わらず相互作用が減少する条件が達成されたためと考えられる。このような特徴は PMMA-PFMA の ODT は  $\text{CO}_2$  を溶媒として使用したこと由来のものであり、本研究により  $\text{CO}_2$  膨潤による ODT 挙動の特異性が明らかになった。

## 第5章 総括

本研究においては含フッ素 BCP の CO<sub>2</sub> 膨潤に誘起される構造転移について観察を行い、この系に見られる構造転移の特徴を明らかにすることを試みた。加えて膨潤構造を基に作製されたナノ多孔体を膨潤構造と比較することにより、ナノ多孔化処理を定量的に評価することを試みた。

第2章においては膨潤誘起の秩序 - 秩序相転移 (OOT) について測定を行うとともにそれを膨潤挙動と比較し、CO<sub>2</sub> 誘起の構造転移に見られる特徴を明らかにすることを試みた。低圧においては一般的な BCP で見られるようなミクロ相分離構造が観察され、構造間の転移は体積分率の見かけ上の変化により誘起されていることが示唆された。一方で高圧においては特異な構造が観察され、この構造への転移は体積分率変化ではなく、ポリマーと CO<sub>2</sub> との相互作用変化により誘起されていることが示唆された。またこの構造転移には、超臨界流体の特徴である密度揺らぎが関わっていることが推察された。この研究により、CO<sub>2</sub> 中における構造転移の新奇性が明らかになった。

第3章においては膨潤状態と CO<sub>2</sub> 処理後のナノ多孔体を比較することにより、両者の相関を明らかにすることを試みた。まず低圧で CO<sub>2</sub> 処理を行った場合の構造は、一部膨潤構造では見られなかった配向異方性が見られたものの、膨潤構造と比較して構造に大きな違いは見られなかった。また体積を比較した場合には膨潤体積に比べナノ多孔体の体積は減少していることが観察されたが、これはマトリックスドメインの収縮で説明できることが示唆された。一方で高圧で処理した場合には膨潤状態で見られなかった距離相関がナノ多孔体で観察され、また膨潤状態からの体積減少もマトリックスの収縮から計算される値よりも大きくなった。これは高圧における膨潤構造に CO<sub>2</sub> のみからなる相が存在し、その部分が大きく収縮したためと考えられる。この研究により今まで明らかにならなかった、膨潤状態からナノ多孔体への変化過程を部分的に明らかにすることに成功した。

第4章においては膨潤誘起の秩序 - 無秩序相転移 (ODT) について測定を行い、この ODT 挙動の特徴を明らかにすることを試みた。今回観察された ODT 挙動は一般的な BCP の場合と傾向が逆であり、低温側で無秩序状態が見られることに加え、組成の対称性が低い場合の方が広い秩序領域を示した。膨潤度測定を行い膨潤挙動と構造転移挙動の相関を調べた結果、これらの特徴は今回の構造転移が通常の熱的な効果ではなく CO<sub>2</sub> 膨潤による相互作用の希釈効果により支配されていることが示唆された。またもう1つ一般的な系と異なる傾向として、選択膨潤にも関わらず ODT が誘起された点が挙げられる。こちらについては BCP ドメインと溶媒との極性の関係性が従来の系とは異なった結果、選択膨潤にも関わらず相互作用が減少する条件が達成されたためと考えられる。このような特徴は超臨界流体の溶媒としての性質が温度・圧力に依存して変化することにより発生したものであり、この研究によっても CO<sub>2</sub> 中における構造転移の特異性が明らかになった。

# 付録 A 反射率膜厚計を用いた膨潤度測定

## A.1 背景

本研究で CO<sub>2</sub> 膨潤度を測定する装置として用いたのが反射率膜厚計である。この装置は試料薄膜に可視光を垂直に入射させ、得られた反射光のスペクトルから試料膜厚を測定するものである。反射率膜厚計を 30 MPa といった高圧下における試料の膜厚測定に使用したのは本研究が初めてであり、本章ではこの測定法の信頼性について議論を行う。

CO<sub>2</sub> 膨潤度測定法は様々な方法が報告されている。例えばバルク試料の測定であると、膨潤した試料の体積変化を CCD カメラ等で視覚的に測定する [80–83]、あるいはカセットメーターで一辺の長さを測定することにより全体の体積変化を求める [84–86]、といった方法が知られている。この他にも、赤外分光法 (Infrared Spectroscopy, IR) で CO<sub>2</sub> の吸収を測定することにより膨潤度を測定する手法もあり、減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection, ATR) により Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) の膨潤度を測定した例 [87]、あるいは近赤外分光 (Near-IR) により Poly(ethylene glycol) (PEG) あるいは Poly(propylene glycol) (PPG) の膨潤度を測定した例が報告されている [88]。また、質量変化測定である Magnetic Suspension Balance (MSB) を Mass-Loss Analysis (MLA) とした他の測定と組み合わせることにより、体積変化である膨潤度を求めた例もある [83]。やや薄膜に近いサンプルの測定法としては、Optical Interferometry により 6 μm の試料の膨潤度を測定した例 [89] や、Waveguide Spectroscopy により 1.1 μm の Poly(methyl methacrylate) (PMMA) フィルムの膨潤度を測定した例 [90] が挙げられる。

近年、バルクではなく薄膜中におけるポリマーの CO<sub>2</sub> 膨潤挙動が注目を集めている。CO<sub>2</sub> の臨界点 (31.1 °C, 7.38 MPa) 付近において、ポリマーが非常に大きく膨潤する現象が報告されている [59, 91–94]。これは CO<sub>2</sub> の密度揺らぎが原因であることが明らかになっている。臨界点以上では気液相転移は見られず密度は連続的に変化するが、臨界点近傍では密度が連続的ながらも急激に変化する領域が存在する。このような領域では分子の持つエネルギーの僅かな違いにより密度が大きく異なるため、局所的に低密度領域と高密度領域が存在する状態となり、これにより密度揺らぎが発生する。この密度揺らぎによるポリマー膨潤は異常膨潤 (Abnormal Swelling) と呼ばれ、密度揺らぎの大きさ (次式) に依存する [58, 92]。

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle} = \left(\frac{N}{V}\right) \kappa_T k_B T \quad (\text{A.1})$$

ただしここで  $N$  はある体積  $V$  の中に含まれる粒子数、 $\kappa_T$  は等温圧縮率、 $k_B$  はボルツマン定数である。また  $\kappa_T$  は次式で表すことができ、

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{A.2})$$

である。ある温度  $T$  およびその温度で  $(\partial V/\partial P)_T$  が極大になる圧力  $P$  の組み合わせ  $(T, P)$  が集合した線は「尾根」(Ridge) と呼ばれ、気液共存曲線の延長線に対応している。この Ridge 上で密度揺らぎが極大化し、 $\text{CO}_2$  親和性が低いポリマーであっても膨潤度が大きく上昇する現象が報告されている [92]。またこの異常膨潤は薄膜の厚み  $d$  をポリマーの慣性半径  $R_g$  で規格化した量に依存する。ここでポリマーにおいては  $R_g = \sqrt{n/6a}$  と表され、 $n$  は重合度、 $a$  はポリマーのセグメント長である。Polystyrene (PS) を用いた実験では  $d/R_g < 6$  程度の薄膜で異常膨潤が見られることが報告されている [59]。ただし、Poly(methyl methacrylate) (PMMA) や Poly(butadiene) (PB) などでは、比較的厚い薄膜でも異常膨潤が見られている [91, 92]。このような密度揺らぎによる異常膨潤によりポリマーと  $\text{CO}_2$  との親和性を高め、 $\text{CO}_2$  を用いたポリマープロセスの幅を広げることが期待されている。

しかしながら、バルク試料の膨潤度測定に比べ薄膜試料の測定手法は限られている。1つの方法として薄膜試料に中性子を入射させ、反射率から薄膜の厚みや密度分布を求める中性子反射率 (Neutron Reflectivity, NR) 測定が報告されている [36, 59, 92, 94, 95]。中性子ではなく X 線を用いて同様に反射率測定を行った研究例もあるが、測定を行える条件は NR 測定に比べ限定的である [96]。この他にも、試料に偏光を入射させ振幅と位相の変化から試料膜厚と屈折率を求めるエリプソメトリーにより、高圧  $\text{CO}_2$  下における試料の膜厚変化をその場観察する手法が報告されている [52, 91, 93, 97, 98]。この方法では試料を耐圧セル内に入れ、透明な耐圧窓を通じ  $\text{CO}_2$  雰囲気下の試料膜厚を測定するが、耐圧窓の持つ複屈折性や、圧力印加により生じる複屈折の効果を考慮する必要がある。この効果を取り除き測定を可能とする手法は確立されており、多くの測定例が報告されている。一方でこの手法では測定に用いる耐圧セル内に温度勾配がある場合、屈折率の空間的な不均一により生じる Mirage Effect と呼ばれる効果により入射角が実効的に変化し、測定値に影響を与える可能性が指摘されている [98]。

本研究においては反射率膜厚計により 100 nm オーダーのポリマー薄膜の膨潤度を測定する測定系を構築した。この装置は試料薄膜に可視光を垂直に入射させ、得られた反射光のスペクトルから試料膜厚を測定するものである。反射率膜厚計を用いてポリマー薄膜の膜厚変化をその場観察した研究は、溶媒蒸気によるポリマーの膨潤を測定した例が報告されているのみ [20, 21] で、高圧下における膜厚変化に適用した例は本研究が初めてである。高圧下に存在する試料膜厚を測定するためにはエリプソメトリー同様に耐圧窓を通じて測定を行うことが必要であり、この窓が測定に与える影響をいかに取り除くかについてまず議論する。次に、この手法により測定したポリマーの膨潤度を文献値と比較することにより、測定の妥当性について検討する。加えて、本測定においても臨界点近傍では膨潤度の極大が観察されており、この現象について先行研究との比較を行うことにより、この手法でも薄膜の特性である異常膨潤が見られているかについて考察する。

## A.2 実験

### A.2.1 サンプル

本研究においては、PMMA, PS, Poly(butyl methacrylate) (PBMA), PDMS ホモポリマーの  $\text{CO}_2$  膨潤度を測定した。それぞれのポリマーの分子量およびガラス転移点温度 [99] を表 A.1 に示す。それぞれのホモポリマーを Toluene (和光純薬工業製) に溶解させ、PTFE シリンジフィルター

## 第 A 章 反射率膜厚計を用いた膨潤度測定

表 A.1 膨潤度測定に使用したポリマーの特性

Polymer	Molecular weight [g/mol]	$T_g$ °C	Source
PMMA	$3.5 \times 10^5$	100	Aldrich
PS	$2.8 \times 10^5$	100	Aldrich
PBMA	$3.36 \times 10^5$	20	Aldrich
PDMS	$1.25 \times 10^5$	-125	Polymer Source, Inc.

(空孔径  $0.2 \mu\text{m}$ ) でろ過した後に Si 基板の上にスピんキャストすることにより、150-300 nm 程度の薄膜試料を得た。膨潤度測定の前に、真空下で 1 日以上乾燥させた。

### A.2.2 反射率測定

図 A.1 に膨潤度測定に使用した試料セルの概略図を示す。この試料セルはクーリングヘッド付 High-Pressure Liquid Chromatography ポンプ (JASCO PU-2086 Plus) および背圧弁 (JASCO BP-2080) につなぎ、セル内の  $\text{CO}_2$  圧力を制御した。また、セルの周りにリボンヒーター (AS ONE JK-1) を巻きつけ、PID 温度制御装置 (AS ONE TXN700B) によりセルの温度を制御した。セルの圧力・温度はそれぞれ  $\pm 0.3$  °C,  $\pm 0.5$  MPa の範囲で制御した。

試料セル内のポリマー薄膜からの反射率を測定する際には、試料セル内に薄膜試料を置いた。測定にはヨウ素ランプ由来の可視光スペクトル (光源: 大塚電子 MC-2530) を用い、光ファイバーおよび試料セルのサファイア窓を通じて試料に垂直に入射させた。入射光は試料部分で反射し、反射光は同じサファイア窓および光ファイバーを通じて検出器 (大塚電子 MCPD-3700) に入り、反射強度スペクトルを測定した。

サファイア窓を通じて反射強度を測定した際の絶対反射率の計算方法として、本研究では以下の式を使用した。

$$R = \frac{I_S - I_W}{I_R - I_W} R_{\text{Si}} \quad (\text{A.3})$$

ただしここで  $I_S$ ,  $I_R$  は窓を通して測定したサンプル、リファレンス (今回は Si 基板) の反射強度である。 $I_W$  は窓からの反射強度であり、この試料セルとは異なるセル (ただしサファイア窓の厚みは同じ) を用いて測定を行った。 $R_{\text{Si}}$  は  $\text{CO}_2$  雰囲気下における Si 基板の絶対反射率であり、以下の式で計算される [100]。

$$R_{\text{Si}} = \frac{(n_{\text{Si}} - n_{\text{CO}_2})^2 + k_{\text{Si}}^2}{(n_{\text{Si}} + n_{\text{CO}_2})^2 + k_{\text{Si}}^2} \quad (\text{A.4})$$

ここで  $n_j$ ,  $k_j$  はそれぞれ成分  $j$  の屈折率および消光係数である。また  $n_{\text{CO}_2}$  は  $\text{CO}_2$  密度  $\rho$  の関数として計算することができる [90, 101]。

$$\left( \frac{n_{\text{CO}_2}^2 - 1}{n_{\text{CO}_2}^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} = A_R + B_R \rho + C_R \rho^2 \quad (\text{A.5})$$

ここで  $A_R$ ,  $B_R$ ,  $C_R$  はビリアル係数である。本研究では Obriot らが求めた値  $A_R = 6.649 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $B_R = 1.9 \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $C_R = -287 \text{cm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$  を用いた [90, 101]。  $\text{CO}_2$  密度は文献値 [102] を使用した。式 A.3 を用いた反射率計算の妥当性については節 A.3.1 で議論する。

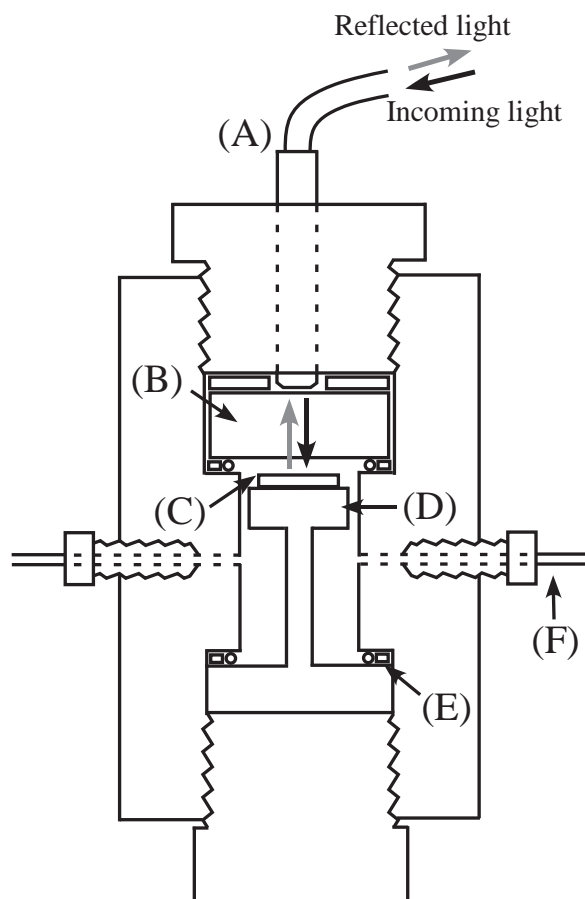


図 A.1 反射率膜厚計を用いた CO<sub>2</sub> 膨潤度測定装置に用いた耐圧セルの模式図。光源からの可視光は光ファイバー (A) の出口からサファイア窓 (B) を通過し、試料台 (D) の上に置かれた試料 (C) で垂直に反射する。試料セル内部はテフロン製の O-リングによって封止されている。CO<sub>2</sub> の出入りはステンレス製の配管 (F) を通じて行われる。

### A.2.3 反射率からの膜厚および膨潤度計算

得られた絶対反射率は 3 層モデル (CO<sub>2</sub>-ポリマー-Si 基板) により 360-800 nm の範囲でフィッティングし、試料膜厚を求めた。このモデルでは反射率は次のように表される [100]。

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-i2\beta)} \right|^2 \quad (\text{A.6})$$

ここで  $i$  は虚数単位であり、 $r_{lm}$  ( $l, m = 1 - 3$ ) は Fresnel の反射係数である。(下付きの数字 1, 2, 3 はそれぞれ CO<sub>2</sub> 層、ポリマー層、基板層を意味する。)  $r_{lm}$  は次式で表すことができる。

$$r_{lm} = \frac{(n_m - n_l) - (k_m - k_l)i}{(n_m + n_l) - (k_m - k_l)i} \quad (\text{A.7})$$

また  $\beta$  は次式で表すことができる。

$$\beta = \frac{d}{\lambda} (n_2 - ik_2) \quad (\text{A.8})$$



## 第 A 章 反射率膜厚計を用いた膨潤度測定

ただし  $d$  はポリマー層の膜厚であり、 $\lambda$  は測定光の波長である。本研究では  $\text{CO}_2$  層・ポリマー層ともに吸収がない ( $k_1, k_2 = 0$ ) と仮定し、式 A.3 より求めた絶対反射率を  $d, n_2$  を変数としてフィッティングした。ここで  $n_2$  の波長依存性には Cauchy の関係式を用いた。

$$n_2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{A.9})$$

$d, n_2$  の最適解は最小二乗法により決定した。

膨潤度については得られた  $d$  の変化から計算した。このような薄膜試料の場合にはポリマーは厚み方向のみに膨潤することが知られているため、初期膜厚  $d_0$  および膜厚変化  $\Delta d$  から以下の式により膨潤度  $Sw$  を計算した。

$$Sw[\%] = \frac{\Delta d}{d_0} \times 100 \quad (\text{A.10})$$

## A.3 結果および考察

### A.3.1 窓が測定に与える影響についての評価

本研究における反射率測定では、光ファイバーから放出された可視光は試料へと到達する前にサファイア窓を透過する。このため窓なしで直接反射光を観察する場合と異なり、検出器には試料を介さずに窓で反射した光も入ることとなる。そのため、この窓からの反射強度を、窓を通じて測定した試料薄膜の反射強度から差し引く必要がある。加えて、試料薄膜で反射した光は光ファイバーに入る前に再び一部が窓により反射するため、窓と試料の間で多重反射が発生することが考えられる。ただし本研究ではこの多重散乱は無視し、試料の反射率は式 A.3 で表すことができると仮定した。

この計算法の妥当性について検討するため、ある試料の空気中での反射率を 2 通りの方法で測定した。1 つは一般的な反射率測定法であり、反射率は  $R = (I_S/I_R) R_{\text{Si}}$  で計算される。ただしここで  $I_S, I_R$  はサンプル・リファレンス (Si 基板) それぞれの反射強度であり、 $R_{\text{Si}}$  は式 A.4 において  $n_{\text{CO}_2}$  に 1 を代入したものである。

$$R_{\text{Si}} = \frac{(n_{\text{Si}} - 1)^2 + k_{\text{Si}}^2}{(n_{\text{Si}} + 1)^2 + k_{\text{Si}}^2} \quad (\text{A.11})$$

もう 1 つの方法は本研究で使用した窓を通しての反射率測定であり、式 A.3 を用いて計算した。比較として、窓を通して測定を行うものの窓からの反射を補正せずに反射率を計算した。結果を図 A.2 に示す。補正なしで窓を通じて反射率を測定しても反射率を適切に測定できないものの、式 A.3 により補正を行えば窓を通して測定を行っても一般的な反射率測定と良く一致した結果が得られた。このことから、試料セル内に存在する試料であっても、簡易な補正により反射率を正しく測定できることが示された。

このように試料セル内部に存在する試料薄膜の反射率を測定し膜厚変化を求めた例としては、溶媒蒸気中におけるポリマーの膨潤を測定した例が報告されている [20, 21]。この研究例では、試料セルにはガラス製の窓が使用されているものの、窓が測定に与える影響については議論されていない。ガラスでは本研究で使用したサファイアよりも屈折率が低いため、ガラス窓における反射は比較的小さく、測定に与える影響は小さかったためと推察される。本研究により、窓からの反射が強い場合においても、簡易な補正により反射率が測定できることが示された。

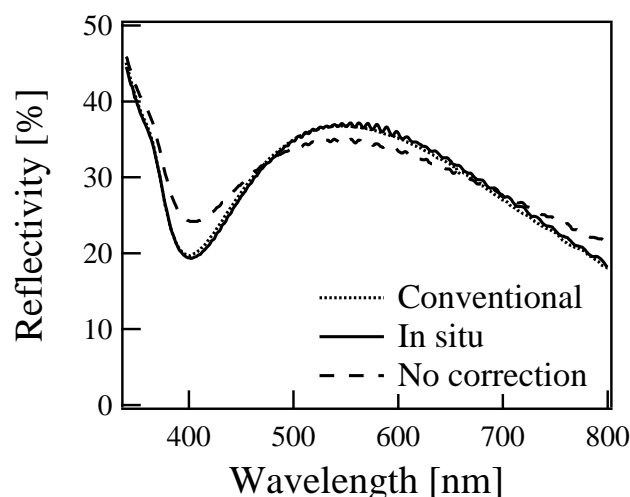


図 A.2 同一の PMMA 薄膜を用いた絶対反射率の測定結果。点線で描いた曲線がサファイア窓なしで一般的な方法により求めた反射率。太線で描いた曲線がサファイア窓を通じて測定し、窓の影響を考慮して計算した反射率。破線で描いた曲線がサファイア窓を通じて測定し、窓の影響を差し引いていないもの。

同様に試料薄膜の膜厚を測定するエリプソメトリー [52, 91, 93, 97, 98] に比べ、試料セル内を用いて測定を行う際の窓の影響は簡単に除去できる。エリプソメトリーの場合には試料に偏光を入射させ、振幅と位相の変化から試料膜厚と屈折率を求めるが、窓の持つ複屈折が測定の際に問題となる。大気圧下では複屈折性を示さず、耐圧セル内を高圧 CO<sub>2</sub> で満たした際に圧力印加により複屈折が現れる材料も存在する。一方で反射率膜厚計の場合には、膜厚は反射光の強度のみから測定するため、偏光の変化を考える必要がない。また窓が測定光を吸収したとしても、その吸収の効果はサンプルの反射強度をリファレンスのもので除算すること（式 A.3）により打ち消される。

エリプソメトリーによる膨潤度測定についてさらに述べると、試料セル内に温度勾配が存在する場合 Mirage Effect と呼ばれる効果により測定値が実際の値よりも大きくなることが指摘されている [98]。この効果は温度勾配により屈折率の勾配が生じ、測定光が屈折し入射角が実質的に変化することに起因している。この Mirage Effect が強く表れるのはわずかな温度変化により密度が大きく変化する、臨界点近傍である。一方でこの臨界点近傍では密度揺らぎと呼ばれる密度の空間的な不均一により膨潤度が大きく上昇する、異常膨潤と呼ばれる現象が知られている [59, 91–94]。この異常膨潤は Mirage Effect が測定に影響しないと考えられる場合でも観察されており、見かけ上の変化ではない。しかしながらエリプソメトリー測定を用いた場合には、この異常膨潤と Mirage Effect の効果が重なり合うため、異常膨潤が実際よりも大きな値として観測されている可能性がある。他方で反射率膜厚計を用いた場合においては、例え Mirage Effect により光が曲げられた場合でも、垂直に反射しなかった光は光ファイバーに戻れずに失われるため、温度勾配が測定ごとに再現されている限り、式 A.3 の処理により得られる反射率には影響しないと考えられる。中性子反射率測定を使用しても同様に Mirage Effect の効果を受けにくいと考えられるものの、本研究の可視光を用いた反射率膜厚計の方が利便性という面で優れていると言える。

ただし、絶対的な膜厚はエリプソメトリーを用いた方が精度よく測定できることに注意する必要がある。エリプソメトリーでは振幅・位相差変化を測定し膜厚・屈折率を求める、つまり 2 つのデータから 2 つの物理量を決定している。一方で反射率測定は、反射率スペクトルという 1 つのデータから 2 つの物理量を求める手法である。このような測定誤差は反射率膜厚計に本来備わっている特徴であ

## 第 A 章 反射率膜厚計を用いた膨潤度測定

るが、本研究では試料の膨潤度、つまり試料の相対的な膜厚変化は精度よく測定可能であることを見出した。ただしエリプソメトリーなどと同様、均一な表面を持つ試料薄膜を使用するのが正確な測定を行う上で不可欠である。本研究で測定を行った限りでは、表面が均一である試料を使用した場合の測定値の誤差は  $\pm 3\%$  以下に収まった。以下では実際の測定結果および文献値との比較について議論する。

### A.3.2 PMMA の膨潤度測定

PMMA の  $\text{CO}_2$  膨潤度は多くの研究例があり [81–83, 85, 86, 90–92]、本研究における膨潤度測定結果の信頼性についての議論に適している。一般的に  $\text{CO}_2$  はフッ素化ポリマーや PDMA などの極性の低いポリマーに対して強い親和性を示すが、PMMA は極性から期待されるよりも高い  $\text{CO}_2$  親和性を示すことが知られている。これは PMMA の持つエステル結合部分が  $\text{CO}_2$  と相互作用するためであることが報告されている [103]。

図 A.3 に本研究で行った PMMA の膨潤度測定結果および文献値との比較を示す。膨潤度測定は 45, 60, 75 °C において実施し、それぞれの温度で等温的に 30 MPa まで加圧して膨潤度を測定した。また、本研究ではポリマー薄膜を使用しているため、厚み方向のみに膨潤が起こると仮定して膨潤度を計算した。まず Fehrenbacher らが 60 °C において測定した結果 [90] を見てみると、本研究における結果と良い一致が得られている。次に、Ragendran らが 50, 65 °C で測定した膨潤度 [82] と比較すると、それぞれ本研究で 45, 60 °C で測定した結果よりもわずかに小さくなっていることがわかる。ポリマーの膨潤度は密度揺らぎによる異常膨潤がない場合、同圧力で比較すれば高温側で小さな膨潤度となるので、本研究の結果は Ragendran の研究例とも一致していると言える。また Pantoula らによる研究例 [83] と比較すると、81 °C における結果と本研究の 75 °C における結果は良く一致している一方で、51 °C における結果は本研究の 45 °C における結果よりも大きくなっている。ただし Pantoula らは Non-random Hydrogen-bonding (NRHB) モデルを用いて重量変化から体積変化を求めており、その計算結果の方が本研究の結果に近い値となっている。全体的に、文献値と本研究の測定結果は良い一致が得られており、反射率膜厚計を用いた測定法の信頼性を強く支持する結果が得られた。

薄膜における膨潤の特徴である密度揺らぎによる異常膨潤は本研究では見られなかったが、その理由について考察を行った。まず PMMA 薄膜において異常膨潤が観察された研究例としては、Sirard らが行ったエリプソメトリーによる測定 [91] がある。その研究では 321 nm の薄膜を用い、 $\text{CO}_2$  の臨界点 (31.1 °C, 7.38 MPa) に近い 35 °C においては異常膨潤が観察された一方で 50 °C では観察されないと報告されている。異常膨潤は薄膜の厚み  $d$  をポリマーの慣性半径  $R_g$  で規格化した量  $d/R_g$  が 5 以下程度で顕著に見られる現象である一方、Sirard らの場合は  $a = 6.5 \text{ \AA}$  [92] と考えて  $d/R_g = 26$  であり、PMMA では異常膨潤が厚い膜でも見られることがわかる。また Koga らが中性子反射率測定を用いて行った研究 [92] によると、 $d = 45.0 \text{ nm}$ ,  $d/R_g = 4.5$  の PMMA 薄膜を用いて 50 °C で測定した場合には異常膨潤が小さいながら観察されたと報告されている。本研究では  $d/R_g = 12$  程度の薄膜を使用した。45 °C における測定でも異常膨潤を示すピークは観察されなかった。これは 45 °C においても 50 °C 同様臨界点から離れており、厚い膜では異常膨潤が起こらなかったためであると考えられる。Koga らが示したように  $d/R_g$  が小さい、より薄い試料を使用すれば異常膨潤が見られる可能性はあるが、非常に薄い膜 ( $< 50 \text{ nm}$ ) の膜厚を精度よく測定することは反射率膜厚計では難しいため、ここでは行わなかった。

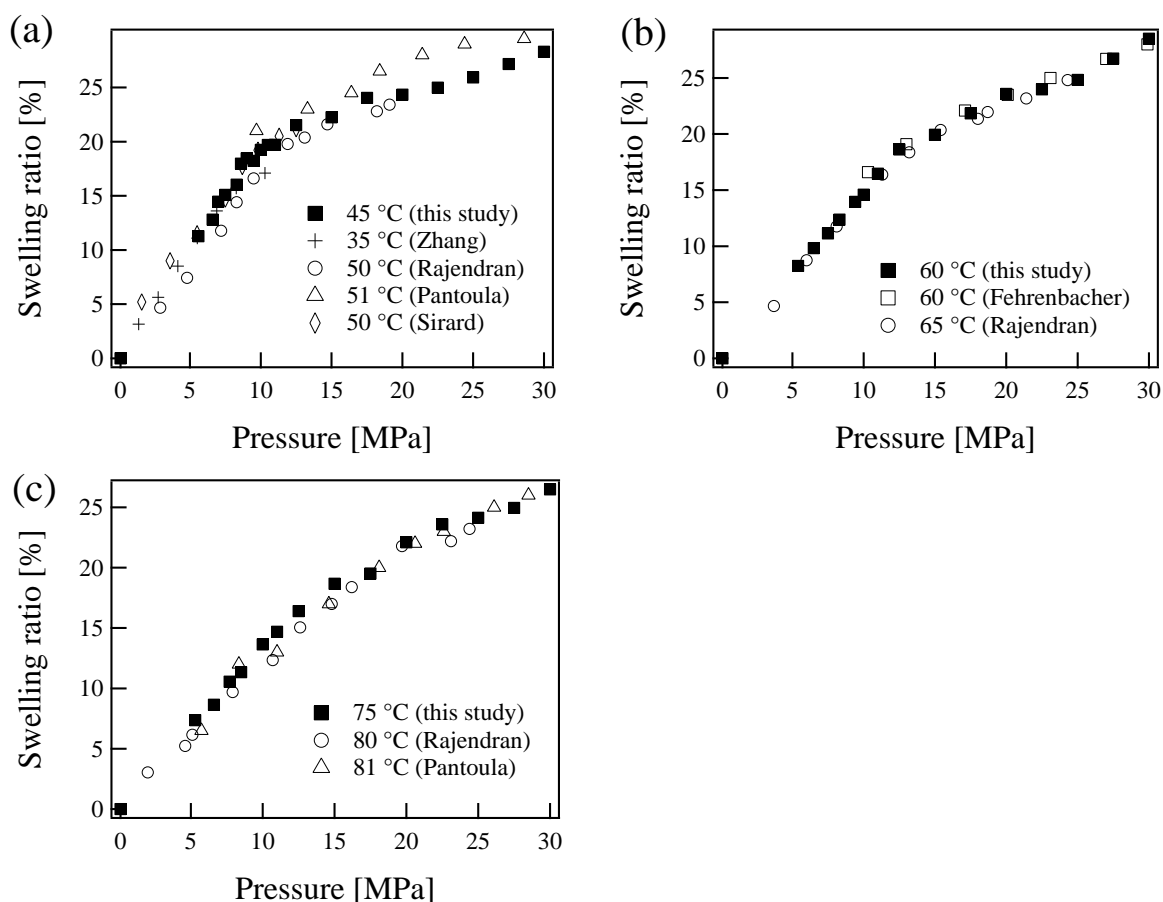


図 A.3 PMMA の膨潤度測定結果および文献値 [82, 83, 85, 90, 91] との比較。(a), (b), (c) はそれぞれ 45, 60, 75 °C における測定。それぞれの図において黒塗りの記号が本研究における測定値であり、白抜き記号が近接する温度における文献値。

### A.3.3 PS の膨潤度測定

次に、PS の膨潤度について測定を行った。測定結果および文献値との比較を図 A.4 に示す。PS は PMMA よりも膨潤度が小さいことが知られており、本研究でもそのことは確認された。また PS の膨潤度は高圧領域では圧力に依存せず、ほぼ平坦となった。同様の現象は Koga ら [59]、Li ら [93] などによる薄膜の膨潤度を測定した他の研究でも見られている。またそれらの研究ではより薄い膜を使用していることに加え、より臨界点に近い温度で測定を行っているため、異常膨潤が明確に観察されている。Spyriouni らは理論計算により PS の膨潤度を求めており [104]、同様に 35, 50 °C では高圧において膨潤度が平坦となることを示している。一方で、Pantoula らが報告しているバルク PS の膨潤度 [83] は本研究における値よりも大きくなっている。Hilic ら [105] もバルク PS の膨潤度を測定しており、Pantoula らと近い値を報告している。

本研究では Koga ら [59]、Li ら [93] よりも比較的厚い試料を使用したものの、測定結果はこれら薄膜を用いた研究例に近い値が得られている。バルク試料と薄膜試料との膨潤度の比較は Koga らにより行われており、それによると 50 °C においては薄膜における膨潤度 [59] がバルク試料の膨潤度 [86] よりも大きいことを報告している。Koga らはこの理由について、薄膜の界面付近でポリマー

## 第 A 章 反射率膜厚計を用いた膨潤度測定

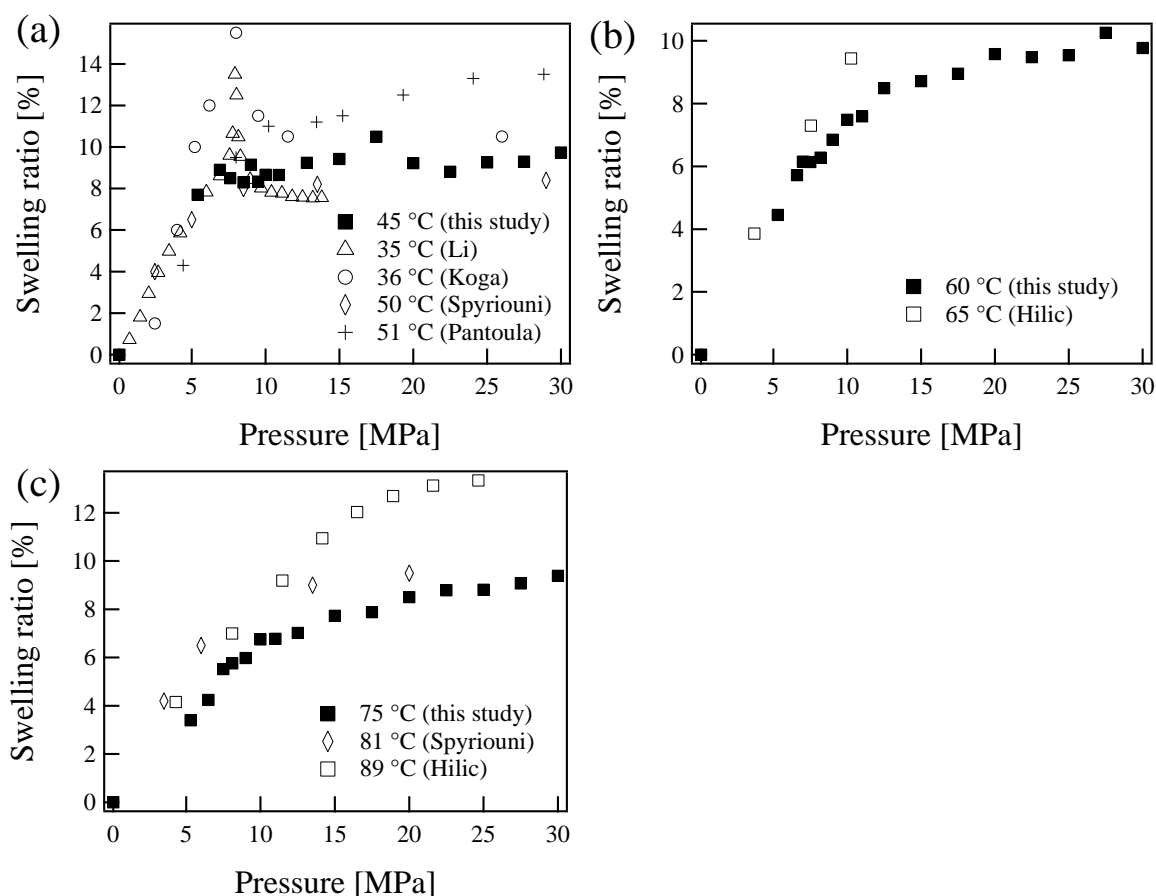


図 A.4 PS の膨潤度測定結果および文献値 [59,93,104,105] との比較。(a), (b), (c) はそれぞれ 45, 60, 75 °C における測定。それぞれの図において黒塗りの記号が本研究における測定値であり、白抜き記号が近接する温度における文献値。

の形態が変わることや、基板 - 界面ポリマー間に  $\text{CO}_2$  が吸着することが原因である可能性を指摘している。しかしその説明を採用した場合、薄膜の膨潤度はバルクのものよりも大きくなると考えられるが、本研究では逆の結果となっている。本研究で見られたバルクの膨潤との差異は、バルク試料における膨潤度の求め方に起因していると考えられる。Pantoula ら [83]、Hilic ら [105] いずれの場合にも、試料の質量変化から体積変化である膨潤度を算出している一方で、薄膜試料の研究例では薄膜の体積変化から直接膨潤度を算出している。よって、膨潤度測定結果に差異が生じた理由として、質量変化からの膨潤度の計算法が考えられる。薄膜が与える効果と計算方法の効果を分離するためには更なる研究が必要であるが、本研究の手法は薄膜を用いた他の膨潤度測定法と同様の精度を持つ測定手法であると結論づけることができる。

### A.3.4 PBMA の膨潤度測定

PBMA は PMMA よりも極性が低いため、より  $\text{CO}_2$  親和的であることが知られている。また PS-PBMA ブロックコポリマーは Lower disorder-order transition (LDOT) を示し、この LDOT が誘起される温度が  $\text{CO}_2$  中で大きく減少することが知られている。Vogt らはこの LDOT 挙動について中性子反射率測定を用いた測定を行い、ブロックコポリマー全体の  $\text{CO}_2$  膨潤度を算出しているが、PBMA 単体の膨潤度は求めていない [36]。一方で Vogt らは膨潤度の代わりに質量変化を

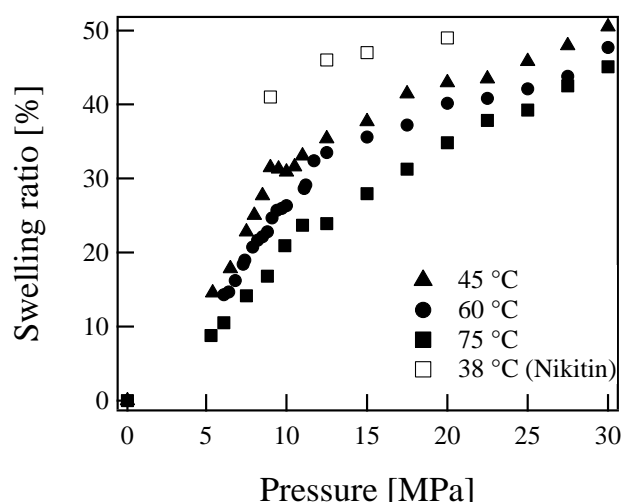


図 A.5 PBMA の膨潤度測定結果および文献値 [81] との比較。(▲), (◆), (●) はそれぞれ 45, 60, 75 °C における測定値であり、□ が 38 °C における文献値。

Pressure-delay Method により測定している。PBMA の膨潤度としては、Nikitin らがバルク試料の膨潤度を計算した例が知られている [81]。その研究では、PBMA あるいは PMMA バルク試料の膨潤による体積変化および試料中の CO<sub>2</sub> 拡散挙動を視覚的に測定している。

図 A.5 に本研究で測定した PBMA の膨潤度および Nikitin らが報告した値 [81] を示す。Nikitin らが 38 °C において測定した値は、膨潤の温度依存性を考慮しても本研究で 45 °C で測定した値より非常に大きくなっている。また Nikitin らは一定圧力 (12.5 MPa) における膨潤の温度依存性についても観察しており、38 °C (46 ± 9%) と 55 °C (34 ± 5%) の間に、50 °C (21 ± 6%) で膨潤度の極小が存在すると報告している。しかしながら、本研究ではそのような極小は観察されなかった。Nikitin らはバルク試料の体積変化を視覚的に観察している一方、Pantoula らはそのような手法は試料の自重による変形の効果を受けるため、高膨潤状態で精度よく測定を行うことは難しいと指摘している [83]。よって、Nikitin らが報告した値よりも、本研究での測定結果の方が精度が高いと考えることができる。

また 45 °C において、異常膨潤由来と考えられるピークが見られている。PMMA や PS で見られなかった異常膨潤が PBMA では見られたことは興味深い。この理由として考えられるのは、PBMA のガラス転移点 ( $T_g$ ) の低さおよび膨潤度の高さが挙げられる。Koga らは様々なポリマーの異常膨潤を測定しており、 $T_g$  の低い Poly(butadiene) で最も顕著な異常膨潤が見られることを報告している [92]。PBMA ( $T_g \sim 20$  °C) においても PS や PMMA ( $T_g \sim 100$  °C) に比べ低い  $T_g$  を持っているために、異常膨潤が見えやすいと考えられる。また、同じような  $T_g$  であっても PMMA では厚い膜でも異常膨潤が観察されている [91]。このことは膨潤状態における  $T_g$  と関係があると考えられる。CO<sub>2</sub> 膨潤によりポリマーは可塑化され、PS においては一定圧力 ( $\sim 6$  MPa) 以上で  $T_g$  は 30 °C 程度にまで減少する。一方の PMMA では膨潤度が高いためにより可塑化効果を受け、 $T_g$  が 10 °C 程度となる。これにより、異常膨潤の効果を受けやすくなったと考えられる。以上を踏まえると、元々の  $T_g$  が低く、加えて大きな膨潤により  $T_g$  が大きく減少すると期待される PBMA では、異常膨潤が明確に見えたと考えられる。よって、PBMA で異常膨潤が見られたことは Koga らなどによる先行研究 [92] と一致していると結論付けられる。

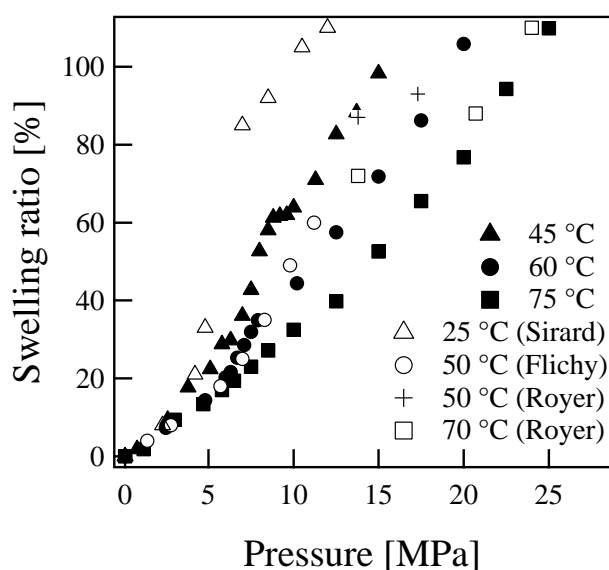


図 A.6 PDMS の膨潤度測定結果および文献値 [80, 87, 97] との比較。(■), (▼), (●) はそれぞれ 45, 60, 75 °C における測定値であり、白塗りの記号で示した値が文献値。

### A.3.5 PDMS の膨潤度測定

PDMA は極性が低く、非常に CO<sub>2</sub> 親和性が高い。よって PDMS を用いたブロックコポリマーを用いた場合においても、CO<sub>2</sub> による選択膨潤による構造転移 [29] や CO<sub>2</sub> 処理によるナノ多孔化 [106] が報告されている。また、PDMS は無機材料への前駆体としても使用することができる。Liらは PS-PDMS を CO<sub>2</sub> により処理し球状構造を持つナノ多孔体を作製している [106]。さらにこの状態で紫外線を照射させ、PS ドメインを除去すると同時に PDMS ドメインをシリカ (CO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>) へと変換させることにより、直径 40 nm 以下で外壁の厚みが 2 nm の中空シリカカプセルが得られたと報告している [106]。

図 A.6 に本研究で測定した PDMS の膨潤度および文献値との比較について示す。PDMS 薄膜の膨潤度は Sirard ら [97] がエリプソメトリーにより 25, 50 °C において測定しており、50 °C での値は Flichy ら [87] が ATR-IR により測定したバルク PDMS の膨潤度と良く一致している。また本研究で 45 °C にて測定した値は 25 °C および 50 °C にて測定された文献値の間に位置していることがわかる。また Royer ら [80] は視覚的に PDMS の膨潤度を測定し、非常に膨潤度が高い (~ 200%) 領域まで測定を行っている。PDMS は非常に低い  $T_g$  を持つ粘性液体であるため、膨潤度は試料セル内の深さ方向変化 1 軸のみで測定することができ、ガラス状ポリマーと異なり視覚的な方法でも精度よく測定が行えていると考えられる。Royer が報告している値と本研究における測定結果を比較しても、1 つの測定点 (50 °C, 14 MPa) 以外では測定結果は良く一致していることがわかる。全体的に見て、文献値と本研究での測定値が良く一致していると言える。

また、PDMS についても 45 °C において異常膨潤と考えられる現象が観察された。ただし今回の場合はピークではなく、膨潤度のグラフ上にショルダーとして表れている。これは PDMS の元々の膨潤度が非常に大きいため、異常膨潤由来のピークがそれと重なり目立たなくなったためであると考えられる。同様に異常膨潤がショルダーとして見られている例としては、PDMS 同様に高 CO<sub>2</sub> 親和性を示す Poly2-(perfluorobutyl)ethyl acrylate (PFA) において見られている [94]。

## A.3.6 小括

この章では、反射率膜厚計を用いてポリマー薄膜試料の CO<sub>2</sub> 膨潤度を測定する装置の信頼性について議論した。通常反射率測定と異なり耐圧セル内に存在する試料を窓を通じて測定する場合であっても、窓の影響を簡易な方法で除去し適切に反射率を測定できることを明らかにした。また PMMA, PS, PBMA, PDMS それぞれの膨潤度を実際に測定し得られた結果を文献値と比較した結果、良い一致が得られ測定の信頼性が強く支持された。加えて PBMA, PDMS については密度揺らぎに誘起された異常膨潤と考えられる現象が観察された。このことは  $T_g$  が低いポリマーや膨潤度の高いポリマーにおいて異常膨潤が見られやすいという先行研究の結果とも一致しており、この装置により薄膜特有の挙動も観察できるということを示すものである。



# 謝辞

本研究を行うにあたり、横山英明准教授には研究方針や実験結果の解釈、論文執筆にいたるまで丁寧なご指導をいただきました。ここに深く感謝の意を申し上げます。

伊藤耕三教授には、様々なご指導をいただき、また部活動といった私の都合にも理解を示して下さいました。厚く御礼申し上げます。

加藤和明講師には日頃の研生活におけるアドバイスをはじめとする様々なご助言・ご助力をいただきました。深く感謝いたします。

眞弓皓一助教には PF の実験を始めとする様々な実験や、論文審査に関するご助言など様々なお力添えをいただきました。心より御礼申し上げます。

平成 26 年 4 月まで伊藤・横山研の助教を務められました酒井康博博士（現 アスタミューゼ株式会社）には日頃の研究や、X 線散乱をはじめとする実験において様々なお力添えをいただきました。深く感謝いたします。

本研究室卒業生の伊藤真陽氏（現 京都大学）には試料の処理から測定、実験結果解釈の方法に至るまで様々な助言・ご指導をいただきました。心から御礼申し上げます。

本研究室卒業生の板東晃徳博士（現 住友化学株式会社）には測定結果の解析をはじめ論文作成の基礎知識など様々なご助力をいただきました。心から御礼申し上げます。

本研究で使用したブロックコポリマーは法政大学の杉山賢次教授らにより合成、提供して頂いたものです。杉山教授およびその研究室の皆様がこの場を借りて御礼申し上げます。

本研究では実験装置面で様々な方のお世話になりました。SEM 測定では東京大学大気海洋研究所の原政子博士や、小川展博博士に多大なるご助力を頂きました。また、X 線散乱では PF BL-6A や SPring-8 BL-03XU において実験をさせていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

最後になりましたが、学部 4 年生から博士後期課程に至るまで伊藤・横山研究室の皆様のお陰で充実した学生生活を送ることができました。この他にも様々な方の支えがあってこそこの論文を完成させることができたと考えております。ここに感謝の意を表し、この論文を終わりたいと思います。

# 論文目録

## 第 2 章

[T. Shinkai](#), M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito and H. Yokoyama, “ Ordered and foam structures of semifluorinated block copolymers in supercritical carbon dioxide ” , *Soft Matter*, **8**, 5811-5817 (2012)

[Hyperlink]

## 第 4 章

[T. Shinkai](#), M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito and H. Yokoyama, “ Retrograde order-disorder transition of a semi-fluorinated block copolymer induced by supercritical carbon dioxide ” , *Soft Matter*, **9**, 10689-10693 (2013)

[Hyperlink]

## 付録 A

[T. Shinkai](#), K. Ito and H. Yokoyama, “ Swelling measurement of polymers in high pressure carbon dioxide using a spectroscopic reflectometer ” , *J. Supercrit. Fluids*, **95**, 553-559 (2014)

[Hyperlink]

なお本論文で使用された図表の一部は上記の論文から、RSC Publishing および Elsevier 社の許可を得て再掲したものである。

## 参考文献

- [1] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press (2003).
- [2] V. Abetz and P. F. W. Simon. *Advances in Polymer Science*, **189**, 125–212 (2005).
- [3] M. W. Masten and F. S. Bates. *Macromolecules*, **29**, 1091–1098 (1996).
- [4] F.S. Bates and G.H. Fredrickson. *Physics Today*, **52(2)**, 32 (1999).
- [5] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas. *Polymer*, **44**, 6725–6760 (2003).
- [6] D. A. Olson, L. Chen, and Hillmyer M. A. *Chemistry of Materials*, **20**, 869–890 (2008).
- [7] S. Sakurai, T. Momii, K. Taie, M. Shibayama, S. Nomura, and T. Hashimoto. *Macromolecules*, **26**, 485–491 (1993).
- [8] D. A. Hajduk, S. M. Gruner, P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, C. Honeker, R. J. Albalak, and E. L. Thomas. *Macromolecules*, **27**, 490–501 (1994).
- [9] N. Sakamoto and T. Hashimoto. *Macromolecules*, **28**, 6825–6834 (1995).
- [10] K. Kimishima, T. Koga, and T. Hashimoto. *Macromolecules*, **33**, 968–977 (2000).
- [11] D.Y. Ryu, U. Jeong, J.K. Kim, and T.P. Russell. *Nature Materials*, **1**, 114–117 (2002).
- [12] D.Y. Ryu, U. Jeong, D.H. Lee, J. Kim, Youn H.S., and J.K. Kim. *Macromolecules*, **36**, 2894–2902 (2003).
- [13] D.Y. Ryu, C. Shin, J. Cho, D.H. Lee, J.K. Kim, Lavery K.A., and Russell T.P. *Macromolecules*, **40**, 7644–7655 (2007).
- [14] T.P. Lodge, C. Pan, X. Jin, Z. Liu, J. Zhao, Maurer W.W., and Bates F.S. *The Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **33**, 2289–2293 (1995).
- [15] K. J. Hanly and T. P. Lodge. *Macromolecules*, **33**, 5918–5931 (2000).
- [16] T. P. Lodge, B. Pudil, and K. J. Hanley. *Macromolecules*, **35**, 4707–4717 (2002).
- [17] C. Lai, W.B. Russel, and R.A. Register. *Macromolecules*, **35**, 841–849 (2014).
- [18] T.P. Lodge, K.J. Hanley, B. Pudil, and V. Alahapperuma. *Macromolecules*, **36**, 816–822 (2003).
- [19] G. Battaglia and A. J. Ryan. *Macromolecules*, **39**, 798–805 (2006).
- [20] M. Y. Paik, J. K. Bosworth, D.-M. Smilges, E. L. Schwartz, X. Andre, and C. K. Ober. *Macromolecules*, **43**, 4253–4260 (2010).
- [21] Y. Tada, H. Yoshida, Y. Ishida, T. Hirai, J.K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, M. Takenaka, T. Hayasaka, and H. Hasegawa. *Macromolecules*, **45**, 292–304 (2012).
- [22] M.-S. She, T.-Y. Lo, and R.-M. Ho. *Macromolecules*, **47**, 175–182 (2014).
- [23] S. H. Kim, M. J. Misner, and T. P. Russel. *Advanced Materials*, **16**, 2119–2123 (2004).
- [24] J. Bodycomb, D. Yamaguchi, and T. Hashimoto. *Macromolecules*, **33**, 5187–5197 (2000).
- [25] T. A. Mykhaylyk, O. O. Mykhaylyk, S. Collins, and I. W. Hamley. *Macromolecules*, **37**, 3369–3377 (2004).

- [26] A.M. Mayes, T.P. Russel, S.K. Satija, and Majkrzak C.F. *Macromolecules*, **25**, 6523–6531 (1992).
- [27] H. Yokoyama, L. Li, C. Dutriez, Y. Iwakura, K. Sugiyama, H. Masunaga, S. Sasaki, and H. Okuda. *Macromolecules*, **41**, 8626–8631 (2008).
- [28] T. A. Walker, D. J. Frankowski, and R. J. Spontak. *Advanced Materials*, **20**, 879–898 (2008).
- [29] L.Y. Shi, Z. Shen, and X. H. Fan. *Macromolecules*, **44**, 2900–2907 (2011).
- [30] W.-C. V. Wang, E. J. Kramer, and W. H. Sachse. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **20**, 1371–1384 (1982).
- [31] K. Mizoguchi, T. Hirose, Y. Naito, and Y. Kamiya. *Polymer*, **28**, 1298–1302 (1987).
- [32] P. D. Condo, D. R. Paul, and K. P. Johnston. *Macromolecules*, **27**, 365–371 (1994).
- [33] C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, and H. Yokoyama. *RSC Advances*, **2**, 2821–2827 (2012).
- [34] W. Leitner. *Nature*, **405**, 129–130 (2000).
- [35] B. D. Vogt, G. D. Brown, V. S. RamachandraRao, and J. J. Watkins. *Macromolecules*, **32**, 7907–7912 (1999).
- [36] B. D. Vogt, V. S. RamachandraRao, R. R. Gupta, K. A. Lavery, T. J. Francis, T. P. Russell, and J. J. Watkins. *Macromolecules*, **36**, 4029–4036 (2003).
- [37] D. Wu, F. Xu, B. Sun, H. He, and Matyjaszewski K. *Chemical Reviews*, **112**, 3959–4015 (2012).
- [38] C.T. Black, K.W. Guarini, K.R. Milkove, S.M. Baker, T.P. Russell, and M.T. Tuominen. *Applied Physics Letters*, **79**, 409 (2001).
- [39] P. Zavala-Rivera, K. Channon, V. Nyugen, E. Sivaniah, D. Kabra, R.H. Friend, S.K. Nataraj, S.A. Al-Muhtaseb, A. Hexemer, M.E. Calvo, and H. Miguez. *Nature materials*, **11**, 53–57 (2011).
- [40] C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, and H. Yokoyama. *Macromolecules*, **40**, 7433–7436 (2007).
- [41] A. Zhang, Q. Zhang, H. Bai, L. Li, and Jun Li. *Chemical Society Reviews*, **43**, 6938–6953 (2014).
- [42] B.P. Jelle, A. Gustavsen, and R. Baetens. *Journal of Building Physics*, **34**, 99–123 (2010).
- [43] A.M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, and E.L. Thomas. *Advanced Materials*, **14**, 1850–1853 (2002).
- [44] Y. Sageshima, S. Arai, A. Noro, and Y. Matsushita. *Langmuir*, **28**, 17524–17529 (2012).
- [45] L. Li, H. Yokoyama, T. Nemoto, and K. Sugiyama. *Advanced Materials*, **16**, 1226–1229 (2004).
- [46] H. Yokoyama, L. Li, T. Nemoto, and K. Sugiyama. *Advanced Materials*, **16**, 1542–1546 (2004).
- [47] H. Yokoyama. *Polymer Journal*, **45**, 3–9 (2013).
- [48] S.K. Goel and E.J. Beckman. *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1137–1147 (1994).
- [49] S. Siripurapu, J.A. Coughlan, R.A. Spontak, and S.A. Khan. *Macromolecules*, **37**, 9872–9879 (2004).
- [50] H. Yokoyama and K. Sugiyama. *Macromolecules*, **38**, 10516–10522 (2005).
- [51] R. Zhang and H. Yokoyama. *Macromolecules*, **42**, 3559–3564 (2009).

## 参考文献

- [52] Y. Li, L. Meli, K. T. Lim, K. P. Johnston, and P. F. Green. *Macromolecules*, **39**, 7044–7054 (2006).
- [53] 井上祥平. 高分子合成化学. 裳華房 (1996).
- [54] K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, and A. Hirao. *Macromolecular Symposia*, **181**, 135–153 (2002).
- [55] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, and R. Knott. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 1347–1360 (2005).
- [56] S. R. Kline. *Journal of Applied Crystallography*, **39**, 895–900 (2006).
- [57] B. S. Pinheiro, D. A. Hajduk, S. M. Gruner, and K. I. Winey. *Macromolecules*, **29**, 1482–1489 (1996).
- [58] K. Nishikawa, I. Tanaka, and Y. Amemiya. *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 418–421 (1996).
- [59] T. Koga, Y.-S. Seo, Y. Zhang, K. Shin, K. Kusano, K. Nishikawa, M.H. Rafailovich, J.C. Sokolov, B. Chu, D. Peiffer, R. Occhiogrosso, and S.K. Satija. *Physical Review Letters*, **89**, 125506 (2002).
- [60] L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, and H. Yokoyama. *Macromolecules*, **39**, 4746–4755 (2006).
- [61] B. Lee, I. Park, Yoon J., S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, and M. Ree. *Macromolecules*, **38**, 4311–4323 (2005).
- [62] H. Yokoyama, C. Dutriez, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Takata, and H. Okuda. *The Journal of chemical physics*, **127**, 014904 (2007).
- [63] Cavicchi K.A. and Russell T.P. *Macromolecules*, **40**, 1181–1186 (2007).
- [64] G.E. Stein, E.J. Kramer, X. Li, and J. Wang. *Macromolecules*, **40**, 2453–2460 (2007).
- [65] Ahn J.-H. and W.-C. Zin. *Macromolecular Research*, **11**, 152–156 (2003).
- [66] T. Oka, K. Ito, C. He, C. Dutriez, H. Yokoyama, and Y. Kobayashi. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 12191–12194 (2008).
- [67] Y. Li, X. Wang, I. C. Sanchez, K. P. Johnston, and P. F. Green. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 16–25 (2007).
- [68] J. J. Watkins, G. D. Brown, V. S. RamachandraRao, M. A. Pollard, and T. P. Russell. *Macromolecules*, **32**, 7737–7740 (1999).
- [69] K. A. Lavery, J. D. Sievert, J. J. Watkins, T. P. Russell, D. Y. Ryu, and J. K. Kim. *Macromolecules*, **39**, 6580–6583 (2006).
- [70] V.S. RamachandraRao and Watkins J.J. *Macromolecules*, **33**, 5143–5152 (2000).
- [71] V.S. RamachandraRao, B.D. Vogt, R.R. Gupta, and J.J. Watkins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **41**, 3114–3126 (2003).
- [72] K.J. Hanley and T.P. Lodge. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **36**, 3101–3113 (1998).
- [73] E. Helfand and Y. Tagami. *The Journal of Chemical Physics*, **56**, 3592 (1972).
- [74] N. Schulz and Wolf B.A. *Polymer-solvent Interaction Parameters*, 第 VI 章. Wiley-Interscience (1999).
- [75] M.L. O’Neill, Q. Cao, M. Fang, S.P. Johnston, C.D. Smith, J.L. Kerschner, and S.H. Jureller. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 3067–3079 (1998).
- [76] M. Roth. *Journal of Polymer Physics Part B: Polymer Physics*, **28**, 2715–2719 (1990).

- [77] M. Nishito, Y. Urushihara, M. Meguro, and K. Nakamae. *Journal of Colloid and Interface Science*, **283**, 533–538 (2014).
- [78] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe. *The Journal of Physical Chemistry*, **80**, 2352–2362 (1976).
- [79] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe. *Macromolecules*, **11**, 1145–1156 (1978).
- [80] J.R. Royer, J.M. Desimone, and S.A. Khan. *Macromolecules*, **32**, 8965–8973 (1999).
- [81] L.N. Nikitin, E.E. Said-Galiyev, R.A. Vinokur, A.R. Khokhlov, M.O. Gallyamov, and Schaumburg K. *Macromolecules*, **35**, 934–940 (2002).
- [82] A. Rajendran, B. Bonavoglia, N. Forrer, G. Storti, M. Mazzotti, and M. Morbidelli. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 2549–2560 (2005).
- [83] M. Pantoula, J.V. Schnitzler, R. Eggers, and C. Panayiotou. *The Journal of Supercritical Fluids*, **39**, 426–434 (2007).
- [84] Y. Kamiya, Y. Naito, T. Hirose, and K. Mizoguchi. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **28**, 1297–1308 (1990).
- [85] Y. Zhang, K.K. Gangwani, and R.M. Lemert. *The Journal of Supercritical Fluids*, **11**, 115–134 (1997).
- [86] S.-H. Chang, S.-C. Park, and Shim J.-J. *The Journal of Supercritical Fluids*, **13**, 113–119 (1998).
- [87] N.M.B. Flichy, S.G. Kazarian, C.J. Lawrence, and B.J. Briscoe. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 754–759 (2002).
- [88] T. Guadagno and S.G. Kazarian. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 13995–13999 (2004).
- [89] M.D. Sefcik. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **24**, 935–956 (1986).
- [90] U. Fehrenbacher, T. Jakob, T. Berger, W. Knoll, and M. Ballauff. *Fluid Phase Equilibria*, **200**, 147–160 (2002).
- [91] S.M. Sirard, K.J. Ziegler, I.C. Sanchez, P.F. Green, and K.P. Johnston. *Macromolecules*, **35**, 1928–1935 (2002).
- [92] T. Koga, Y. S. Seo, K. Shin, Y. Zhang, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, B. Chu, and S. K. Satija. *Macromolecules*, **36**, 5236–5243 (2003).
- [93] Y. Li, E. J. Park, K. T. Lim, K. P. Johnston, and P. F. Green. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **45**, 1313–1324 (2007).
- [94] T. Koga, P. Gin, H. Yamaguchi, M.K. Endoh, M. Asada, L. Sendogdular, M. Kobayashi, A. Takahara, B. Akgun, S.K. Satija, and T. Sumi. *Polymer*, **52**, 4331–4336 (2011).
- [95] S.M. Sirard, R.R. Gupta, T.P. Russell, J.J. Watkins, P.F. Green, and K.P. Johnston. *Macromolecules*, **36**, 3365–3373 (2003).
- [96] M.S. Chebil, G. Vignaud, Y. Grohens, O. Kononov, M.K. Sanyal, T. Beuvier, and A. Gibaud. *Macromolecules*, **45**, 6611–6617 (2012).
- [97] S.M. Sirard, P.F. Green, and K.P. Johnston. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 766–772 (2001).
- [98] A. Mendoza-Galvan, C. Trejo-Cruz, O. Solis-Canto, and G. Luna-Barcenas. *The Journal of Supercritical Fluids*, **64**, 25–31 (2012).
- [99] R.J. Andrews and E.A. Grulke. *Glass transition temperatures of polymers*, 第 VI 章, VI/193–277. Wiley-Interscience (1999).

## 参考文献

- [100] H.G. Tompkins and W.A. McGahan. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User ' s Guide. John Wiley & Sons (1999).
- [101] J. Obriot, J. Ge, T.K. Bose, and J.-M. St-Arnaud. *Fluid Phase Equilibria*, **86**, 315–350 (1993).
- [102] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend. *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, 第 69 章. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD (2011).
- [103] S.G. Kazarian, M.F. Vincent, F.V. Bright, C.L. Liotta, and C.A. Eckert. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 1729–1736 (1996).
- [104] T. Spyriouni, G.C. Boulougouris, and D.N. Theodorou. *Macromolecules*, **42**, 1759–1769 (2009).
- [105] S. Hilic, S.A.E. Boyer, A.A.H. Padua, and J.-P.E. Grolier. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 2063–2070 (2001).
- [106] L. Li and H. Yokoyama. *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 6338–6341 (2006).