

## 論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏名 新海 智照

### 1. 序論

ブロックコポリマー(BCP)はマイクロ相分離構造と呼ばれる数 10 nm 程度周期性を持つ規則構造(図1)を形成することが広く知られており[1,2]、微細加工技術への応用が期待されている。これら構造の転移挙動は広く研究されており、一例を挙げると BCP に片方のドメインにのみ親和性を持つ添加物を加え構造転移を誘起させる方法が知られている。これはマイクロ相分離構造を決定する要因である体積分率が見かけ上変化するためであり、1つの BCP から様々な構造を形成するという点で有用な手法である。

また BCP を用いた新材料として、試料にナノ空孔を導入したナノ多孔体が挙げられる[3]。作成法としては BCP がマイクロ相分離構造を形成している状態で片方のドメインを選択的に除去する手法が一般的に知られている。この場合に得られるナノ多孔体は元々の BCP の構造により決定されるため構造制御が難しく、また分解により副生成物が発生するなどの短所が存在する。

そこで本研究室では二酸化炭素により BCP を処理し、構造転移とナノ多孔化を同時に実現する手法を用いている。CO<sub>2</sub>は温度・圧力に依存しポリマーを膨潤させるという性質を持ち、また臨界点以上では溶媒の性質が連続的に変化するため、膨潤度も連続的に制御することが可能となる。これは一般的な溶媒とポリマーの混合にはない特徴である。またフッ素化ポリマーは CO<sub>2</sub>に対して強い親和性を持つため、片方のドメインがフッ素化されている含フッ素 BCP においてはフッ素化ドメインの優先的な膨潤が生じる。これにより体積分率が見かけ上変化するため、構造転移が誘起される。さらに膨潤状態において急冷すると非フッ素化ドメインがガラス化され構造が凍結されるため、構造凍結後に CO<sub>2</sub>を減圧すると構造が膨潤前へと戻らずにナノ多孔体を作製することができる。

この CO<sub>2</sub>処理で形成される構造は元々の BCP の構造に加え膨潤条件にも依存する。つまりナノ多孔体という応用を考えた際にも、CO<sub>2</sub>中においてどのような構造転移挙動が見られるのかについて理解することが重要となる。本研究においては膨潤誘起の構造転移を詳細に理解するために

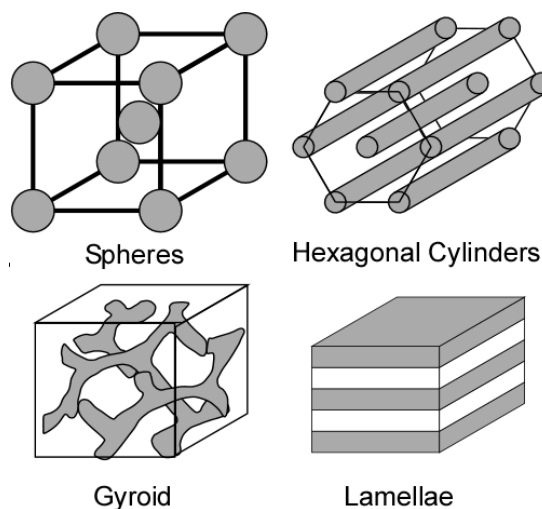


図1 ブロックコポリマーが形成するマイクロ相分離構造の例

CO<sub>2</sub> 中の構造のその場観察や CO<sub>2</sub> 中での膨潤度の測定を行い、CO<sub>2</sub> 中特有の構造転移が見られるかどうかについて検討した。加えて膨潤構造とナノ多孔化構造を比較し、膨潤構造が CO<sub>2</sub> 処理後にどの程度保存されているかについて検討を行った。

## 2. 実験方法

2.1. サンプル：使用した BCP は共同研究者の法政大 杉山賢次教授のグループより提供を受けた。含フッ素 BCP として、Poly(styrene-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PS-PFMA)あるいは Poly(methyl methacrylate-*b*-perfluorooctylethyl methacrylate) (PMMA-PFMA)を用いた。このうち PS-PFMA にはホモポリスチレン (homoPS、Polymer Source, Inc.より購入) を混合させ初期 PFMA 分率を調整したサンプルも作成した。用いたポリマーの分子量などの物性値は Table 1 に示す。

2.2. 膨潤構造のその場観察およびナノ多孔体の観察：CO<sub>2</sub> 中における試料構造を、小角 X 線散乱 (SAXS)によりその場観察した。試料はダイヤモンド窓付の耐圧セルに入れ、CO<sub>2</sub> 温度・圧力変化に依存した散乱プロファイルの変化から CO<sub>2</sub> 膨潤誘起の構造転移を測定した。

また、膨潤構造を凍結して大気圧中に取り出したナノ多孔体を作成し内部構造を測定した。バルク試料の多孔化構造は電子顕微鏡(SEM)により測定した。薄膜試料は斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS)により構造測定を行った。

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。試料としては Si 基板上に製膜したポリマー薄膜(150 ~ 300 nm)を用い、測定した膜厚変化から膨潤度を計算した。なおこの方法で CO<sub>2</sub> 中の膨潤度を測定したのは本研究が初めてであり、測定の信頼性も確認されている。

2.4. ナノ多孔体の体積変化測定：ブロックコポリマーの CO<sub>2</sub> 処理前後の体積変化は、エリプソメトリーにより測定した。エリプソメトリーにより処理前後における試料薄膜の膜厚変化および屈折率変化を測定し、それぞれの変化から試料の体積変化を求めた。

Table 1. 本研究で使用したポリマー

Sample	Number-average molecular weight ( $M_n$ ) [g mol <sup>-1</sup> ]			PFMA wt %	$M_w/M_n$
	PS	PMMA	PFMA		
PS-PFMA	17,700	–	6,230	26	1.04
HomoPS	4,700	–	–	0	1.07
PMMA-PFMA1	–	18,300	10,100	36	1.04
PMMA-PFMA2	–	24,700	5,300	18	1.05

## 3. 結果・考察

### 3.1. CO<sub>2</sub> 膨潤誘起の秩序—秩序相転移の観察

まず、選択膨潤により秩序—秩序相転移が見られる BCP の構造転移について測定を行った。実験は含フッ素 BCP である PS-PFMA 単体、あるいは PS-PFMA および homoPS とのブレンドサンプルを使用した。測定を行った結果、これらサンプルの転移挙動は2つの領域に分けることができることが示唆された。1つは低圧領域における構造転移であり、低圧側・高 homoPS 分率となる、つまり PFMA の見かけの体積分率が減少するに従いラメラ→共連続→シリンダーと構造に違いが見られ、体積分率変化と構造転移が定性的に一致している。一方で高圧における構造転移ではすべてのサンプルで同じ圧力で転移が誘起された。また高圧での構造は低圧での構造に依存しているものの、泡状構造 (図 2)・スポンジ構造といった、一般的には見られない非常に乱

れた構造となっている。

このように2種類の領域に分けることができることは、膨潤度測定を基に計算した体積分率の変化を求めた結果からも支持された。体積分率変化を構造転移と比較すると、低圧における転移挙動は体積分率の変化と定量的にも一致しており、一般的に見られる転移の性質を示している。一方で高圧の領域では体積分率と構造転移に相関が見られず、体積分率ではなく  $\text{CO}_2$  圧力の変化により転移が誘起されている。

高圧で一般的な系と異なる転移挙動が見られた理由は、 $\text{CO}_2$  中でサンプル中のポリマー濃度を変化させる方法にあると考えられる。 $\text{CO}_2$  を使用する場合は温度・圧力の制御により膨潤度を変化させるため、体積分率と同時に溶媒-ポリマー間の相互作用が変化する。高圧における構造は  $\text{CO}_2$  と PFMA の親和性が十分に強まった結果、膨潤状態と溶解状態の中間的な構造として見られたのではないかと考えられる。また、高圧での構造に長距離秩序が見られなかった理由としては、二酸化炭素の密度揺らぎが関わっていることが推察される。超臨界流体には密度揺らぎと呼ばれる局所的な密度不均一が観察されることが知られており、密度揺らぎにより  $\text{CO}_2$  体積が動的に変化し周期的な構造を形成することを阻害したと考えられる。この研究により、 $\text{CO}_2$  中においては一般的に見られるミクロ相分離構造に加え、超臨界流体の性質に由来する特異な構造が発現することを明らかにした。

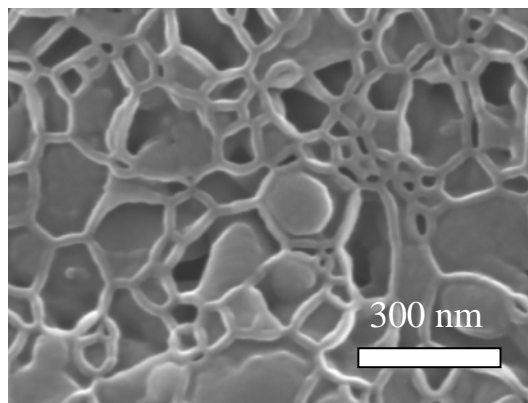


図2 PS-PFMA を 60 °C, 30 MPa で  $\text{CO}_2$  処理した際に観察された泡状構造

### 3.2 膨潤構造とナノ多孔体との比較

次に、 $\text{CO}_2$  中での膨潤構造と  $\text{CO}_2$  処理後のナノ多孔化構造との比較を行った。SAXS により測定した膨潤構造（バルク）を GISAXS により測定したナノ多孔化構造（薄膜試料）と比較した結果、低圧においてはラメラ、シリンダー構造については膨潤構造・ナノ多孔化構造が一致していることが観察された。一方で共連続構造に関してはナノ多孔体では等方的な構造ではなく、異方的な構造が形成されていることも観察された。こちらについては減圧過程における変化ではなく、バルクと薄膜の拘束条件の違いによるものと考えられる。一方でバルクでは泡状構造やスポンジ構造が観察された高圧領域においては、スポンジ構造が発現する条件であってもナノ多孔体の構造には明確な距離相関が存在することが示唆された。この違いは薄膜による拘束効果だけでなく、減圧過程におけるサンプルの変化も原因であることが考えられる。

高圧においてナノ多孔化処理した場合にサンプルが低圧よりも大きく変化することは、 $\text{CO}_2$  中での膨潤体積と空孔導入による試料の体積変化を比較した結果からも示唆された。いずれのサンプルにおいても、膨潤状態の体積よりもナノ多孔体の体積は小さく、減圧過程で体積収縮が発生していることが示唆された。また、PFMA を含まない homoPS は  $\text{CO}_2$  処理を行っても空孔が導入されなかったことから、PS ドメインの収縮が体積減少の原因であると推察された。このことを確かめるため、膨潤状態から PS ドメインの膨潤分だけ収縮が起きたと仮定し空孔として残る体積を計算した。その結果、低圧における体積収縮はこの計算結果と良く一致し、PS ドメインの収縮を支持する結果となった。一方で高圧においては計算結果よりも大きな体積減少が発生していることが示唆された。これは膨潤状態において PFMA 層間が剥離し膨潤試料内に  $\text{CO}_2$  のみ

の相が存在し、その部分が減圧時に大きく収縮したためと考えることができる。本研究により、膨潤構造とナノ多孔体との関係性を部分的に明らかにした。またこの研究はナノ多孔体の物性を決定する要因の一つである空孔率を膨潤条件から定量的に予測することにつながる成果であると考えられる。

### 3.3. CO<sub>2</sub>膨潤誘起の秩序-秩序相転移の観察

本研究では秩序-秩序相転移だけではなく、膨潤による秩序-無秩序相転移(ODT)も観察された。PMMA-PFMAの構造転移について測定した結果、実験を行った各温度において低圧ではミクロ相分離構造の形成が示唆された一方で、高圧においては無秩序状態が形成され、膨潤によりドメイン間の反発的相互作用が低下したことによりODTが誘起されていることが示唆された。実験を行った2つのPMMA-PFMAにおいて見られたODTを図3に示す。いずれの場合も一定圧力では低圧側に無秩序領域が見られており、一般的なODTと逆の挙動となった。

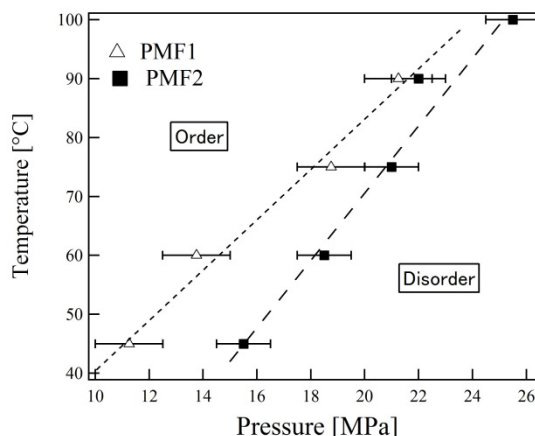


図3 PMMA-PFMAのCO<sub>2</sub>中における相図

このODT挙動をさらに詳細に調べるため、膨潤度測定により膨潤と構造転移の相関について解析した。その結果、膨潤度が高い領域で無秩序領域が見られることが示された。特に組成の対称性が高い方のPMMA-PFMAに関しては温度に依存せず膨潤度のみによりODTが誘起される条件が決定されていることが示唆された。この系においては一定CO<sub>2</sub>圧力における温度依存性として、ポリマーの元々の相互作用のみを考えれば高温側で無秩序状態となる効果が存在する。それに加えて密度の変化に由来する、膨潤による相互作用の希釈により低温側で無秩序状態となる効果が競合する。本研究の結果はPMMA-PFMAの構造転移が後者の希釈効果に由来するものであることを示唆しており、溶媒としての性質が変化する超臨界流体を使用したことによる特徴的な温度依存性が明らかになった。

## 4. 総括

本研究においては含フッ素BCPのCO<sub>2</sub>膨潤誘起の構造転移について、膨潤構造のその場観察や膨潤度測定により詳細に理解することを試みた。BCPの種類に依存してOOTあるいはODTが観察されが、どちらの場合においても超臨界CO<sub>2</sub>を使用したことにより、一般的な溶媒中とは異なる特徴的な転移挙動を示すことが明らかになった。またナノ多孔化構造と膨潤状態を比較することにより、膨潤状態からナノ多孔体への転化する際の試料状態の変化を明らかにし、このうち低圧における状態変化については定量的な説明も可能であることを示した。これらの成果はCO<sub>2</sub>中における構造転移挙動の理解に加え、CO<sub>2</sub>処理によるナノ多孔体の物性制御にもつながるものであると考えられる。

5. 参考文献：[1] V. Abetz *et al.*, *Adv. Polym. Sci.*, 189, 125-212 (2005); [2] M.W. Masten *et al.*, *Macromolecules*, 29, 1091-1098 (1996); [3] C. Park, J. Yoon *et al.*, *Polymer*, 44, 6725-6760 (2003)  
 6. 発表状況：英語論文3報（いずれも筆頭著者、査読あり）、国際学会4件、国内学会15件