

高分子グラフト膜の加熱処理による固定化条件とグラフト密度の関係
**Relationship between Grafting Conditions and Grafting Density for
End-grafted Polymer Chains**
– Analysis of Grafting Polymer Layer for Thickness and Density–

藤井 政俊, 坂根 智也
Masatoshi Fujii, Tomoya Sakane

島根大学 医学部
Shimane University

高分子を表面被覆した材料は数多くあり、それぞれの用途に応じた適切な表面物性が求められている。固体表面に高分子鎖を固定化するグラフト法は、表面物性を精度よく制御できる方法として様々な分野で用いられている。グラフト密度は表面物性を支配する主要因の一つであるため、種々の方法で密度制御が行われている。グラフト密度の制御を処理温度によって行う方法は簡便であり広い応用が期待できる。本課題では処理温度の異なる高分子グラフト膜の膜厚・密度をすれすれ入射 X 線反射率測定から求め、それらの関係を明らかにすることを目的とした。

キーワード： ポリスチレン, グラフト膜, グラフト密度, X 線反射率

背景と研究目的：

高分子を表面被覆した材料は数多くあり、それぞれの用途に応じた方法で、表面処理が行われている。なかでも、高分子鎖を固体表面に共有結合させ固定化するグラフト法[1]による修飾は、高分子を固体表面に強固に固定化することが出来るため、潤滑面や流路界面など過酷な環境下での使用が可能である。潤滑面など他の流体と接触する界面では、流体との親和性が重要である。高分子グラフト表面では、固定化する高分子の種類や修飾密度を適切に選ぶことで、親和性を制御することが出来る。本課題で用いるグラフト法[2,3]はグラフト密度を処理温度により制御しようとするものである。一般的なグラフト法で修飾密度を制御するには、修飾したい固体表面に希望する密度でリンカー（高分子を結合させる官能基）を先に植えつける必要があり、さらに、植えつけたリンカーの修飾密度を確認しておかなければならない。処理温度だけで修飾密度が制御できるのであれば、工業的にも適用しやすい処理法であると思われる。

薄膜の膜厚はエリプソメトリーや表面プラズモン共鳴法により求めることが出来るが、膜厚がナノメートル程度になると、薄膜の屈折率もバルク値と異なる可能性があるため、膜厚・屈折率を精度よく同時に決定することが出来ない。特に本課題で目指している、修飾密度を変化させたグラフト膜では、高分子鎖のコンホメーションが変わることが予想され、その結果、膜密度と共に屈折率も修飾密度によって変化することとなる。実際、処理温度を変えたグラフト膜を分光エリプソメーターで測定し、得られた結果を解析すると膜厚・屈折率共に変化していることがわかった[4]。しかし、得られた膜厚が、10 nm 程度と薄いため、分光エリプソメーターの測定だけでは、正確な膜状態を判断することが出来ない。そこで、すれすれ入射 X 線反射率測定を行い、これまで不確かであったグラフト膜の状態（膜厚・膜密度など）を正確に決定し、グラフト膜の作成条件と得られた膜の物性との相関を明らかにすることで、必要に応じた膜特性を得るための作成条件を明らかにすることを目的とした。

実験：

ポリスチレングラフト膜は、Grafting to 法により、サイズが $30 \times 19 \text{ mm}^2$ の Si(111)ウエハー（三菱住友シリコン）基板上に作成した。基板に付着した有機物を除去するために、ピランハ溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=2:1$ in vol.) に基板を浸し、10 分間加熱しながら攪拌した。その後、蒸留水及び超純水 (Milli-Q, Millipore) で基板をすすぎピランハ溶液を洗い流した。基板の酸化膜除去及び水素終端化は、4.5 %HF 溶液に基板を浸し、20 秒間攪拌することにより行った。その後、再び蒸留水及

び超純水で基板を十分すすいだ。ポリスチレンのキャスト膜は、水素終端化した基板の上に、窒素雰囲気中で 0.7 mM の Vinyl terminated Polystyrene (Polymer Source, Inc.; 分子量 $M_n = 19100$) クロロホルム溶液を 0.1 ml 滴下し、自然乾燥させることにより作成した。キャスト膜は、窒素雰囲気中に 30 分間置いた後、真空中で 2 時間加熱処理した。加熱処理は 30~220°C の範囲で行った。加熱処理後、基板と結合しなかったポリスチレンを除去するために、トルエンを用いたソックスレー洗浄を 8 時間行った。ソックスレー洗浄後、 N_2 ガスで基板を乾燥させ、ポリスチレングラフト膜とした[4]。

ポリスチレングラフト膜の密度および膜厚を求める目的で、BL19B2 の多軸回折計を用いたすれすれ入射 X 線反射率測定を行った。入射エネルギーは 10 keV、測定範囲は $0^\circ < 2\theta < 8^\circ$ である。試料は X 線入射方向が長手方向となるように設置した。

結果および考察：

一例として、加熱処理温度 200°C のポリスチレングラフト膜の測定結果を図 1 に示す。ただし、小角側において、入射 X 線が試料からはみ出ることによる反射 X 線強度の減少分は補正してある。

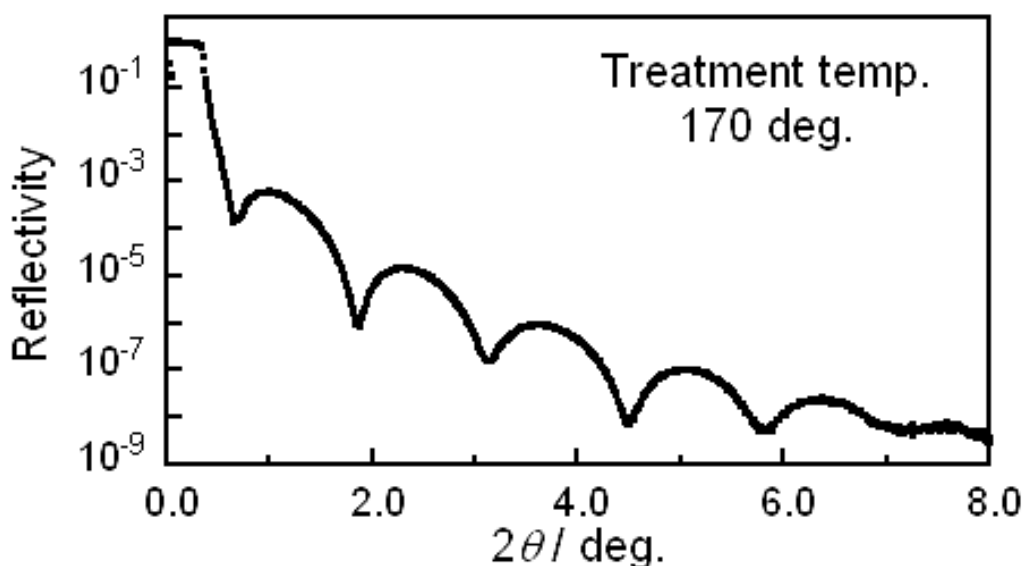


図 1. 処理温度 170°C のポリスチレングラフト膜の X 線反射率

X 線反射率のプロファイルより、ほぼ均一な膜厚のグラフト膜が形成されていることがわかる。各処理温度のグラフト膜で得られた X 線反射率のデータを用い、グラフト膜の膜厚と密度を解析した。その際、グラフト膜を単一層と仮定した場合エラーが大きかったため、基板表面近傍の層 (I) とその上層 (II) の 2 層からなる膜として、 $0.16^\circ \sim 6.0^\circ$ の範囲を対象として解析を行った。各処理温度のグラフト膜で得られたこれまでの解析結果を表 1 にまとめた (ベストフィットではない)。

表 1. 各処理温度で作成したポリスチレングラフト膜の解析結果

処理温度/ °C	I 密度/ $g\ cm^{-3}$	I 膜厚/ nm	II 密度/ $g\ cm^{-3}$	II 膜厚/ nm
80	1.45	1.02	1.01	0.39
110	1.46	1.20	1.56	0.61
150	1.29	2.29	1.37	1.56
170	1.16	2.38	1.16	2.38
220	1.45	0.08	1.01	3.80

I 層は処理温度と膜厚には相関がないが、II 層では処理温度が 150°C 以上になると膜厚が増加する傾向にある。バルクポリスチレンのガラス転移温度が約 100°C であることから、ガラス転移温度を超えた加熱によるキャスト膜の状態変化が膜厚増加に関係があることを示唆している。I 層では密度が大きいことから、基板表面の酸化層が形成されている可能性がある。分光エリプソ

メトリーによる修飾量の計算からも、処理温度 150°C以上でポリスチレンの修飾量が増加していく傾向が示されている。

今後の課題：

二層モデルによる解析では、フィットしきれていないため、深さ方向の密度分布をさらに考慮したモデルを用いフィッティングの精度を上げる必要がある。また、異なる密度の層がそれぞれどのような状態の高分子層に対応しているのか、構造解析などを元に明らかにする必要がある。

謝辞：

本研究は文部省科学研究費補助金（特定領域研究「ソフトマター物理」）の援助を受けました。ここに謝意を表します。

参考文献：

- [1] E.P.K. Currie, W. Norde, M.A.C. Stuart, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102**, 205 (2003).
- [2] J.H. Maas, M.A.C. Stuart, A.B. Sieval, H. Zuilhof, E.J.R. Sudholter, *Thin Solid Films* **426**, 135 (2003).
- [3] S. Minko, V. Datsyuk, F. Simon, K.J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, M. Stamm, *Langmuir* **18**, 289 (2002).
- [4] 坂根智也、藤井政俊、表面科学、**32** (9), 591 (2011).