

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-10-06

ナノポーラス構造を有するポリマーへの機能性分子封止

森住, 智子 / MORIZUMI, Tomoko

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 23 年度 修士論文

ナノポーラス構造を有するポリマーへの
機能性分子封止

DEPOSITION OF FUNCTIONALIZED MOLECULES
ONTO THE NANOPOROUS STRUCTURE OF POLYMER FILM

指導教員 杉山賢次准教授

法政大学大学院 工学研究科

物質化学専攻 杉山研究室

10R2122

モリズミ トモコ

森住 智子

目次

第一章 緒言	3
1.1. ミクロ相分離と選択的なドメイン除去によるナノポーラス構造体の形成.....	3
1.2. ナノポーラス構造体をテンプレートとしたナノサイズ機能分子の創製	7
1.3. ナノポーラス構造体への機能性分子の封止	10
1.4. 本研究の目的.....	12
第二章 実験	15
2.1. 試薬及び溶媒の精製.....	15
2.2. 測定・機器.....	17
2.3. リビングアニオン重合による PS-<i>b</i>-PFMA 合成.....	19
2.4. ナノポーラス構造構築	20
2.4.1. 製膜.....	20
2.4.2. scCO ₂ 処理	20
2.4.3. アニール処理	20
2.5. Fl-Rf₂ の合成	21
2.5.1. 1-Bromo-4-(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -heptadecafluorodecoxy)butane の合成.....	21
2.5.2. Fl-Rf₂ の合成.....	23
2.6. 封止実験	30
2.6.1. Fluorene 封止実験.....	30
2.6.2. アニール処理ポリマーフィルムへの Fl-Rf₂ 封止実験	30
2.6.3. Fl-Rf₂ 溶液滴下による封止実験	30
2.6.4. 時間・濃度変化による Fl-Rf₂ 封止実験.....	31
2.6.5. 超音波による Fl-Rf₂ 封止実験	31
2.6.6. フィルム表面エッチングによる Fl-Rf₂ 封止実験.....	31
2.6.7. 製膜時 Fl-Rf₂ 封止実験	31
第三章 結果と考察	33
3.1. はじめに	33
3.2. PS-<i>b</i>-PFMA の合成.....	34

3.3. フィルム基板の検討	39
3.3.1. ガラス基板	39
3.3.2. Si 基板	39
3.3.3. KBr 基板	39
3.4. ナノポーラス構造を有するフィルムの表面	40
3.4.1. XPS 測定	40
3.4.2. 接触角測定	41
3.4.3. 膜厚測定	42
3.5. ナノポーラス構造を有するフィルムの内部構造	44
3.5.1. Si 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較	44
3.5.2. Si 基板での scCO ₂ 圧力条件による空孔の形状比較	47
3.5.3. Si 基板での観察角度の比較	48
3.5.4. KBr 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較	49
3.5.5. KBr 基板での scCO ₂ 圧力条件による空孔の形状比較	51
3.5.6. Si 基板での加熱、加圧の順序による空孔の形状比較	52
3.6. F1-Rf₂ 合成	54
3.7. 封止実験	57
3.7.1. Fluorene 封止実験	57
3.7.2. アニール処理ポリマーフィルムへの F1-Rf₂ 封止実験	58
3.7.3. F1-Rf₂ 溶液滴下による封止実験	58
3.7.4. 時間・濃度変化による F1-Rf₂ 封止実験	59
3.7.5. 超音波による F1-Rf₂ 封止実験	62
3.7.6. フィルム表面エッチングによる F1-Rf₂ 封止実験	62
3.7.7. 製膜時 F1-Rf₂ 封止実験	64
第四章 結言	66
参考文献	67

第一章 緒言

1.1. ミクロ相分離と選択的なドメイン除去によるナノポーラス構造体の形成

ブロック共重合体のミクロ相分離挙動に関する研究は古くから行われており、1960年代には Molau 則が提唱されている¹⁾。Polystyrene-*block*-Polyisoprene に代表される、互いに非相溶な非晶性セグメントからなる AB 型ブロック共重合体において両セグメントの体積分率に依存し、スフェア、シリンダー、ラメラといった3種類の相分離構造形態が発現する(Fig.1.1)。

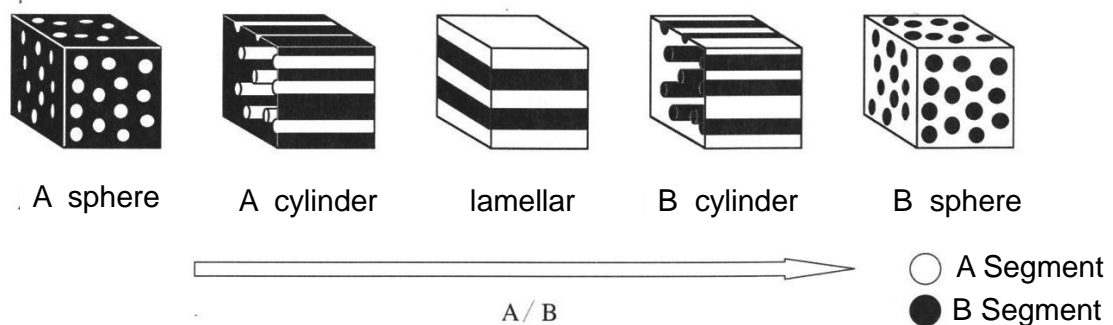


Fig. 1.1. Microphase-separated structure.

1980年代後半からの理論計算の発展や構造解析手段の進歩によって、現在では、シリンダーとラメラ構造の間の僅かな領域に共連続構造(OBDG, Ordered Bicontinuous Double Gyroid, ジャイロイド構造)が存在することが明らかにされた²⁻⁵⁾。重要な点は、これらの構造体がナノスケールの周期的な形態を持っていることである。ここで、相分離形態を保ったままマイナードメインを選択的に

除去することができれば、ナノサイズの球やシリンダー型の空孔が周期的に存在するナノポーラス構造が形成されることが考えられる。実際いくつかの研究グループによって興味深い構造体の形成が報告されている^{6~10}。しかしながら、これらの手法はマイナードメインの除去にオゾン分解(**Fig.1.2**)やアルカリ分解(**Fig.1.3**)といった化学反応を用いていることから、相分離形態を保持したまま定量的にドメインの除去を行うためには細心の注意を払う必要がある点に加え、用いるポリマーの種類が限定される本質的な問題点を抱えている。

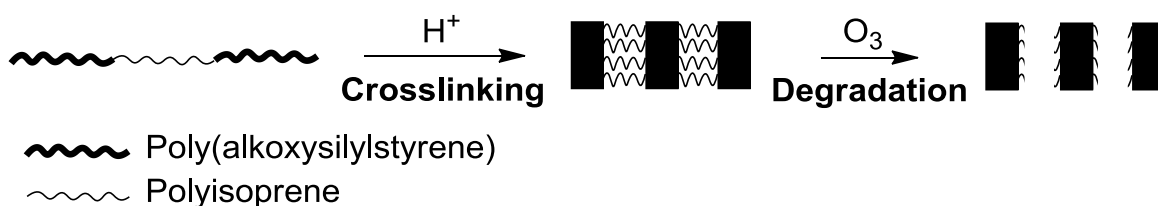


Fig. 1.2. Formation of nanoporous formulation using ozone decomposition.

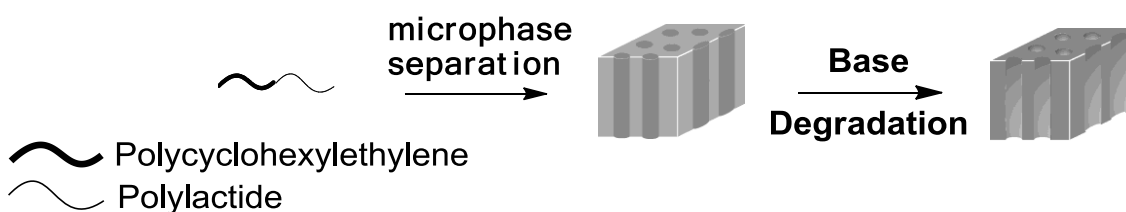


Fig. 1.3. Formation of nanoporous formulation using base.

これに対し、杉山、横山らによって含フッ素ブロック共重合体を用いた超臨界二酸化炭素(Supercritical carbon dioxide, scCO₂)中でのナノポーラス構造の形成が開発された^{11~15} (**Fig.1.4**)。まず Polystyrene-*block*-Poly(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate) (**PS-*b*-PFMA**)を合成することにより、含フッ素ポリマーセグメント

が **PFMA**、非フッ素ポリマーセグメントが **PS** となるようなマイクロ相分離を形成する。これを scCO_2 中で **PFMA** の T_g 以上に加熱すると、 scCO_2 が親和性の高い **PFMA** ドメインに溶解することで、**PFMA** ドメインの膨張が起こる。次いで、系を T_g 以下に冷却して両ドメインを固定した後、圧力を低下させ CO_2 を除去すると、球状の **PFMA** ドメインは膨張した状態で維持され、そのドメイン中に空孔が残ることになる。このようにして作製された **PFMA** で取り囲まれた空孔は、元のマイクロ相分離構造で形成された球状ドメインの均一で周期的な分布を維持していること、一方で scCO_2 処理の際の圧力の高さに応じた均一のナノサイズを有している。

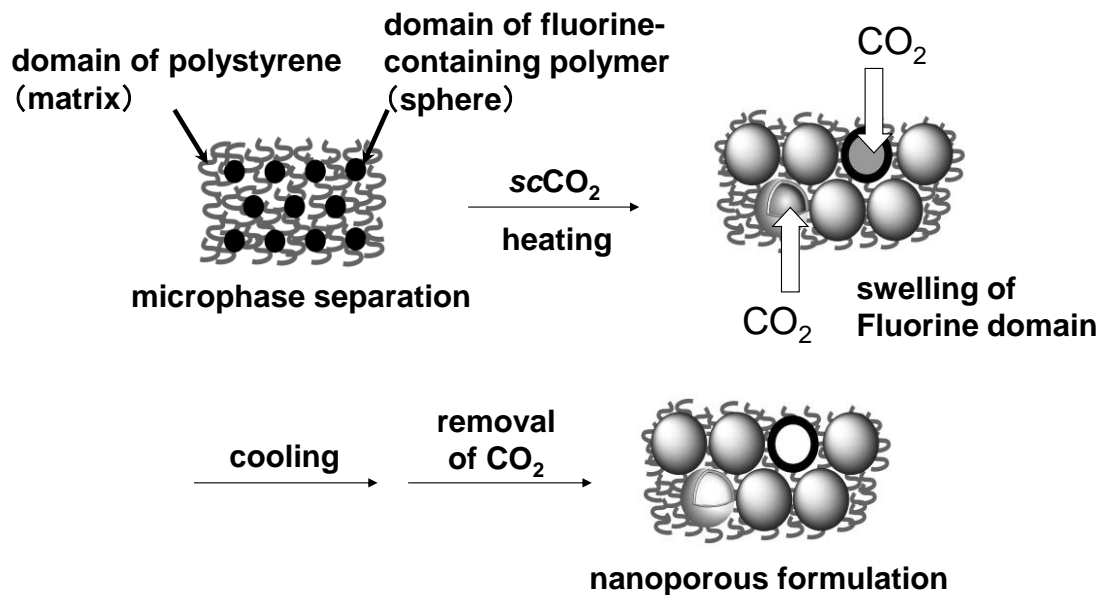


Fig. 1.4. Formulation of nanosized closed cells.

このように含フッ素ブロック共重合体を用いた scCO_2 中でのナノポーラス構造の形成は、分解物が全く生じないマイナードメインの物理的な膨潤のみに基

づいているため、定量性や均一性の点で有利な環境負荷の少ないクリーンな手法である。なおかつ、化学的に安定な条件下でのプロセッシングであるため、ポリマーの種類を選ばない点で優れている。本研究では、定量性・均一性をもつナノポーラス構造体が形成できるという利点に着目した。

1.2. ナノポーラス構造体をテンプレートとしたナノサイズ機能分子の創製

一方、マイクロ相分離によるナノポーラス構造体を利用した研究はすでに大きく展開され、それらをテンプレートとした新しいナノ物質の創製に発展している。2004年に Hillmyer らは Polystyrene-*block*-Polylactide (**PS-*b*-PLA**)を合成することにより **PS** マトリックス、**PLA** シリンダーとなるマイクロ相分離構造を形成し、**PLA** 主鎖のエステル基を加水分解により切断除去することで、ナノポーラステンプレートを形成した事を報告している(**Fig.1.5**)¹⁶⁾。また、**PS** セグメントを水素添加反応することで Polycyclohexylethylene (**PCHE**)へと変化させたナノポーラステンプレートも形成させている。このようにして得られたナノポーラス構造をテンプレートとして、シリンダー状の空孔内に Pyrrole を入れてその重合を行うと、Polypyrrole (**PPY**)が得られる。最後に **PCHE** ドメインを有機溶媒で溶解除去することで、シリンダー径に対応した導電性 **PPY** ナノワイヤーが得られる。同様に **PS-*b*-PLA** からなるシリンダー内部で Cd^{2+} と Na_2S を反応させることで、無機半導体の **CdS** ナノ粒子の生成にも成功している。以上の研究は、マイクロ相分離構造を反映したナノサイズのマクロドメインの単離に加え、それをテンプレートとした新しいナノ物質創製の経路を拓いた。

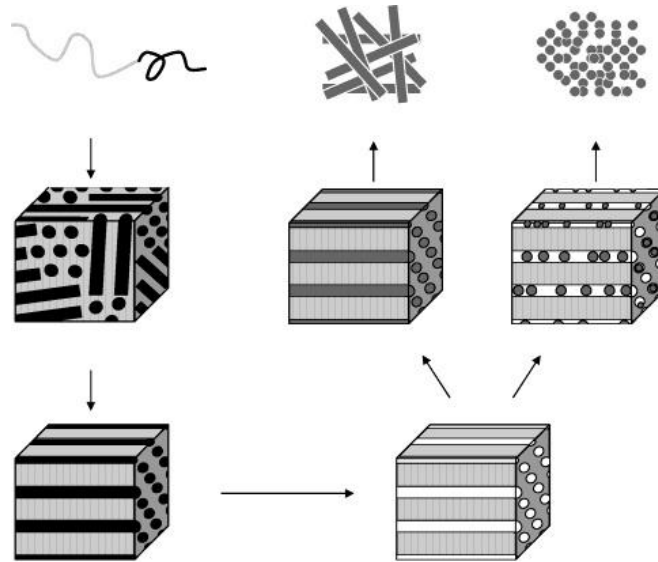


Fig.1.5. Pathway to nanostructured materials.

また、ナノポーラス構造内に処理を行うことで、特定の分子を内部に沈着させる研究も行われている(**Fig.1.6**)¹⁷⁾。静電相互作用や DNA ハイブリダイゼーション¹⁷⁾による表面ナノポーラス構造への金ナノ粒子の沈着は 2004 年に Baker らによって報告されている。Polystyrene-*block*-Poly(methyl methacrylate) (**PS-*b*-PMMA**)とシリコン基板の間の表面相互作用をコントロールすることにより基板に対し垂直に **PMMA** シリンダーを形成させる。それを氷酢酸中で超音波振動を与えることにより **PMMA** を分解除去し、ナノシリンダーテンプレートを調製する。その後 Diethylenetriamine(**DETA**)によりナノシリンダーテンプレート底面を正に帯電させると、負に帯電している DNA 修飾された金ナノ粒子が静電相互作用により、ナノシリンダー中に保持される。また、ナノシリンダーテンプレート底面にオリゴヌクレオチドプローブを修飾し、相補的 DNA¹⁷⁾を加えることで、DNA 金ナノ粒子が沈着する。これは DNA ハイブリダイゼーションの効果による。この研究は特定の分子を認識するバイオセンサーなどに応用期待

されている。

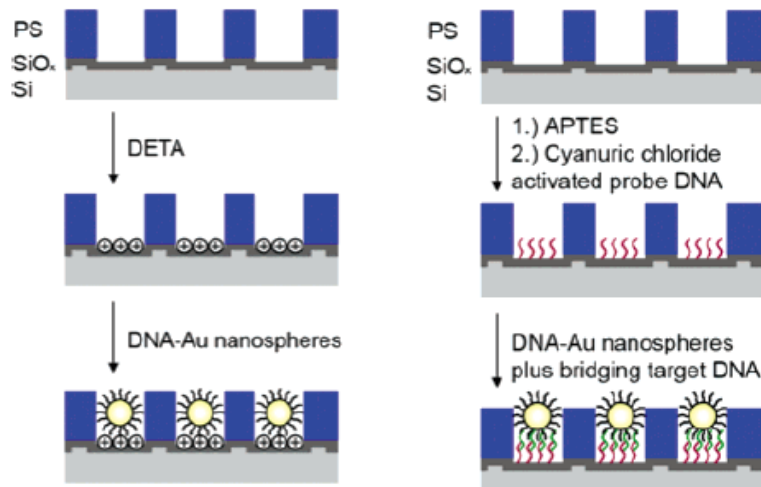


Fig. 1.6. DNA-Au nanosphere deposition based on electrostatic interaction and specific DNA hybridization.

1.3. ナノポーラス構造体への機能性分子の封止

このようにナノポーラス構造体はテンプレートや沈着させる場としてなど様々な用途が発案されている。そこで、本研究ではナノポーラス構造体を活かすことで新たなナノ機能性材料を創製することを考えた。

例えば、機能性材料の代表例である有機発光ダイオードや液晶は集合体を形成することで機能団として働くのであり、その本質はナノスケールでの分子配向に他ならない。しかしながら、大部分は外的要因によって分子配向が乱されているため、本来の性能を十分発揮できていない。言い換えれば、ナノスケールで分子を効率よく配列させることができれば、効率よく性能を発揮することが容易に推定される。そこで、独自の新しいコンセプトとして、ナノポーラス構造体に機能性分子を取り込み、封止するための「場」としてとらえることを提案する(**Fig.1.7**)。前述の含フッ素ブロック共重合体から発現するナノポーラス構造は形状、サイズが 3 次元で均一に制御されており、機能性分子を内包・封止する「場」として相応しい。即ち機能性分子がナノサイズのスペースに取り込まれ、マトリックス相の薄い隔壁によって互いに独立し、それらが積層してモノリスが形成されているため、機能性分子の特徴を効率よく取り出すことが可能となるだろう。

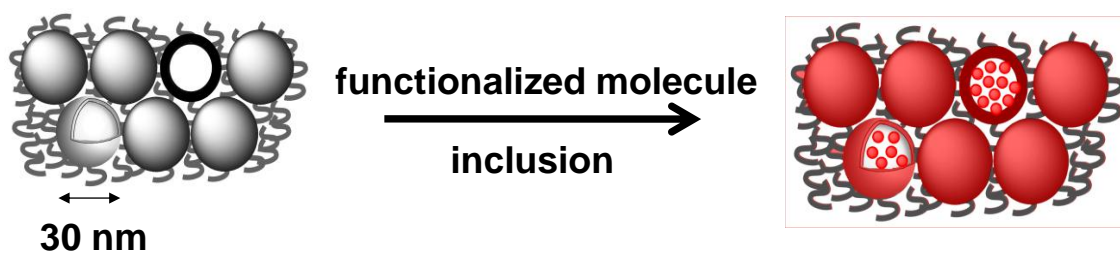


Fig.1.7. Inclusion of functionalized molecule to nanoporous formulation.

また、ナノポーラス構造体へ封止する機能性分子として、青色発光材料への応用が期待されるフルオレン誘導体を選択する¹⁸⁾。選択の理由として、まずナノポーラス構造に封止された時の機能発現のし易さを挙げる。フルオレンは芳香環を持っているため、スタッキングによるフルオレン同士の相互作用により分子配向制御ができ、結晶化することで機能の発現が予想される。また、ナノポーラス構造にフルオレンが封止され、機能が発現された際に紫外光照射により青色に発光することが期待されることも挙げられる。フルオレンはポリマーとすることで π - π スタッキングが促進され、フルオレン平面間の間隔が減少すると共にレッドシフトし、青色の発光を示す¹⁹⁾。一方、フルオレンのモノマーでは青色発光に至っていない。しかし、ナノポーラス構造というナノレベルで形状、サイズが3次元で均一に制御された場にフルオレンを封止することでフルオレンのモノマーが均一にスタッキングし、青色発光を期待することができる。よって前述の含フッ素ブロック共重合体に $scCO_2$ を用いることで形成するナノポーラス構造体へフルオレン誘導体を封止することを目的とした。

1.4. 本研究の目的

本研究においての新たな視点として、ナノポーラス構造体の利用法が挙げられる。1.2.で前述のナノポーラス構造体をテンプレートとしてナノサイズの機能性分子を創り出すためではなく、機能性分子を封じることによってナノポーラス構造体を含む全体で高機能性を有するフィルムになるというのが魅力である。そして、多種多様なポリマーや機能性分子への適用が可能であること、そして機能を最大限に発揮した新しい材料の創製への展開が大きな特色である。

本研究は以下の通り、大きく 2 つのパートに分かれて研究を行う。

(A) 含フッ素ブロック共重合体を用いた $scCO_2$ 中でのナノポーラス構造発現

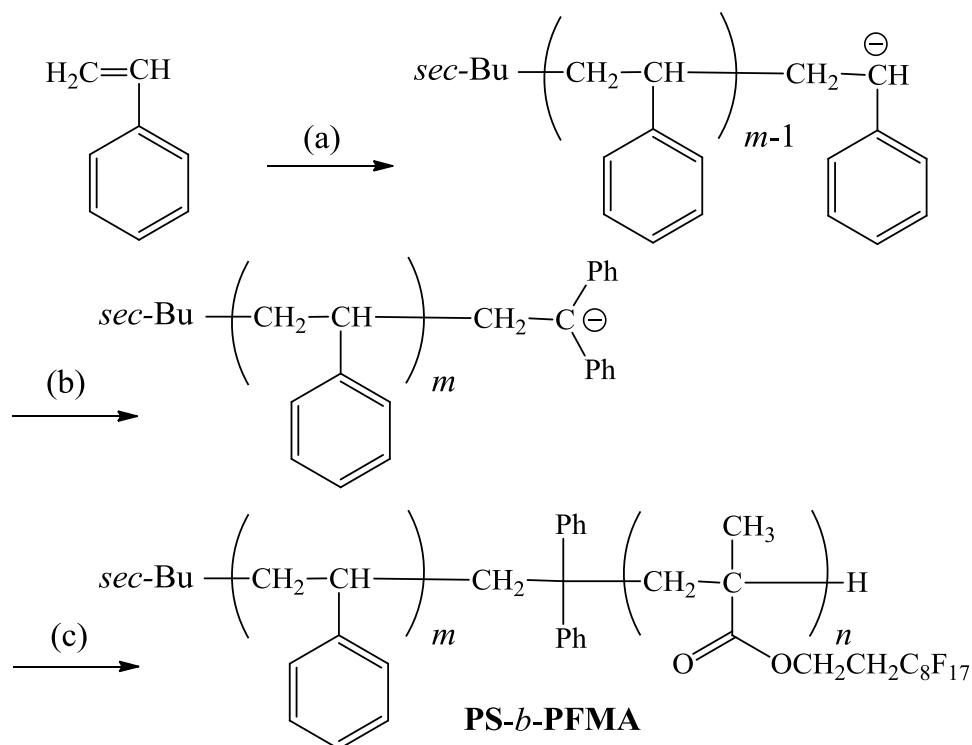
- (1) アニオンリビング重合法による含フッ素ブロック共重合体の精密合成
- (2) $scCO_2$ 中でのナノポーラス構造の構築

(B) ナノポーラス構造を利用した高機能性フィルムの開発

- (1) 含フッ素機能性分子の合成
- (2) ナノポーラス中へ機能性分子を封止する手法の確立

まず(A)においてナノポーラス構造体を形成させる。(A)の(1)では、アニオンリビング重合法を用い、含フッ素ブロック共重合体 **PS-*b*-PFMA** の精密合成を行う。ポリマーフィルムを作製時に **PFMA** ドメインが球、**PS** ドメインがマトリックスのミクロ相分離構造を形成させることを考え、ブロック共重合体の **PS** と **PFMA** の分子量はそれぞれ 20000 と 5000 に設定する。THF 中、 -78°C 、*sec*-BuLi を開始剤として Styrene、次いで 1,1-Diphenylethylene (DPE), LiCl, **FMA** を加える

ことで、分子量と組成が厳密に制御された分子量分布の狭い AB 型ブロック共重合体 (**PS-*b*-PFMA**)を合成する(**Scheme 1.1**)。



- (a) THF, *sec*-BuLi, -78°C , 10 min,
 (b) DPE, LiCl,
 (c) (1) FMA, -78°C , 10 min; (2) MeOH.

Scheme 1.1. Synthesis of **PS-*b*-PFMA**.

(A)の(2)では、 scCO_2 処理を行うことで、ナノポーラス構造体が形成する。このナノポーラス構造とフィルム表面の物性は膜厚測定、SEM (Scanning Electron Microscope)、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)、接触角測定により確認を行う。

(B)では、機能性分子をナノポーラス中に拡散させる手法の確立を試みる。

(B)の(1)では、機能性分子の合成を行う。機能性分子として、前述の通り青色発光材料への応用が期待されるフルオレン誘導体を用いる。また、1.2.で記述したナノポーラス構造へ DNA 金ナノ粒子を沈着された研究などにより、ナノポーラス構造と封止する物質の間の相互作用が重要であることが挙げられる。本研究で用いる **PS-*b*-PFMA** からなるナノポーラス構造体は空孔内部がフッ素となっているため、封止するフルオレン誘導体にフッ素を導入した分子(**Fig.1.8**)を合成し、フッ素同士の親和性による封止を目指す。

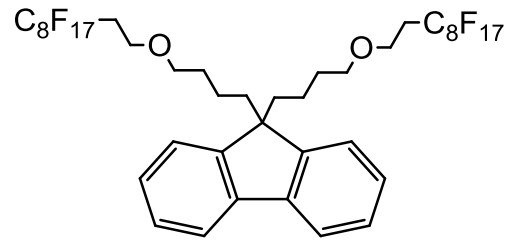


Fig.1.8. Fluorene derivative.

(B)の(2)では、フルオレン誘導体を含む溶液中にフィルムを浸漬する方法を試みる。ここでは、溶液濃度・浸漬時間の変更、超音波照射、含フッ素ポリマーフィルム表面のエッチングを行うことで最適な条件を求める。この方法が困難な場合は、フルオレン誘導体を共存させて超臨界二酸化炭素条件下でのナノポーラス構造の構築と機能性分子の導入を試みる。

第二章 実験

2.1. 試薬及び溶媒の精製

特に記述のない試薬・溶媒は市販品をそのまま使用した。

・乾燥 THF

市販品を LiAlH_4 存在下で蒸留した後、窒素雰囲気下ナトリウムとナフタレンと共に真空コック付き丸玉フラスコに入れ、調製した。ナトリウムナフタレン存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、Styrene, 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate (**FMA**), 1,1-diphenylethylene (**DPE**) 及び LiCl の希釈に用いた。

・Heptane

市販品に濃硫酸を加え一晩攪拌した後、デカンテーションし、 P_2O_5 を加え終夜攪拌した。デカンテーションにより P_2O_5 を取り除き、*n*-BuLi 2-3 mmol と **DPE** 数滴を加え、窒素雰囲気下で還流、橙色を呈することを確認した後、蒸留した。さらに高真空下、**DPE** 存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、*sec*-BuLi の希釈に用いた。

・Di-*n*-butylmagnesium (Bu_2Mg)

市販品(1.0 mol / L sol. Heptane, Aldrich) を高真空下、THF を用いて希釈した。

- *sec*-BuLi

市販品(1.0 mol / L sol. Hexane / Cyclohexane, Aldrich) を高真空下、Heptane を用いて希釈した。濃度の決定は以下の通りである。*sec*-BuLi を開始剤とし、THF 中、-78 °C で Styrene のリビングアニオン重合を行った。GPC より求めた Polystyrene の絶対分子量 M_n から物質質量をもとに正確な濃度を求めた。

- Styrene

市販品を 5 wt% NaOH *aq.* で 3 回、精製水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムを濾別した後、CaH₂ 存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留した。次いで、高真空下で Bu₂Mg (5-7 mol%) 存在下から蒸留し、THF を用いて希釈した。

- FMA

CaH₂ 存在下から減圧蒸留 (50 °C / 0.7 kPa) を 2 回行い、THF で希釈した。

- DPE

窒素雰囲気下、DPE に対し約 3 mol% の *n*-BuLi を加え 1 h 攪拌した後、減圧蒸留 (120 °C / 0.7 kPa) し、THF で希釈した。

- LiCl

高真空下、80 °C で 2 days 加熱乾燥させた後、THF で希釈した。

2.2. 測定・機器

・ NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400 MHz, JEOL)を用いて測定した。記載のない限り、測定は重クロロホルム中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは $\text{CHCl}_3 / \text{CDCl}_3$ (^1H : 7.24 ppm, ^{13}C : 77.0 ppm) とした。

・ IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、KBr 基板上に液体試料をスピンキャスト法により製膜し、測定した。

・ GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL / min とした。分析カラムには TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H を 2 本と TSKgel G2000H_{HR} を直列配管で用い、測定温度は 30 °C とした。標準 Polystyrene (TOSOH) を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量 (M_n GPC) と分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。

・ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。X 線として AlK α 線、モノクロメーター、電圧 14 KV、出力 100 W、中和銃を用いてチャージアップを防止しながら測定した。最表面の元素組成を角度分析測定(Angle = 15 (2.6 nm), 20 (3.4 nm), 45 (7.1 nm), 90 (10 nm)) によって行った。

- Contact angle

協和界面科学 FACE CA-A を用いた。液滴は、精製水を用いて、解析は FAMAS ver.2.0.7 を使用し $\theta/2$ 法によって行った。

- SEM (Scanning Electron Microscope)

HITACHI S-4500 を用いた。

- Ellipsometer (Polarization Modulated Spectroscopic Ellipsometer)

JASCO の Ellipsometer M-150 を用いた。

- scCO₂ 処理装置

Intelligent Pump : JASCO PU-2086 Plus を用いた。

Back Pressure Regulator : JASCO SCF-Bpq を用いた。

CIRCULATION TYPE HANDY COOLER : THOMAS TRL108E を用いた。

LOW TEMP. CIRCULATION : AS ONE LTC-450 を用いた。

WATER BATH THEMO MAX : AS ONE TM-2 を用いた。

2.3. リビングアニオン重合による **PS-*b*-PFMA** 合成

リビングアニオン重合はすべて高真空下、真空バルブ付きガラス容器を用いて行った。

開始剤として *s*-BuLi / Heptane (0.05 M, 0.10 mmol)を用い、-78 °Cで Styrene / THF (1.1 M, 2.3 mmol)をよく攪拌しながら少量加え、約 23 量体を形成させた。その後添加剤として LiCl / THF (0.19 M, 0.40 mmol)加え、残りの Styrene / THF (1.1 M, 16.9 mmol)を加え、10 min 攪拌した。合成したリビングポリスチリルリチウムを DPE / THF (1.31 M, 0.26 mmol)と反応させた後、FMA / THF (0.18 M, 0.94 mmol)を加え 10 min 攪拌した。得られた重合溶液を大過剰の MeOH に注ぎ沈殿操作によりポリマーを得た。生成ポリマーは MeOH を用いた再沈殿し、良溶媒として Cyclohexane、貧溶媒として Hexane を用いた分別沈殿後、Benzene 溶液から凍結乾燥を行い精製した。第 3 章に詳細を記した。

2.4. ナノポーラス構造構築

2.4.1. 製膜

PS-*b*-PFMA フィルムの作製

PS-*b*-PFMA の 4wt% 溶液（重量比 Toluene : 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8 : 2）をろ過後、Si 基板、KBr 板またはガラス基板上にスピんキャスト法を用い、3000 rpm, 10 sec で製膜した。

FI-Rf₂ を含む PS-*b*-PFMA フィルムの作製

PS-*b*-PFMA の 4wt% 溶液（重量比 Toluene : 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8 : 2）に 0.10 mM となるよう FI-Rf₂ を加え溶解させた。これをろ過後、KBr 板上にスピんキャスト法を用い、3000 rpm, 10 sec で製膜した。

2.4.2. scCO₂ 処理

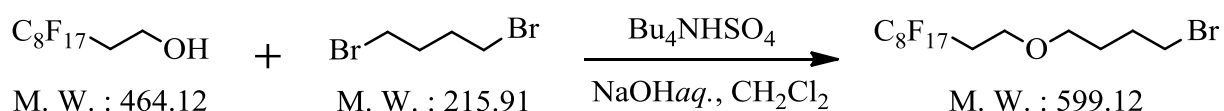
製膜した試料をオートクレーブに入れ、CO₂ を充填した。圧力を 10 MPa, 15 MPa または 20 MPa に設定し、60 °C で 1 h 静置することで、PFMA ドメインを膨潤させた。次いで、系全体を -10 °C に冷却することで PS ドメインを凍結させた状態を保ちながら、0.5 MPa / min で減圧し、CO₂ を脱気した。ナノポーラス構造は SEM により確認した。

2.4.3. アニール処理

製膜したサンプルを真空下、60 °C で 1 h 加熱した。

2.5. FI-Rf₂ の合成

2.5.1. 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane の合成



500 mL ナス型フラスコに 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluoro-1-decanol 9.24 g (20.0 mmol) を秤とり 50 wt% NaOH aq. を 80 mL 加え溶解させた。これに Bu₄NHSO₄ 1.36 g (4.00 mmol), CH₂Cl₂ 80 mL, 1,4-Dibromobutane 11.0 g (51.0 mmol) を加え、40°C で 48 時間加熱還流撹拌した。系は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結前には透明な溶液となった。希塩酸で反応を止め、中性条件下 CH₂Cl₂ で 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去した。Bu₄NHSO₄ を取り除くため再び Hexane で 3 回抽出を行い、硫酸マグネシウムを用いた乾燥、ろ過、減圧濃縮を行い、1,4-Dibromobutan をおおよそ取り除くためポンプアップを行った。その後カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマトグラフィーの展開溶媒はまず Hexane で 1,4-Dibromobutan を除去した後 CH₂Cl₂ 溶媒に置換した。(TLC / sol. Hexane, R_f value : 0.65, sol. CH₂Cl₂, R_f value : 0.95)

無色液状物質である 1-Bromo-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecoxy)butane を収量 7.53 g、収率 63% で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ : ppm) : δ 3.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, b), 3.46 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, c), 3.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, f), 2.45-2.29 (m, 2H, a), 1.96-1.87 (m, 2H, e), 1.75-1.67 (m, 2H, d).

$^1\text{H-NMR}$: Fig.2.5.1.a. IR : Fig.2.5.1.b.

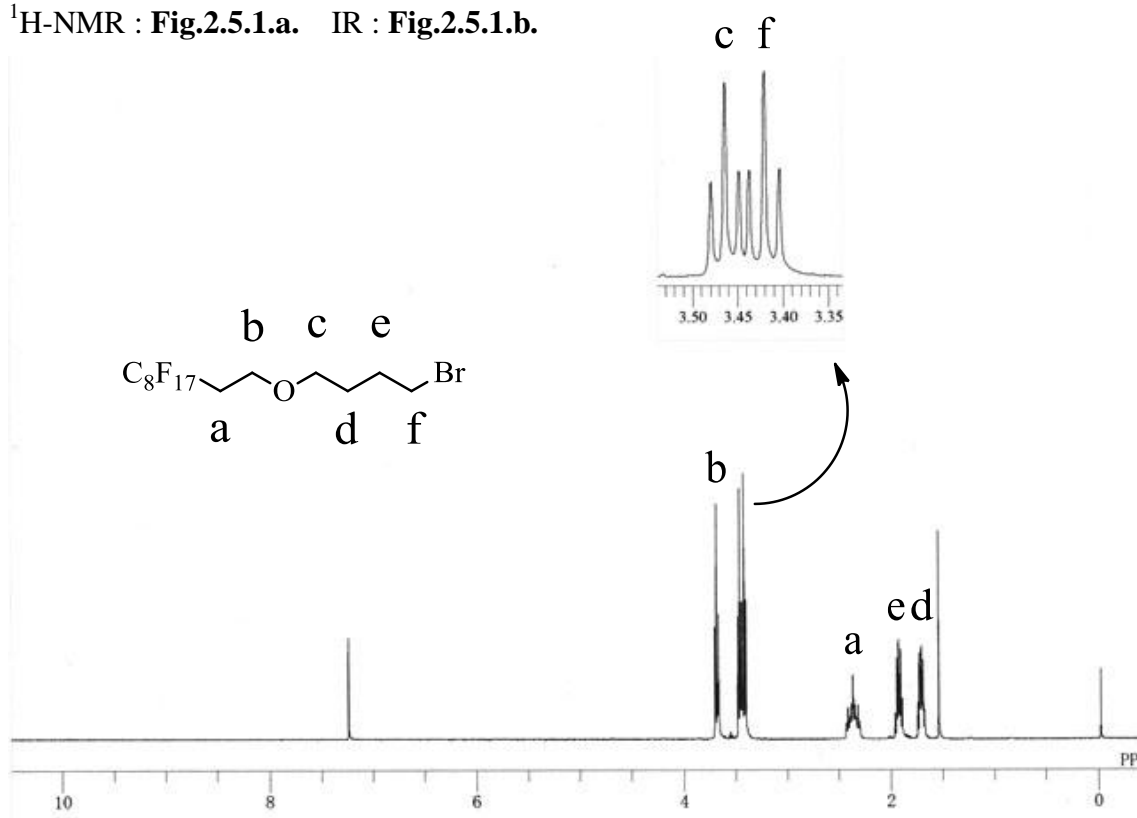


Fig.2.5.1.a. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1-Bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptafluoro-decoxy)butane.

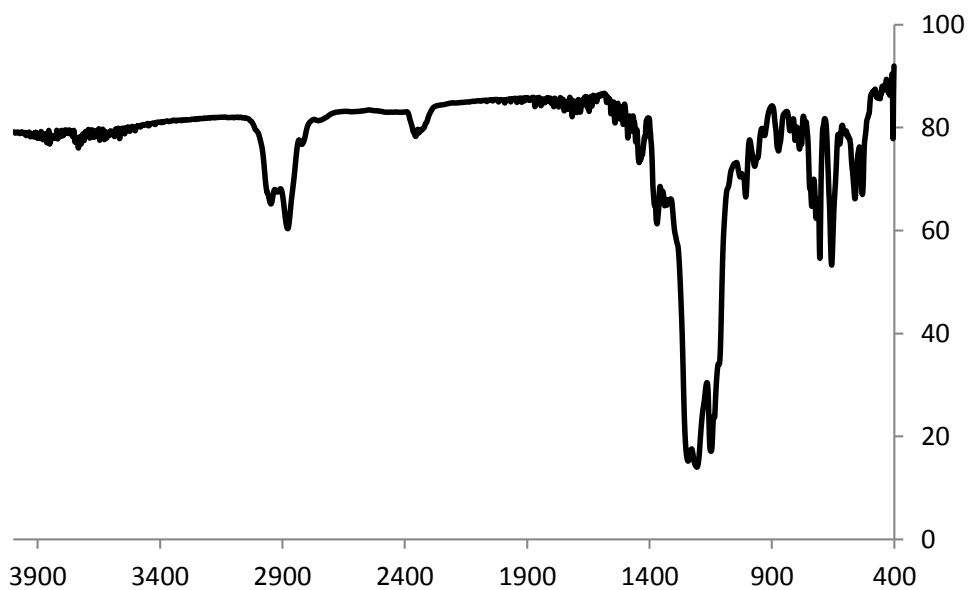
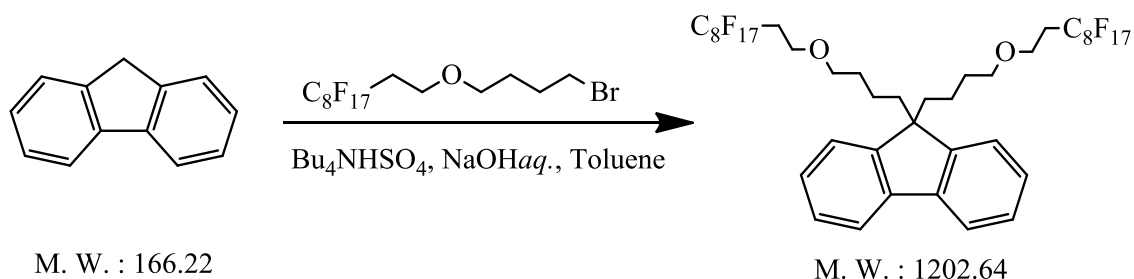


Fig.2.5.1.b. IR chart of 1-Bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptafluoro-decoxy)butane.

2.5.2. FI-Rf₂ の合成



20 mL ニ口フラスコに Fluorene 0.166 g (1.00 mmol), 50 wt% NaOH aq. 2.25mL, Bu₄NHSO₄ 0.0396 g (0.100 mmol), Toluene 2.25 mL, 1-bromo-4-(1H,1H,2H,2H-hepta-decafluorodecoxy)butane 2.64 g (4.40 mmol) を加え、50°Cで 13 時間 30 分加熱還流攪拌した。希塩酸で反応を止め、中性条件下、酢酸エチルで 3 回抽出後、精製水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、溶媒を減圧留去し、ポンプアップを行った。その後カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマトグラフィーの展開溶媒はまず Hexane で Fluorene を除去した後 Hexane : CH₂Cl₂ = 2 : 1 溶媒に置換した。再度 Hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1 溶媒でカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。(TLC / sol. Hexane : CH₂Cl₂ = 2 : 1, R_f value : 0.45, sol. Hexane : CH₂Cl₂ = 1 : 1, R_f value : 0.49)

無色液状物質である を収量 0.192 g、収率 16% で得た。

FI-Rf₂ : ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ : ppm) : δ 7.69-7.64 (m, 2H, g), 7.34-7.25 (m, 6H, g), 3.52 (d, J = 7.0 Hz, 4H, b), 3.17 (d, J = 6.8 Hz, 4H, c), 2.32-2.17 (m, 4H, a), 2.01-1.93 (m, 4H, f), 1.36-1.26 (quint, J = 7.3 Hz, 4H, d), 0.70-0.60 (m, 4H, e).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ : ppm) : δ 150.1, 141.1, 127.1, 126.9, 122.8, 119.7, 70.9, 62.3, 54.9, 40.0, 31.4, 29.7, 20.3.

¹H-NMR : Fig.2.5.2.a, b, c. ¹³C-NMR : Fig.2.5.2.d, e. IR : Fig.2.5.2.f.

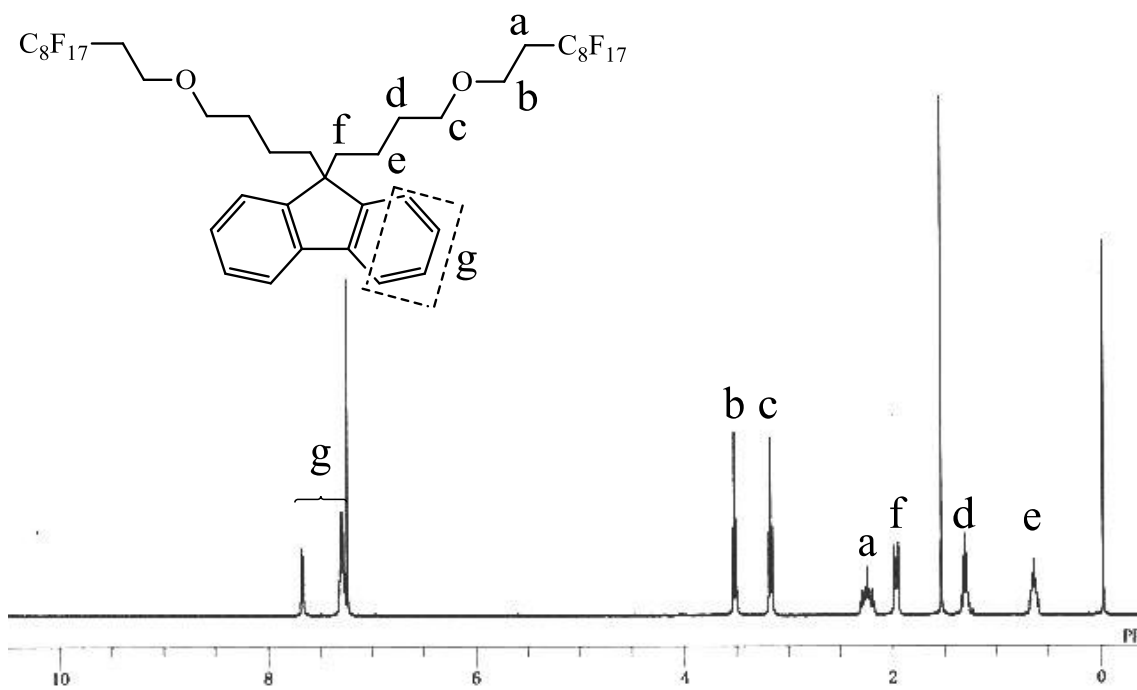


Fig.2.5.2.a. ¹H-NMR spectrum of FI-Rf₂.

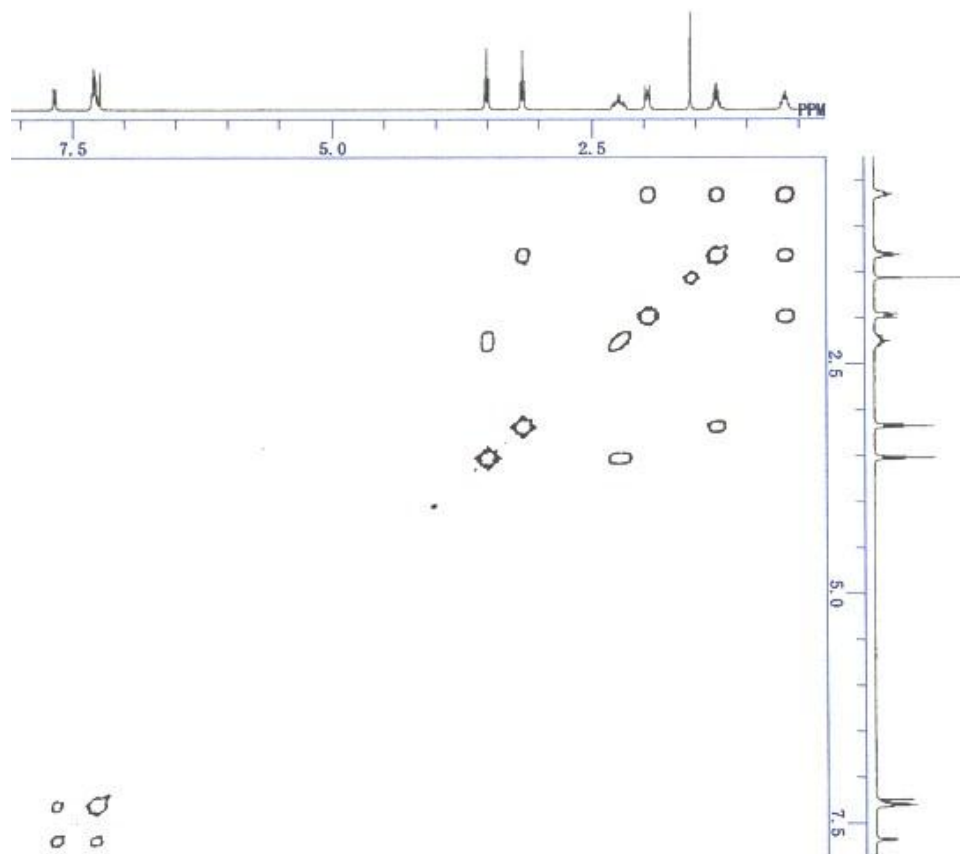


Fig.2.5.2.b. 2D-NMR (¹H-¹H COSY) spectrum of FI-Rf₂.

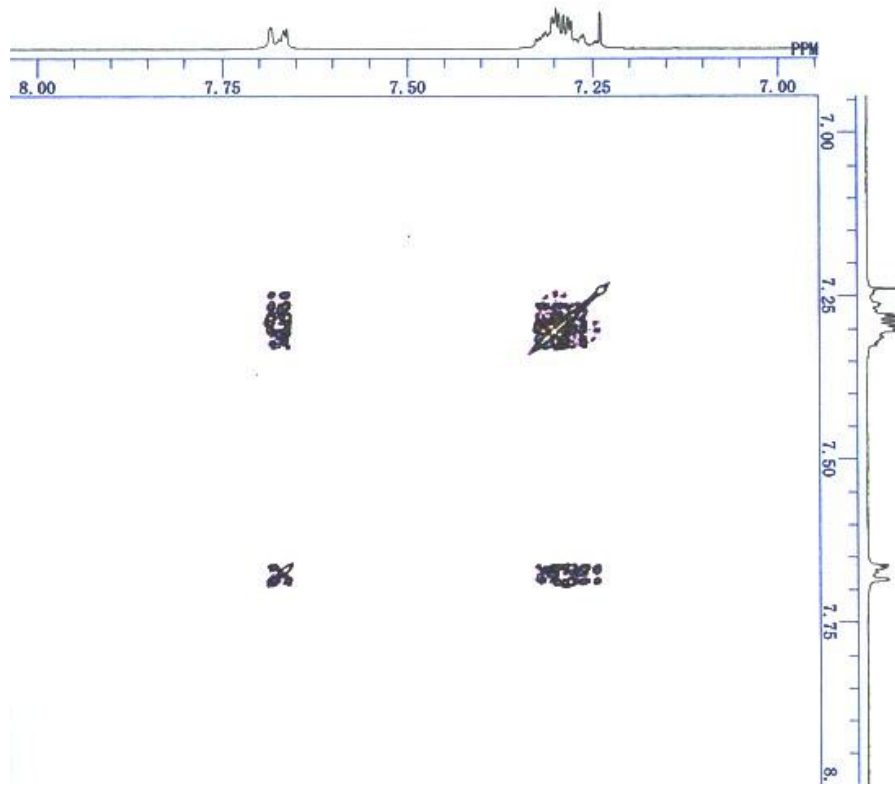


Fig.2.5.2.c. 2D-NMR (^1H - ^1H COSY) spectrum of **FI-Rf₂**.

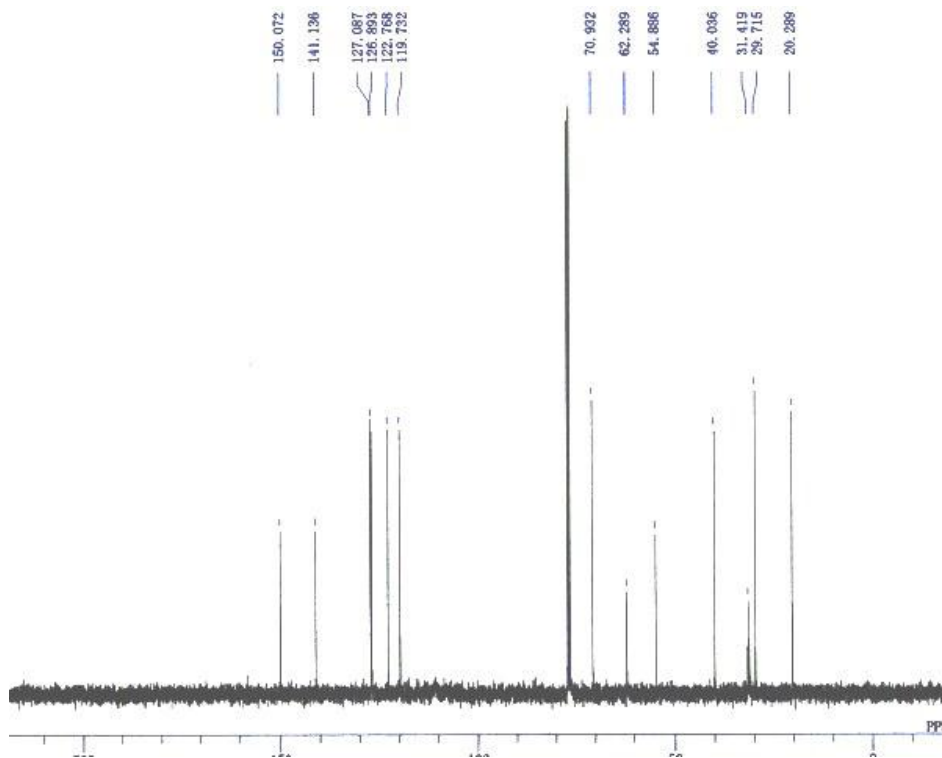


Fig.2.5.2.d. ^{13}C -NMR (bcmK+) spectrum of **FI-Rf₂**.

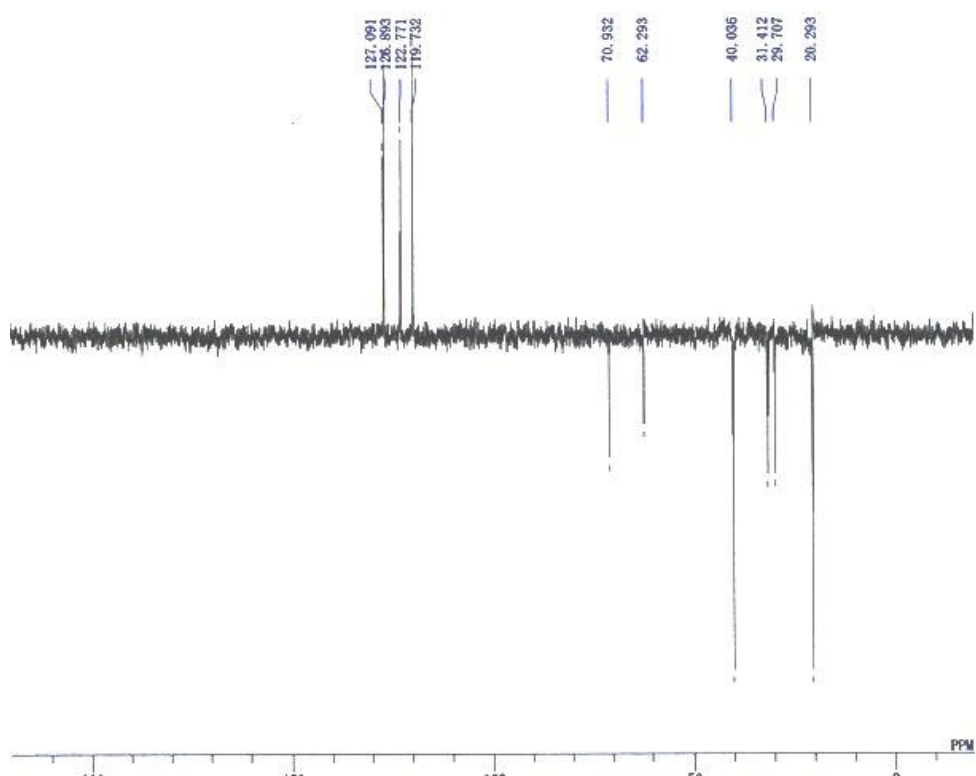


Fig.2.5.2.e. ^{13}C -NMR (DEPT135°) spectrum of **FI-Rf₂**.

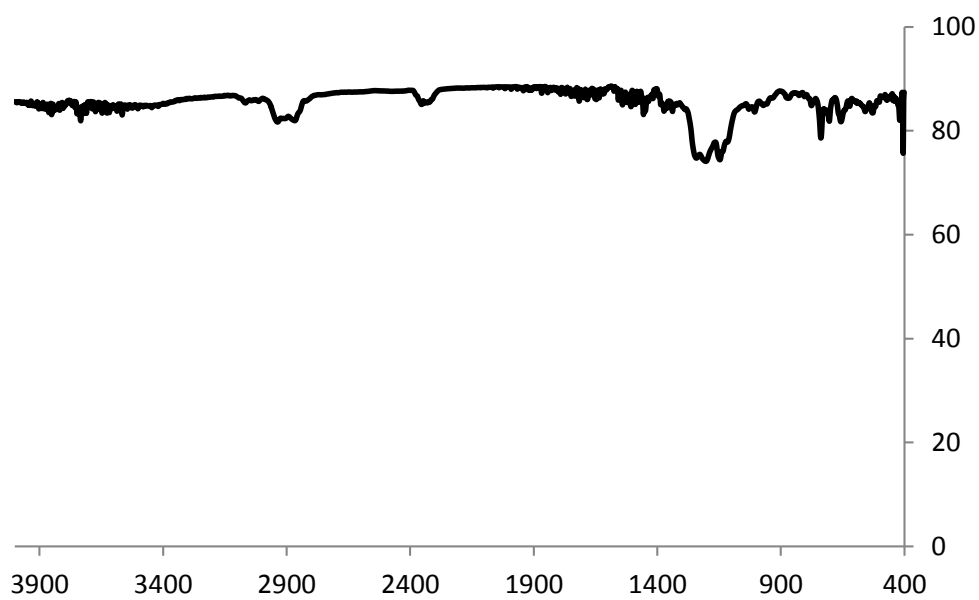


Fig.2.5.2.f. IR chart of **FI-Rf₂**.

Rf-Rf: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 : ppm) : δ 3.67 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, b), 3.47-3.42 (m, 4H, c), 2.43-2.27 (m, 4H, a), 1.65-1.58 (m, 4H, d).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 : ppm) : δ 71.0, 62.5, 31.6, 26.2.

EIMS m/z 982 (4).

$^1\text{H-NMR}$: Fig.2.5.2.g, h. $^{13}\text{C-NMR}$: Fig.2.5.2.i, j. MS : Fig.2.5.2.k, l.

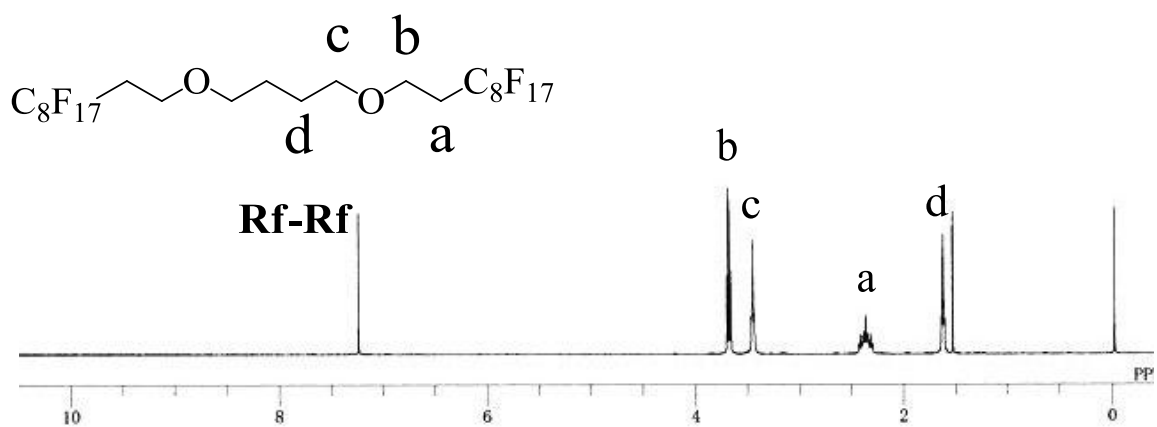


Fig.2.5.2.g. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **Rf-Rf**.

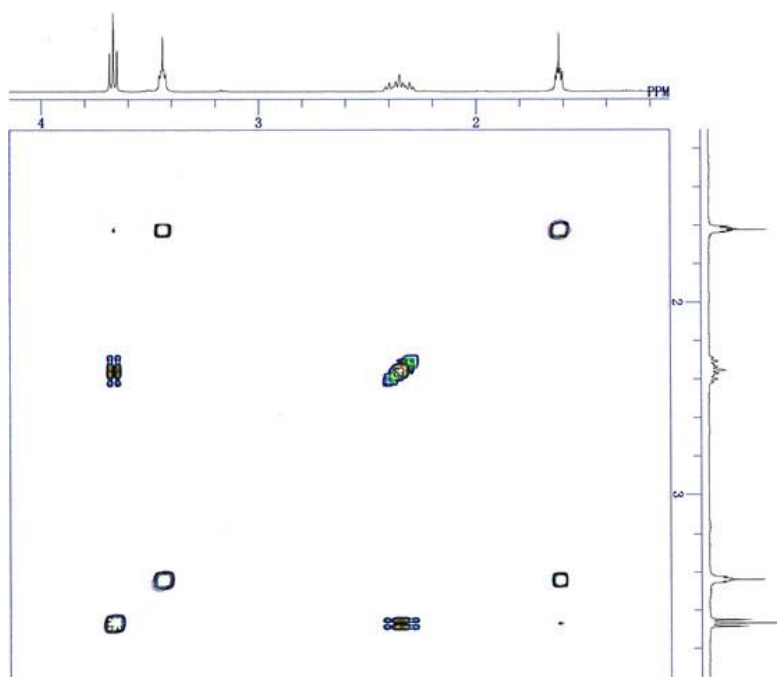


Fig.2.5.2.h. 2D-NMR ($^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY) spectrum of **Rf-Rf**.

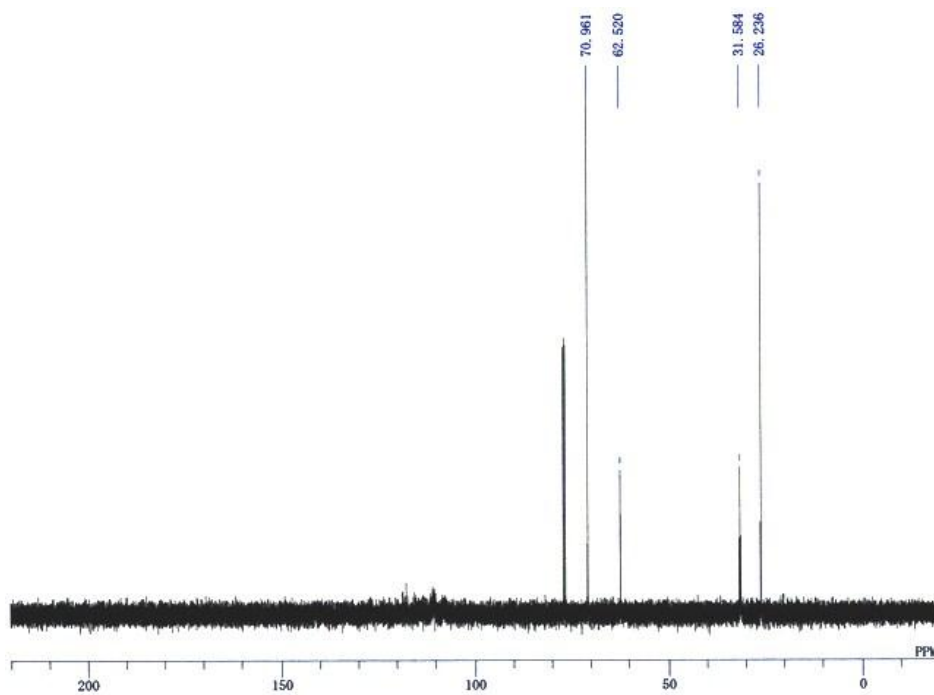


Fig.2.5.2.i. ^{13}C -NMR (bcmK+) spectrum of **Rf-Rf**.

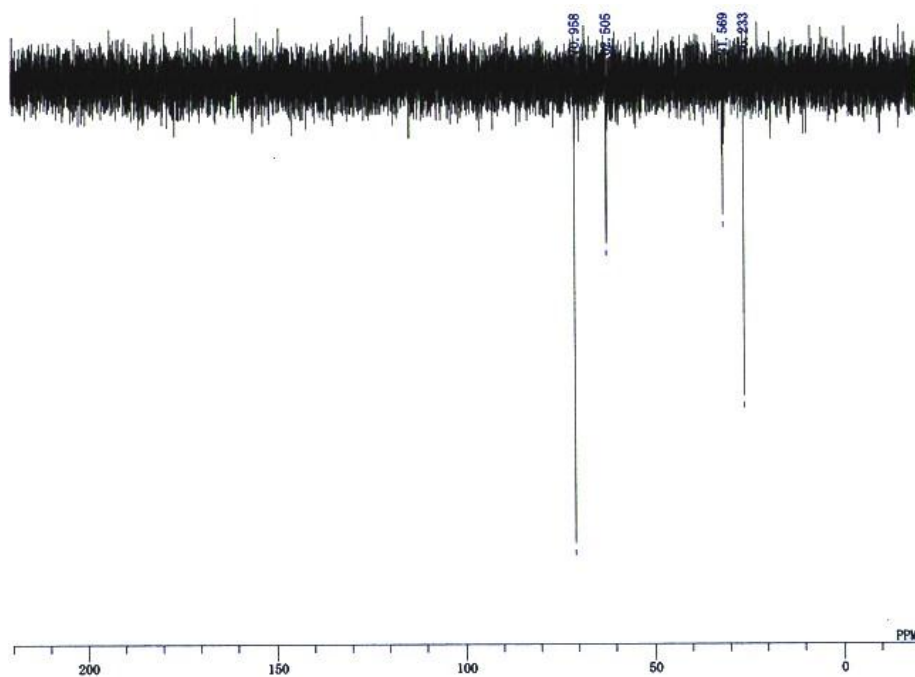


Fig.2.5.2.j. ^{13}C -NMR (DEPT135°) spectrum of **Rf-Rf**.

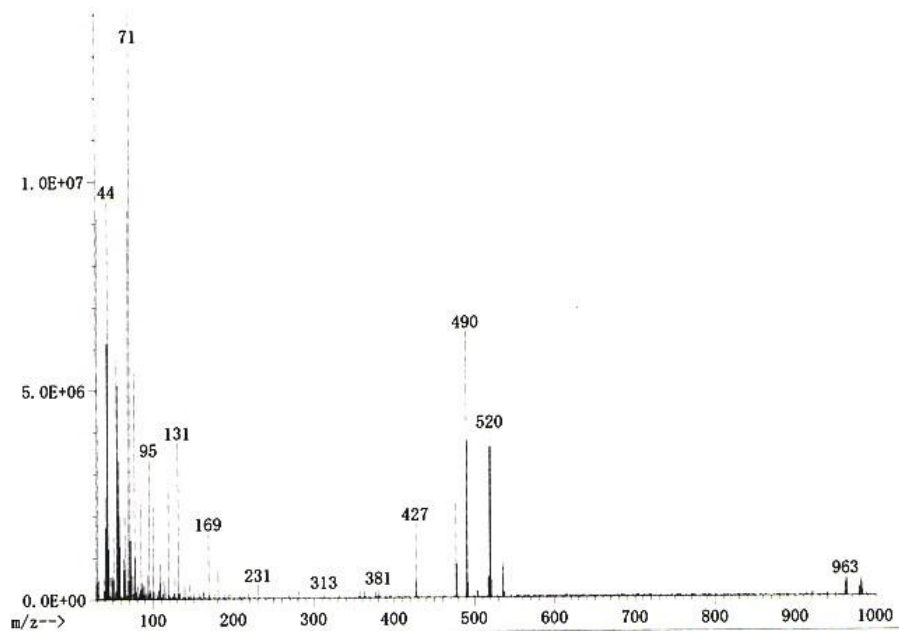


Fig.2.5.2.k. MS spectrum of Rf-Rf.

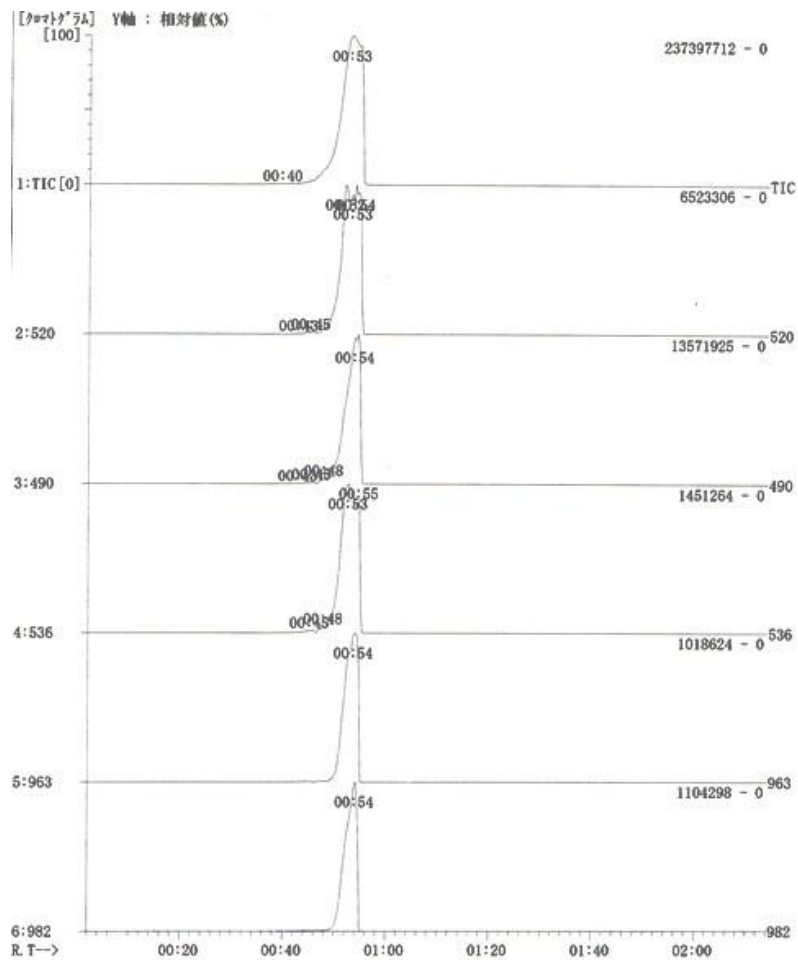


Fig.2.5.2.l. MS spectrum of Rf-Rf.

2.6. 封止実験

KBr 板に製膜し、アニール処理(60 °C, 1 h), 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を、**Fl-Rf₂** または Fluorene の Hexane 溶液に所定時間浸漬させ、取り出した後 Hexane で洗浄し、一晚風乾した。浸漬前後で IR 測定を行い、差スペクトルを出すことにより、**Fl-Rf₂** または Fluorene の封止量を確認した。

2.6.1. Fluorene 封止実験

アニール処理、及び 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を Fluorene の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3 h 浸漬させ、取り出した後 Hexane で洗浄し、一晚風乾した。IR 測定により、Fluorene の封止量を確認した。

2.6.2. アニール処理ポリマーフィルムへの **Fl-Rf₂** 封止実験

アニール処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を **Fl-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM)に 3 h 浸漬させ、取り出した後 Hexane で洗浄し、一晚風乾した。IR 測定により、**Fl-Rf₂** の封止量を確認した。

2.6.3. **Fl-Rf₂** 溶液滴下による封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)へ **Fl-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM)を滴下し、一晚風乾した。その後ポリマー表面を Hexane で洗浄し、一晚風乾した。IR 測定により、**Fl-Rf₂** の封止量を確認した。

2.6.4. 時間・濃度変化による **FI-Rf₂** 封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板) を **FI-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に 3, 24, 48 h 浸漬させた。また、溶液濃度を 9.6, 19.3, 28.9 mM とし、**FI-Rf₂** の Hexane 溶液に 24 h 浸漬させた。それぞれを取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**FI-Rf₂** の封止量を確認した。

2.6.5. 超音波による **FI-Rf₂** 封止実験

15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板) を **FI-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に浸漬し、超音波照射(5 min)、静置(25 min)を 6 サイクル計 3 h 行った。取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**FI-Rf₂** の封止量を確認した。

2.6.6. フィルム表面エッチングによる **FI-Rf₂** 封止実験

Ar イオンにより 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)表面をエッチングし、ナノポーラス構造を露出させた状態で封止実験を行った。**FI-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に 3, 24, 48 h 浸漬した。取り出した後 Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**FI-Rf₂** の封止量を確認した。

2.6.7. 製膜時 **FI-Rf₂** 封止実験

ポリマーの製膜を行う際に **PS-*b*-PFMA** ポリマー溶液に **FI-Rf₂** を混合させ、製膜したポリマーフィルムに 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行うことでナノポーラス構造形成と同時に **FI-Rf₂** の封止をする方法を行った。製膜法の詳細

は 2.4.1 に記述した。15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **Fl-Rf₂** が含まれた **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(KBr 板)を Hexane で洗浄し、一晩風乾した。IR 測定により、**Fl-Rf₂** の封止量を確認した。

第三章 結果と考察

3.1. はじめに

本研究ではナノポーラス構造体への機能性分子封止を目的とする。アニオンリビング重合法を用い **PS-*b*-PFMA** を合成した。その際に試薬添加順序を検討した。ポリマー溶液を Si 基板、あるいは KBr 板上にスピんキャスト法を用いて製膜し、scCO₂ 処理を行うことでナノポーラス構造を形成した。XPS 測定、接触角測定、膜厚測定によりポリマー表面の **PFMA** 濃縮の確認、SEM 観察により scCO₂ 条件の最適化、基板の影響について検討した。

フルオレン誘導体 (**Fl-Rf₂**) をナノポーラス構造フィルムへ維持させる封止実験を試みた。IR 測定を行い、その差スペクトルを出すことにより **Fl-Rf₂** の封止量を確認することで、封止の評価方法を確立した。

3.2. PS-*b*-PFMA の合成

開始剤として *sec*-BuLi / Heptane (0.05 M, 0.10 mmol) を用い、-78 °C で Styrene / THF (1.1 M, 2.3 mmol) をよく攪拌しながら加えオリゴメリゼーションを行うことで、Styrene のリビングポリマーを調製した。系の色は Styrene を加えるとすぐに橙色を呈したことから、速やかに開始反応が進行したことを確かめた。その後メタクリル酸エステル類のリビング重合において、成長末端を安定化させることが知られている LiCl / THF (0.19 M, 0.40 mmol) を添加した後、規定量の Styrene / THF (1.1 M, 16.9 mmol) を加え 10 min 攪拌し、重合反応を行った。LiCl は精製の際、不純物を取り除きにくく、重合系に加える際にリビングポリマーの失活が起こると副生する **PS** と目的のブロックコポリマーである **PS-*b*-PFMA** との分別が困難になる。そこで本実験では **PS** のリビングオリゴマーに LiCl を加えることで、万が一失活が起きた場合でも副生成物を容易に取り除けるように手順を工夫した。よって Styrene を二回に分けて系内に加えることとした。一回目の Styrene の量は数量体分で十分である。

生成したリビングポリスチリルリチウムに DPE / THF (1.31 M, 0.26 mmol) を加えて成長末端カルバニオンの反応性を低下させた後、**FMA** / THF (0.18 M, 0.94 mmol) を加え 10 min 攪拌し、ブロック共重合を行った。DPE を滴下後、反応系は濃赤色を呈し、さらに **FMA** を加えると直ちに消色し、反応が速やかに進行したことを示した。少量の MeOH で反応を停止した後、この重合溶液 (27.4 mL) を大過剰の MeOH (250 mL) に注ぎ、ポリマーを沈殿させた。次いでポリマーを少量の THF に溶解させ、MeOH への再沈殿操作、ろ過を行うことにより白色固体のポリマー 2.50 g (100%) を得た。

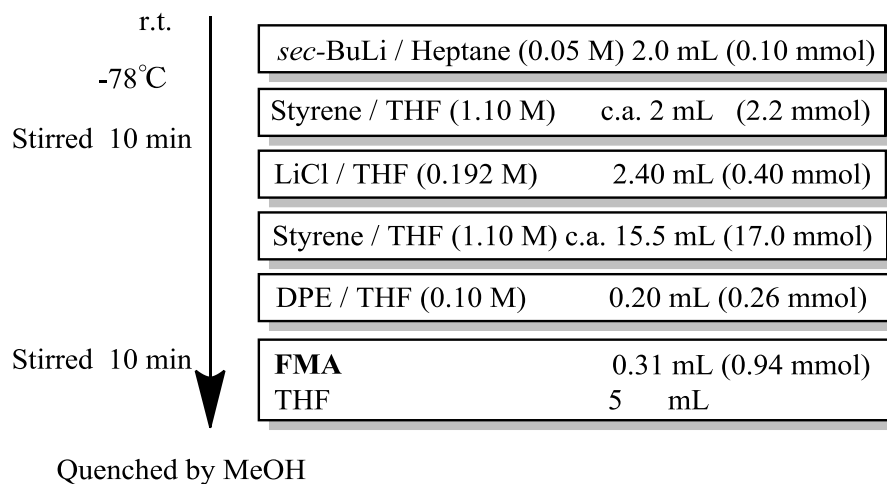


Fig. 3.2.1. Flowchart of polymerization.

GPC 測定 (サンプル濃度 10 mg / 2 mL)において 3 つのピークが観察された (Fig.3.2.2.(a))。目的物に対応する主ピーク ($M_n = 21000$ 、 $M_w / M_n = 1.24$)、LiCl を加えた際に失活したオリゴマーに相当する分子量領域 ($M_n = 2000$)のブロードなピーク、主ピークの高分子量側のピーク ($M_n = 251000$ 、 $M_w / M_n = 1.02$)である。主ピークの高分子量側のピークは **PFMA** セグメントの溶解性が低く会合体が形成されたためであり、サンプル濃度 (4mg / 2mL)を低くし、超音波照射を 10 min 行い、再度 GPC 測定を行ったところ、このピーク ($M_n = 329000$ 、 $M_w / M_n = 1.02$)面積が減少したことからこのピークは会合体であると考えられる (Fig.3.2.2.(b))。

$M_n = 2000$ の **PS** オリゴマーを除くため、分別沈殿による精製を行った。**PS-*b*-PFMA** の Cyclohexane 飽和溶液に室温で Hexane を徐々に加えていった。濁りがみえたら Hexane の滴下をやめ、氷浴中に 1 h 静置すると白色固体が析出した。ビーカーに残ったポリマーのろ過後、Benzene 溶液からの凍結乾燥を行い、白色固体であるポリマー 1.45 g (75%)を得た。

分別沈殿による精製後、サンプル濃度を 3 mg / 2 mL とし、超音波照射を 10 min 行い、再度 GPC 測定を行った (Fig.3.2.3)。**PS-*b*-PFMA** のピーク ($M_n = 33700$ 、 $M_w / M_n = 1.24$)、と会合体のピーク ($M_n = 325000$ 、 $M_w / M_n = 1.03$)が観察され、

低分子量成分のピークが消失していたことより精製に成功した。

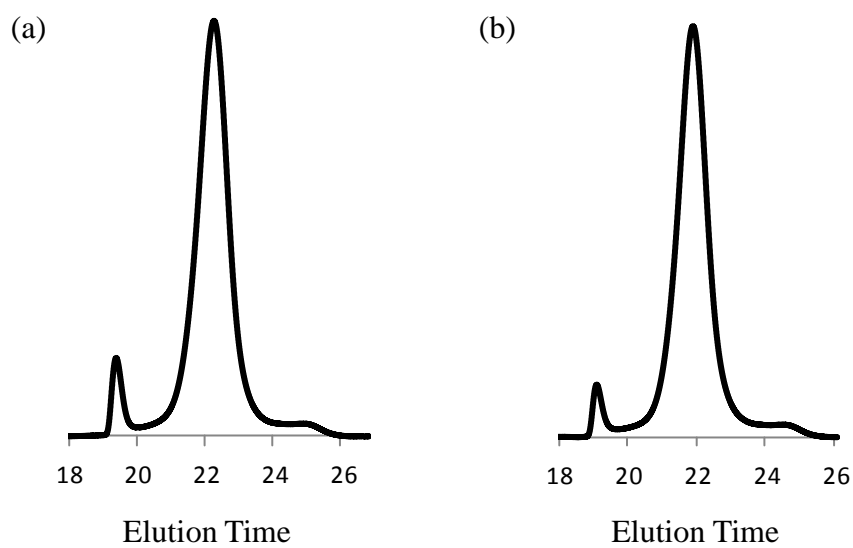


Fig.3.2.2. GPC curves of **PS-*b*-PFMA** before purification.

Concentration of sample was (a) 10 mg / 2 mL (b) 4mg / 2mL.

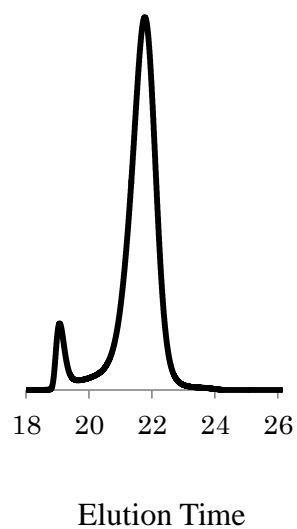


Fig.3.2.3. GPC curves of **PS-*b*-PFMA** after purification.

$^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。測定時、ポリマー鎖の分子運動性を上げるため、昇温 (45°C) した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを **Fig.3.2.4** に示す。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより算出した分子量、**PS**・**PFMA** の各分子量及び重合度、**PFMA**・フッ素 (F) の各質量パーセント濃度、それぞれの計算値を **Table 3.2.1** に示す。

PS-*b*-PFMA の分子量は 23200 (**PS** : 17800, **PFMA** : 5440)であった。**PFMA** は 23 wt%、Fは 14wt%であった。計算値と比較的近い値であることから、定量的にリビングアニオン重合が進行した。

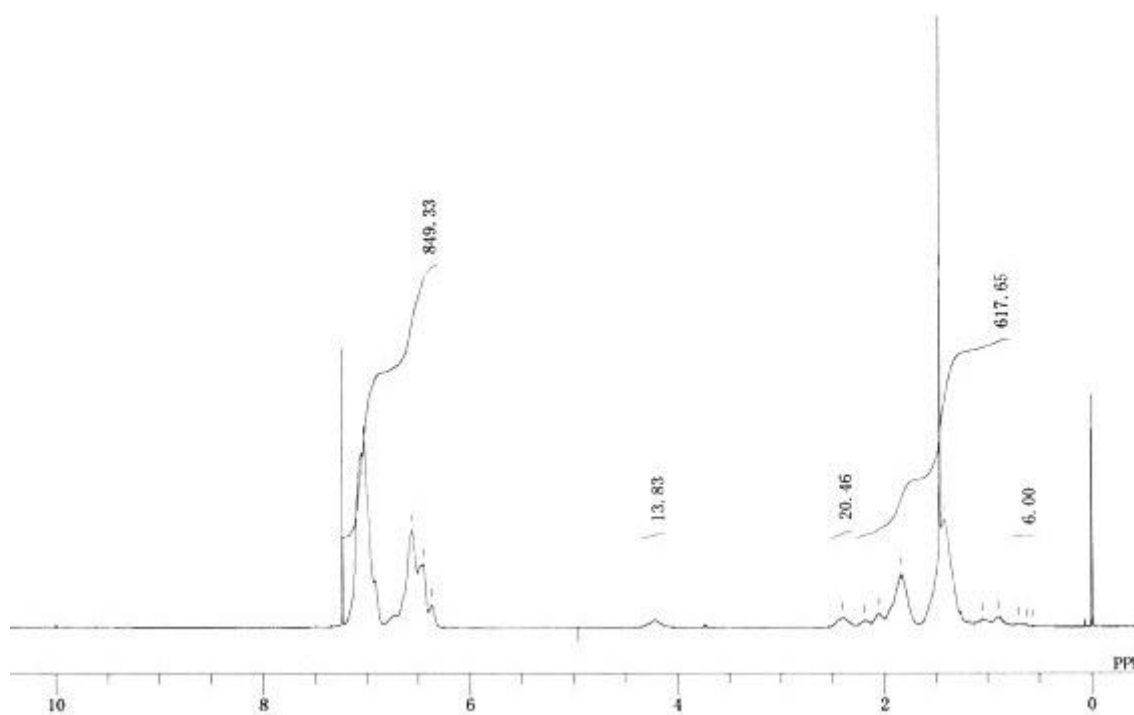


Fig.3.2.4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS-*b*-PFMA**.

Table 3.2.1. Synthesis of **PS-*b*-PFMA** ^{a)}

Run	PS		PFMA		PS-<i>b</i>-PFMA		PFMA	F
	DP ^{b)}	M_n	DP	M_n	M_n	M_w / M_n	wt%	wt%
TM-1	171	17,800	10.5	5,440	23,200	1.24	23	14
	(192) ^{c)}	(20,000)	(9.4)	(5,000)	(25,000)		(25)	(15)

a) Yield of polymer was quantitative. b) DP = Degree of Polymerization. c) () = calc.

PS-*b*-PFMA の溶解性は **Table 3.2.2** に示す。**PS** と比べ、**PS-*b*-PFMA** の溶解性はわずかに良い。Diethyl ether 及び Acetone に対し、**PS** は不溶だが、**PS-*b*-PFMA** は溶解する。**PS-*b*-PFMA**, **PS** 共に Hexane, アルコール類には不溶である。

Table 3.2.2. Solubilities of **PS-*b*-PFMA**

	PS-<i>b</i>-PFMA	PS
Hexane	I	I
Benzene	S	S
Toluene	S	S
Dichloro methane	S	S
Chloroform	S	S
Diethyl ether	S	I
THF	S	S
Ethyl acetate	S	S
Acetone	S	I
DMF	S	-
DMSO	I	-
EtOH	I	I
MeOH	I	I
Water	I	I

3.3. フィルム基板の検討

本研究ではナノポーラス構造を有するフィルムへのフルオレン誘導体の封止実験において、導入率の決定に FT-IR 測定を用いる。まず始めに、FT-IR 測定に影響のない基板の検討を行った。また、scCO₂ 処理の際にフィルムを封入するオートクレーブが直径 1 cm のため、各基板を一辺 1 cm にカットした。

3.3.1. ガラス基板

PS-*b*-PFMA の 4wt% 溶液 (重量比 Toluene : 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol = 8 : 2) を 3000 rpm, 10 sec で 10 mm×12 mm にカットしたガラス基板にスピんキャスト法を用い、製膜した。その後 15 MPa, 60°C, 1 h で scCO₂ 処理を行い、FT-IR 測定を行った。しかし、予想通りガラス基板に IR 透過性がないため測定できなかった。

3.3.2. Si 基板

10 mm×12 mm にカットした Si 基板に上記と同様に製膜し、scCO₂ 処理を行い、FT-IR 測定を行った。その結果、Si 基板に透過性がないため、測定できなかった。

XPS 測定、接触角測定、膜厚測定及び SEM 観察では測定可能である。

3.3.3. KBr 基板

200 mg の KBr を用いて作成した KBr 基板へ上記と同様に製膜し、scCO₂ 処理を行い、FT-IR 測定を行った。その結果、**PS-*b*-PFMA** のピークを確認することができた。よって封止実験では KBr 基板を採用する。

3.4. ナノポーラス構造を有するフィルムの表面

本節では、As-cast, 及び scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルムを用い、XPS 測定、接触角測定、膜厚測定、SEM 観察を行い、scCO₂ 圧力条件、基板、表面構造の同定、性質について検討する。

3.4.1. XPS 測定

As-cast, 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム (Si 基板) の XPS 測定の結果を **Table 3.4.1** に示す。scCO₂ 処理を行うことで、フィルム表面 10 nm (TOA = 90°) におけるフッ素原子の存在比 (F Atomic%) は As-cast フィルムの 17.2% から、46.7% (15 MPa), 47.4% (20 MPa) まで著しく増加し、scCO₂ と親和性の高い **PFMA** セグメントが表面に濃縮することが示された。

フィルム表面 7.1, 3.4, 2.6 nm (TOA = 45°, 20°, 15°) の厚さ方向解析を行ったところ、10 nm の場合とほぼ同じ値を示したことから、**PFMA** 層が約 10 nm 程度の厚みをもち、フィルム表面を均一に覆っていることがわかった。

Table 3.4.1. XPS atomic surface composition of **PS-*b*-PFMA** film

Condition	TOA ^{a)} deg	Atomic%		
		C	O	F
As-cast	15	79.6	2.1	18.3
	20	81.0	1.5	17.6
	45	81.0	1.8	17.2
	90	81.3	1.5	17.2
15 MPa	15	49.6	3.9	46.6
	20	49.0	3.6	47.3
	45	48.7	3.5	47.8
	90	49.2	4.0	46.7
20 MPa	15	50.0	3.3	46.7
	20	48.4	3.3	48.3
	45	48.1	4.0	47.9
	90	48.8	3.8	47.4
-	Bulk	89.0	0.6	10.4

a) TOA = Take-off angle.

3.4.2. 接触角測定

液滴の滴下量を 2.6 μL とし、水、*n*-Dodecane を用い、As-cast フィルム、及び 15 MPa、また 20 MPa で scCO_2 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム(Si 基板, KBr 板)の接触角測定を行った。結果を **Table 3.4.2** に示した。

Si 基板上のポリマーフィルムの水、*n*-Dodecane 共に接触角の値は As-cast フィルムが最も低い値 (101.2°, 41.3°)を示し、 scCO_2 処理を行ったフィルムはいずれも非常に大きい値となった。このことから撥水・撥油表面が形成されたことがわかる。特に、20 MPa で scCO_2 処理を行ったフィルムが最も大きい値 (122.1°, 73.0°)となった。以前の研究結果²⁰⁾を踏まえ、この条件で scCO_2 処理を行った場合、**Rf** 鎖の密なパッキングが誘導されたためであると考えている。

KBr 板上のポリマーフィルムの水の接触角は液滴が滴下直後に潰れてしまった。その理由として KBr 基板はフィルム製膜後における表面の均一性が保たれていないことが予想される。さらに KBr は水に可溶であるため、水の接触角が正確に測定できなかったと考えられる。*n*-Dodecane の接触角は Si 基板と KBr 板の間に明確な値の差は見られなかった。この場合も、As-cast が最も低い値となり、高圧力で scCO₂ 処理を行うほど大きな値となった。これは前述の XPS 測定の結果を支持している。

よって **PS-*b*-PFMA** フィルムは scCO₂ 処理によって **PFMA** セグメントが表面に濃縮し、撥水・撥油性を示すことが明らかとなった。

Table 3.4.2. Contact angle of **PS-*b*-PFMA** film

Substrate	Condition	Water (°)	Dodecane (°)
Si	As-cast	101.2	41.3
	15 MPa	120.9	71.7
	20 MPa	122.1	73.0
KBr	As-cast	-	38.4
	15 MPa	-	67.5
	20 MPa	-	73.4

3.4.3. 膜厚測定

Ellipsometer により As-cast, 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム (Si 基板) の膜厚測定結果を **Table 3.4.3** に示す。

Table 3.4.3. Film thickness of **PS-*b*-PFMA** film

Condition	/ nm
As cast	213.70
15 MPa	221.27
20 MPa	233.61

As-cast が最も膜厚が薄くなり、高い圧力で scCO₂ 処理を行うほど膜厚が厚くなっていることがわかる。これは後述の SEM 観察からも支持されている通り、高い圧力で scCO₂ 処理を行った方が **PFMA** ドメインがより膨潤し、空孔の大きさが大きくなり、膜厚が増加した。

3.5. ナノポーラス構造を有するフィルムの内部構造

ポリマーフィルムの表面に濃縮している **PFMA** ドメインを除くために、scCO₂ 処理後の Si 基板及び KBr 板上のポリマーフィルム表面を XPS の Ar イオンエッチングを利用してエッチングした。その後 SEM によるナノポーラス構造の観察を行った。エッチング条件は次の通りである。イオン加速電圧：2 kV、Ar 圧力：10 mPa、エッチング速度：0.8 nm / min (SiO₂ 換算)

3.5.1. Si 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較

20 MPa で scCO₂ 処理を行ったポリマーフィルムをそれぞれ 10、20、30 min エッチングを行い、各サンプルの内部構造を比較検討した。結果を **Fig.3.5.1.a** に示す。また、比較対象として、Reaction Ion Etcher (RIE) でポリマーフィルムをエッチング (エッチング速度：~1 nm / s) し、SEM による観察を行った画像を **Fig.3.5.1.b** に示す¹¹⁾。

エッチング時間を 20 min (16 nm) とした場合、最も明確にナノポーラス構造を確認することができた。10 min (8 nm) エッチングしたサンプルは 20 から最大 50 nm 程の空孔が疎らに見られた。また、薄く空孔のようなものが見えるため、さらにエッチングを行うとナノポーラス構造が明瞭に観察され则认为している。20 min エッチングしたサンプルは空孔数が最も多く、15 から 30 nm 程の空孔が多く見られた。30 min (24 nm) エッチングしたサンプルは 20 min に比べ空孔数が減少し、空孔のサイズも 15 から 50 nm と疎らであった。

RIE でエッチングを行った SEM 画像は 15 s (15 nm) エッチングしたサンプルが最も明確にナノポーラス構造を確認することができる。エッチングを行った厚さを換算すると、Ar イオンエッチングまたは RIE 共に約 16 nm ポリマーフィルムをエッチングすることでナノポーラス構造を明確に確認することができると

示された。また、RIEで13 s (13 nm)エッチングしたサンプルは空孔が疎らに見えており、Ar イオンエッチングで10 min (8 nm)エッチングしたサンプルと類似な結果となった。また、RIEで20 s (20 nm)エッチングしたサンプルは空孔直径が最も大きいものとなった。

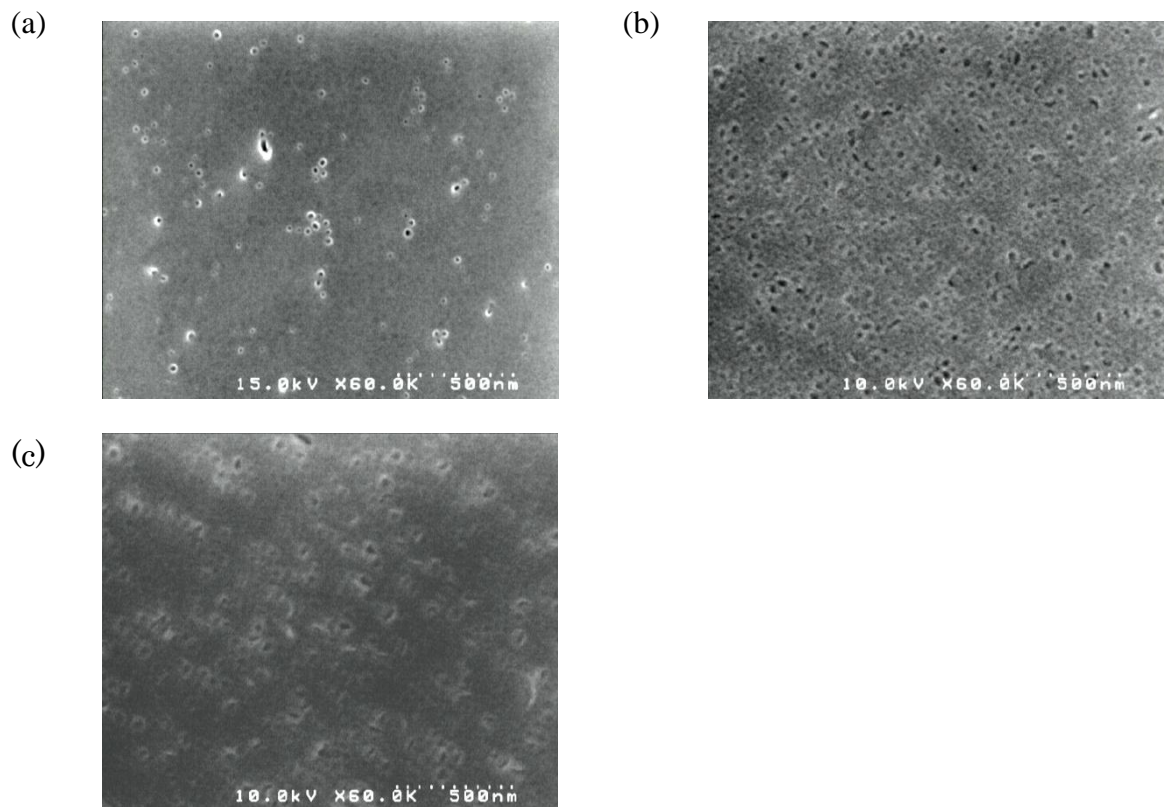


Fig.3.5.1.a. SEM images of **PS-*b*-PFMA** film on Si substrate processed with scCO_2 at 20 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 10, (b) 20, and (c) 30 s.

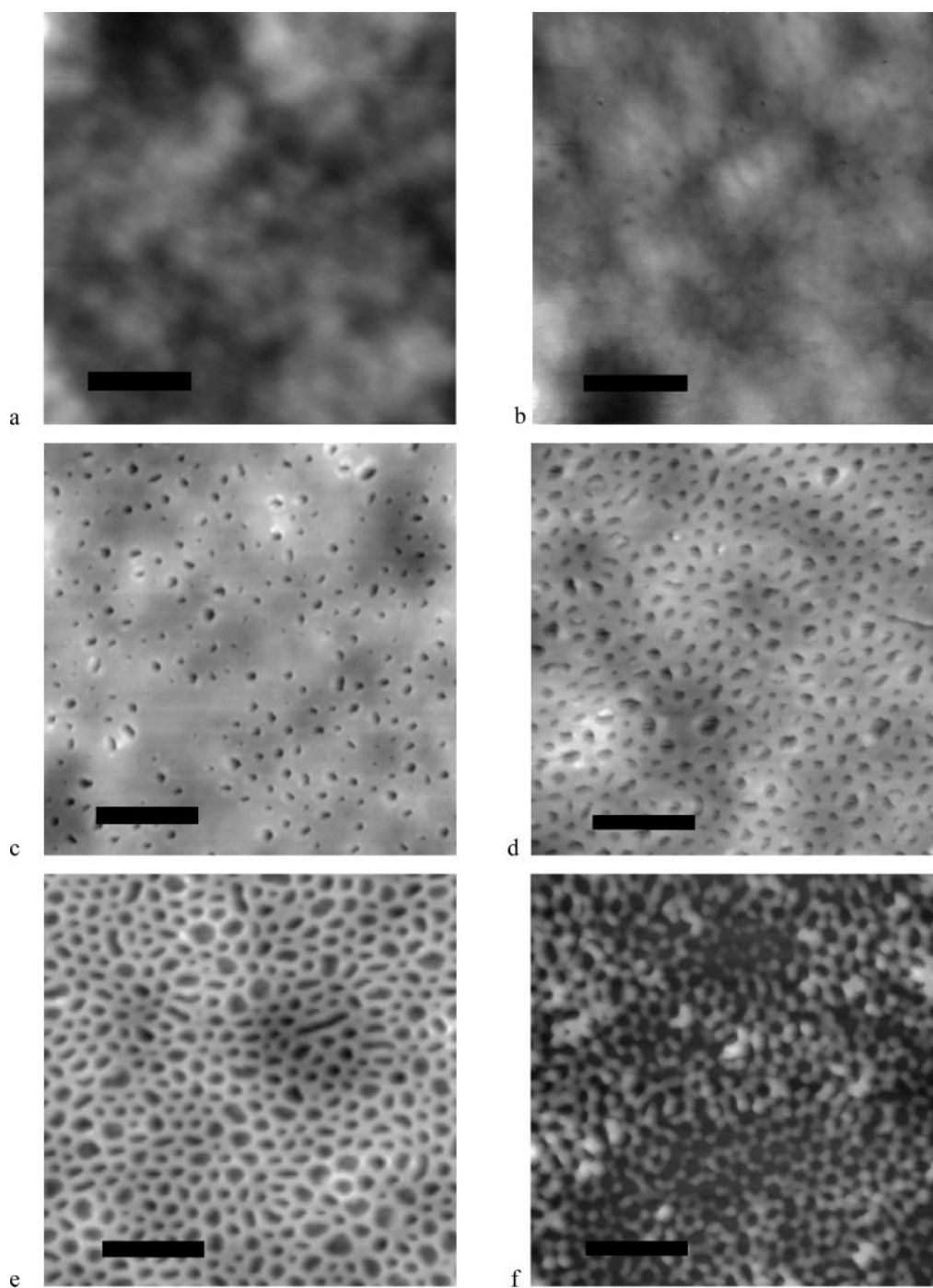


Figure.3.5.1.b. Topographic images of **PS-*b*-PFMA** thin films processed with scCO₂ at 15 MPa and subsequently etched with an RIE for (a) 0, (b) 10, (c) 13, (d) 15, (e) 20, and (f) 40 s. The bars indicate 200 nm.

3.5.2. Si 基板での scCO₂ 圧力条件による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造形成のため、scCO₂ 処理時の圧力を 15 または 20MPa で行った。ポリマーフィルムをそれぞれ 20 min (16 nm) エッチングし、各サンプルの内部構造を SEM により比較検討した。結果を **Fig.3.5.2.a** に示す。また、比較対象として、8, 10, 15, 20 MPa で scCO₂ 処理を行ったポリマーフィルムを RIE でエッチングし、SEM による観察を行った画像を **Fig.3.5.2.b** に示す¹¹⁾。

scCO₂ 処理の圧力を 15 MPa で行った場合、空孔の形状は球体に近く、サイズは均一であった。一方 20 MPa の場合、**PFMA** ドメインの膨張に対し、**PS** ドメインの体積分率が不足していたため形状維持できずに空孔が不均一な形状になった。

RIE でエッチングしたポリマーサンプルは圧力を上昇させるほど、空孔のサイズが増加し、その為空孔の数密度が低下する結果となった。一方、サイズの分布は圧力上昇と共に広くなり、前述の scCO₂ 処理の圧力を 20 MPa で行った際と同様の結果となった。

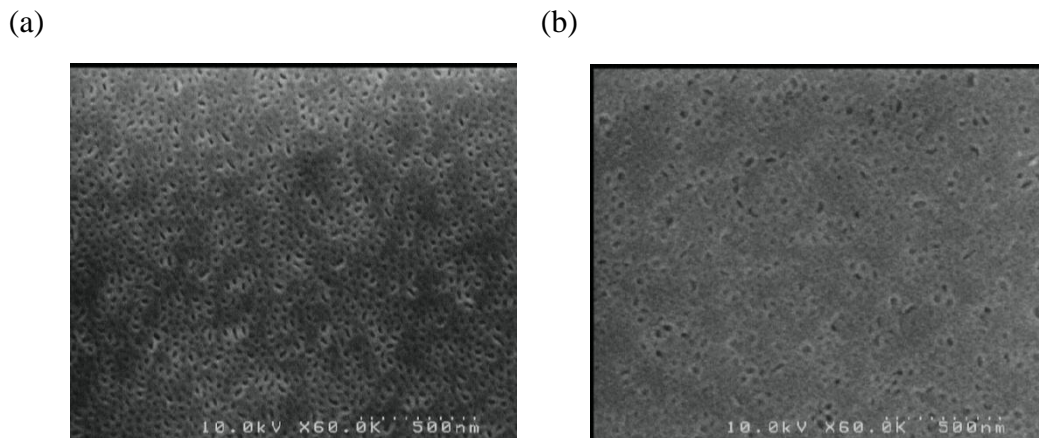


Fig.3.5.2.a. SEM images of nanoporous structures in **PS-*b*-PFMA** thin films after the scCO₂ process at saturation pressure of (a) 15, and (b) 20 MPa.

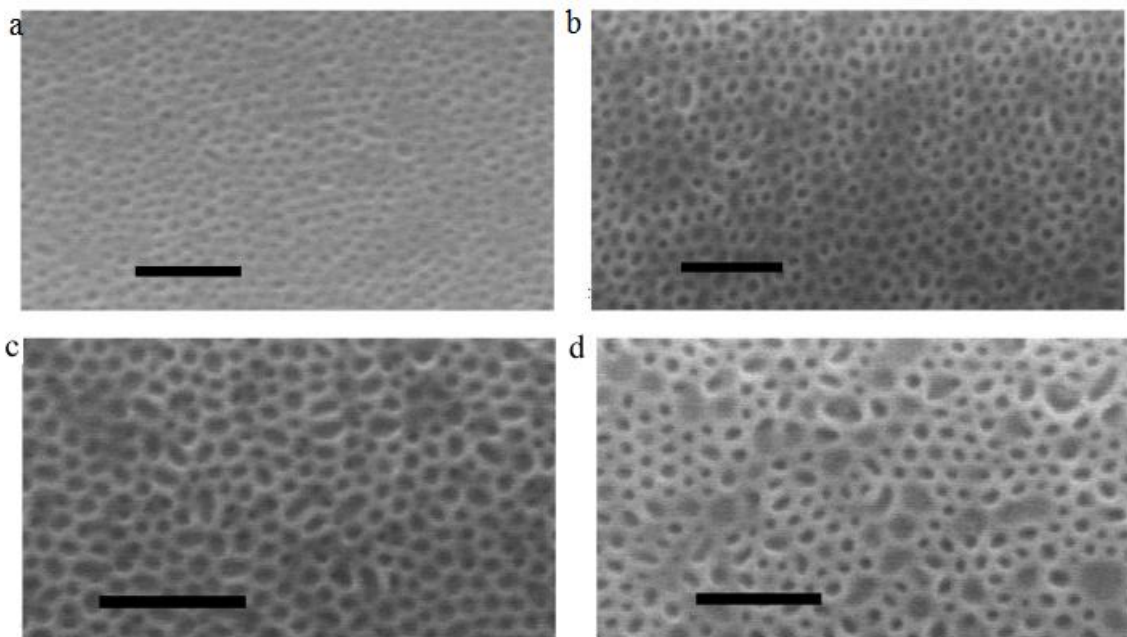


Fig.3.5.2.b. SEM images of nanoporous structures in **PS-*b*-PFMA** thin films after the scCO₂ process at saturation pressure of 8 (a), 10 (b), 15 (c), and 20 MPa (d). The bars indicate 200 nm.

3.5.3. Si 基板での観察角度の比較

20MPa で scCO₂ 処理を行い、ポリマーフィルムを 20 min (16 nm)エッチングし、SEM 観察の角度を 0°, 15°, 30°, 45°として、各サンプルの内部構造を比較検討した。結果を **Fig.3.5.3** に示す。

観察角度を 45°とした場合、最も空孔に陰影がついたため明確に確認することができた。

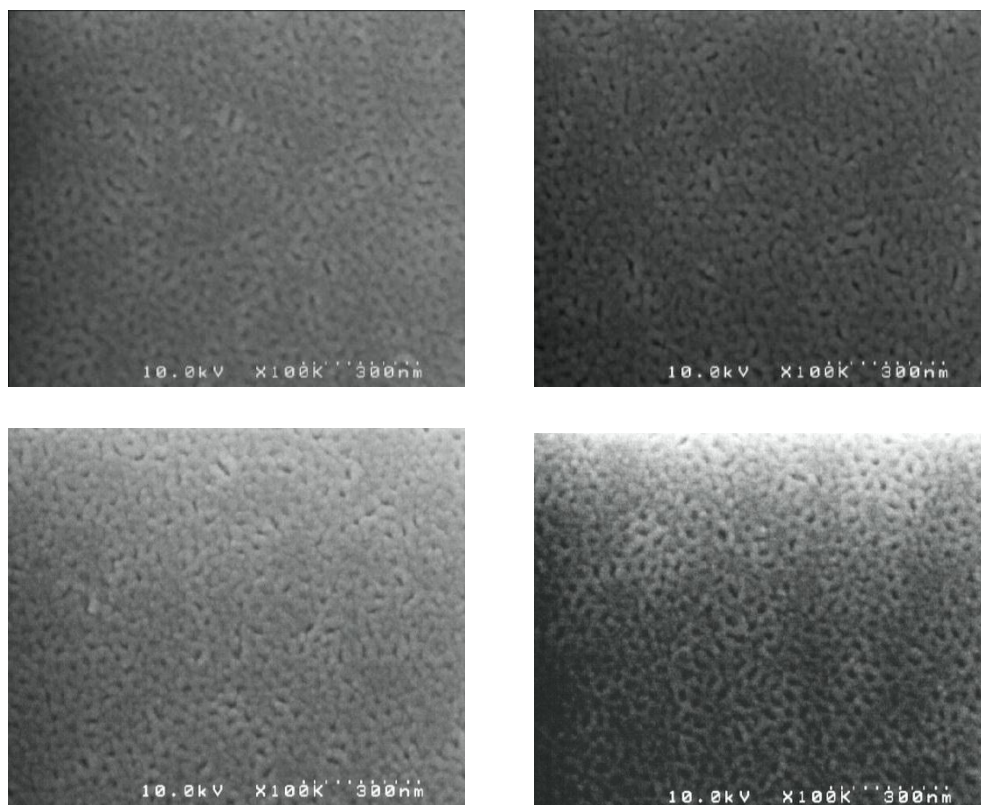


Fig.3.5.3. SEM images of nanoporous structures in **PS-*b*-PFMA** thin films after the scCO₂ process at 20 MPa. Angle of observation was (a) 0°, (b) 15°, (c) 30°, (d) 45°.

3.5.4. KBr 基板でのエッチング時間による空孔の形状比較

15 MPa で scCO₂ 処理を行ったポリマーフィルムをそれぞれ 0, 1, 5, 10, 20, 30 min エッチングを行い、各サンプルの内部構造を比較検討した。結果を **Fig.3.5.4** に示す。

Si 基板において、ナノポーラス構造を確認できる最適エッチング時間は 20 min (16 nm)であったが、KBr 板においては 10 min (8 nm)であった。0 min は **PFMA** 層で覆われているため、空孔は見られない。1 min 及び 5 min においては線状の空孔が見られた。Si 基板では見られなかった挙動であり、KBr 基板の表面が均一に保たれていないためと考えられる。10 min では球状の空孔が多数見られた。

また、空孔密度は Si 基板に比べ、低下した。さらに 20, 30 min とエッチングを行うと空孔は線状になっていった。

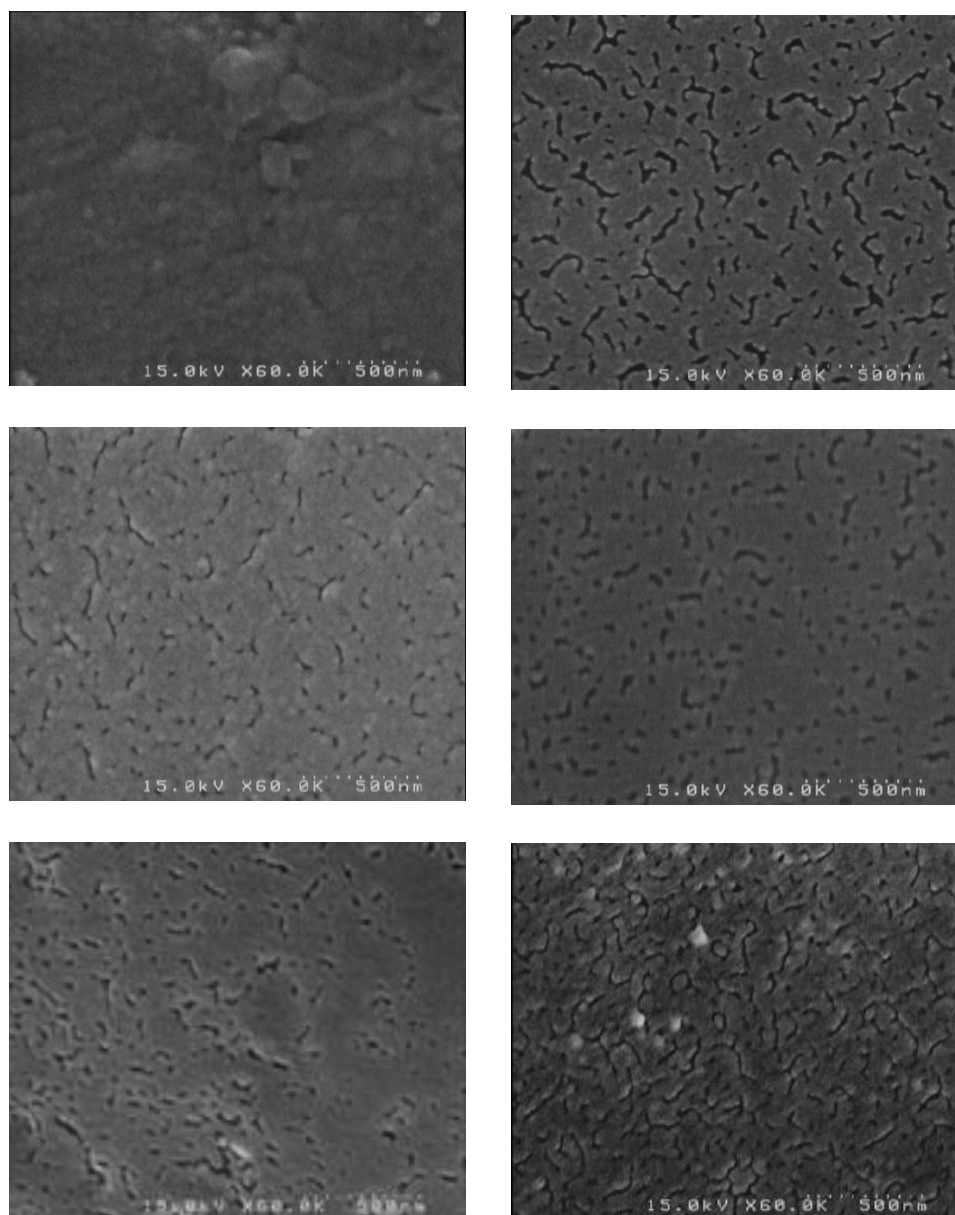


Fig.3.5.4. SEM images of **PS-*b*-PFMA** film on KBr substrate processed with scCO₂ at 20 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 0, (b) 1, (c) 5, (d) 10, (e) 20, and (f) 30 s.

3.5.5. KBr 基板での scCO₂ 圧力条件による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造を形成のため、scCO₂ 処理時の圧力を 10, 15, 20MPa と変化させて行った。ポリマーフィルムをそれぞれ 10 min (8 nm)条件でエッチングし、内部構造を SEM により比較検討した。結果を **Fig.3.5.5** に示す。

Si 基板の場合、15 MPa で scCO₂ 処理を行うことでナノポーラス構造体が構築される最適条件であった。一方 KBr 基板の場合、20 MPa が最適であった。10 MPa では空孔が線状であり、15 MPa では球状の空孔が見られたが、線状の空孔も疎らであった。20 MPa では 15 MPa よりさらに空孔密度が増加し、球状の空孔が増加した。KBr 基板は表面に起伏があるため、マイクロ相分離構築の際に影響を受け、空孔のサイズや形状が不均一となってしまったと推定している。

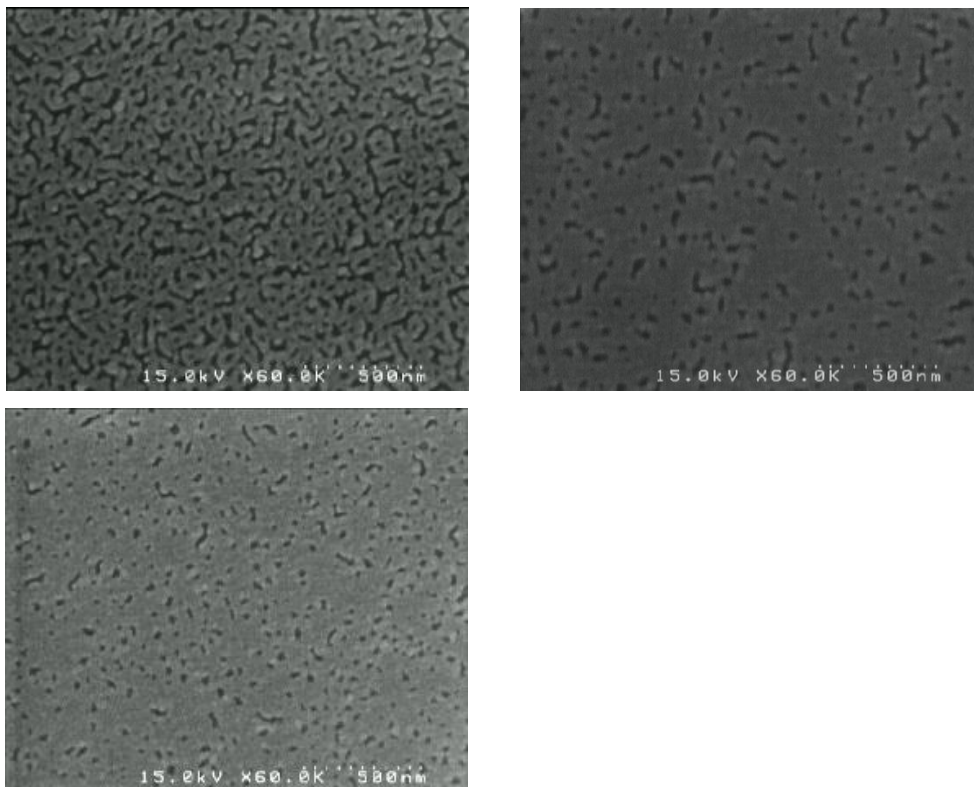


Fig.3.5.5. SEM images of nanoporosity structures in **PS-*b*-PFMA** thin films after the scCO₂ process at saturation pressure of (a) 10, (b) 15, and (c) 20 MPa.

3.5.6. Si 基板での加熱、加圧の順序による空孔の形状比較

均一かつ高い空孔密度を有するナノポーラス構造を形成するため、scCO₂ 処理時における加圧と、加熱の順序について検討した。まず 60 °C に加熱した後、圧力を 15, 20MPa に設定したポリマーフィルムを用意した。それぞれ 10 min (8 nm), 20 min (16 nm), 30 min (24 nm) の条件でエッチングし、内部構造を SEM により比較検討した。結果を **Fig.3.5.6** に示す。

15, 20 MPa 共に 10 min エッチングを行ったポリマーフィルムは 10 nm 程の空孔が見られた。しかし空孔のサイズ、形に均一性は見られなかった。20 min エッチングしたポリマーフィルムの空孔サイズは約 50 nm から 150 nm と著しくばらつきが見られた。形状は球状は見られなかった。30 min エッチングしたポリマーフィルムはナノポーラス構造を有していなかった。

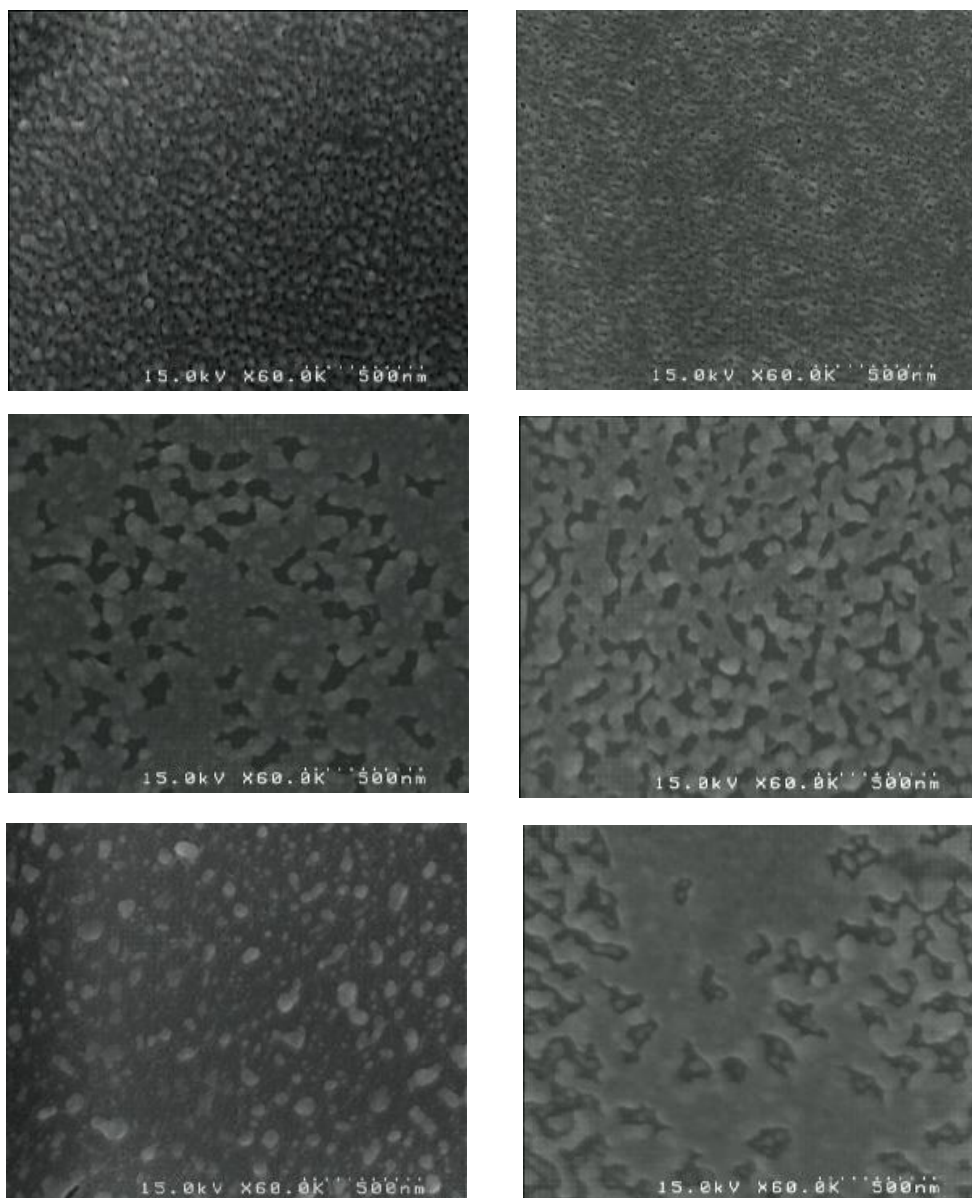


Fig.3.5.6. SEM images of **PS-*b*-PFMA** film on KBr substrate processed with scCO_2 at 15 MPa. and subsequently etched with an XPS for (a) 10, (b) 20, (c) 30 s at 15 MPa and subsequently etched for (d) 10, (e) 20, (f) 30 s at 20 MPa.

3.6. FI-Rf₂ 合成

FI-Rf₂ の合成経路を以下に示す。また、Entry 1, 2, 3 の試薬量、反応条件、¹H-NMR より算出した生成物の物質量を以下に示す。

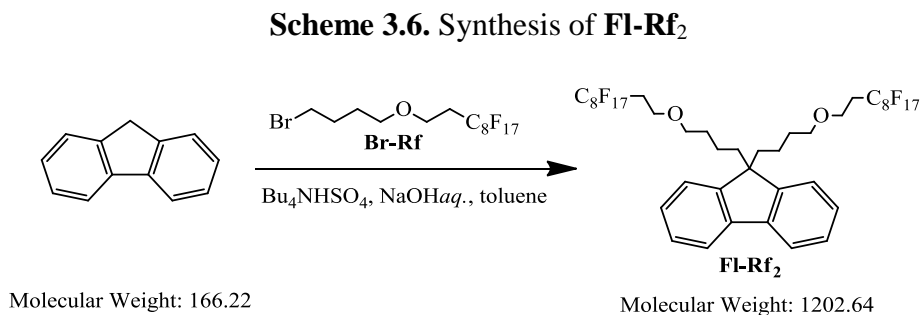


Table 3.6.a. Amount of reagents

Entry	Fluorene mmol	Br-Rf mmol	Bu ₄ NHSO ₄ mmol	NaOH aq. (50 wt%) mL	Toluene mL
1	1.00	2.20	0.10	2.25	2.25
2	1.00	2.20	0.10	2.25	2.25
3	1.00	4.40	0.10	2.25	2.25

Table 3.6.b. Condition of reaction

Entry	Atmosphere	Temperature / Time
1	Open air	60 °C / 21 h
2	Nitrogen	40 °C / 6 h, 50 °C / 2.5 h
3	Nitrogen	50 °C / 13 h 30 min

目的物 FI-Rf₂ は entry 2 で 0.36 mmol (36%)、entry 3 で 0.16 mmol (16%) 単離に成功した。また、entry 1, 2, 3 におけるシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製後の ¹H-NMR スペクトルにより各生成物の物質量を算出した (Table 3.6.c)。

Table 3.6.c. Amount of products

Entry	Fl-Rf₂	Fl-Rf	Fluorene	Fluorenone	Br-Rf	Rf-Rf
1	Trace	Trace	-	137%* 1.37 mmol	19% 0.381 mmol	31% 0.618 mmol
2	47% 0.471 mmol	17% 0.173 mmol	8% 0.0832 mmol	-	31% 0.686 mmol	-
3	61% 0.615 mmol	-	-	22% 0.220 mmol	28% 1.22 mmol	13% 0.590 mmol

* 溶媒含む

Entry 1

原料の Fluorene が空気中で酸化された Fluorenone が生成した。そのため、以下、窒素雰囲気下、反応温度を下げて反応を行うことにした。

Entry 2

反応を 40 °C, 6 h で行ったが、反応の進行が確認されなかったため、温度を 50 °C に上昇させ、2.5 h 加熱攪拌し、反応を完結させた。Dichloromethane : Hexane = 1 : 1 溶媒によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーを 2 回行うことにより **Fl-Rf₂** を 0.36 mmol (36 %) 単離した。**Fl-Rf₂** は ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR により帰属した。また、原料 Fluorene や一置換体 **Fl-Rf** が副生したため、収率向上に向け、Entry 3 では **Br-Rf** を増加し、反応時間を延長することとした。

Entry 3

50 °C, 13.5 h で加熱攪拌し、反応を完結させた。Dichloromethane : Hexane = 1 : 2 溶媒によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーを 2 回行うことにより **Fl-Rf₂** を 0.16 mmol (16 %) 単離した。**Fl-Rf₂** は反応直後に ¹H-NMR スペクトルから算出

した結果 61% 粗生成したことが確認された。しかし精製を 2 回行った後に収率が 16% になってしまったのは **Fl-Rf₂** と副生成物 **Rf-Rf** の R_f 値が同値であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が困難だったためである。**Fl-Rf₂** 合成において **Rf-Rf** の生成を抑えることが重要である。

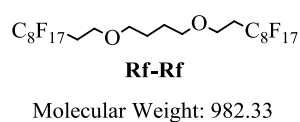
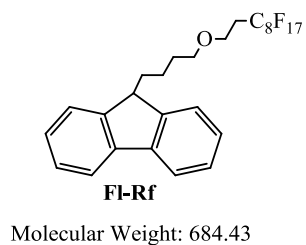


Fig.3.6.a. Structure of **Fl-Rf**.

Fig.3.6.b. Structure of **Rf-Rf**.

3.7. 封止実験

KBr 板に製膜し、アニール処理 (60 °C, 1 h), 及び 15 MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行った **PS-*b*-PFMA** ポリマーフィルム (KBr 板)を、**Fl-Rf₂** または Fluorene の Hexane 溶液に所定時間浸漬させた後、一晩風乾した。浸漬前後で IR 測定を行い、差スペクトルを出すことにより、**Fl-Rf₂** または Fluorene の封止量を確認した。**Fl-Rf₂** 及び **PS-*b*-PFMA** の IR チャートを **Fig.3.7** に示す。

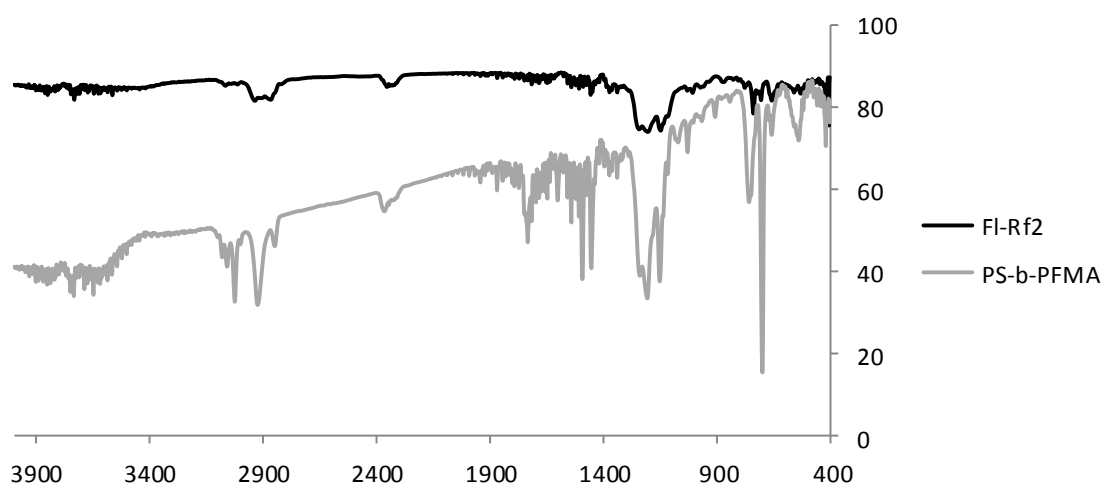


Fig.3.7. IR chart of **Fl-Rf₂** and **PS-*b*-PFMA**.

3.7.1. Fluorene 封止実験

予想通り、アニール処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されていないため、Fluorene の封止は見られなかった (**Fig.3.7.1**)。15MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されているが、Fluorene に選択性がないため封止されなかったと考えられる。

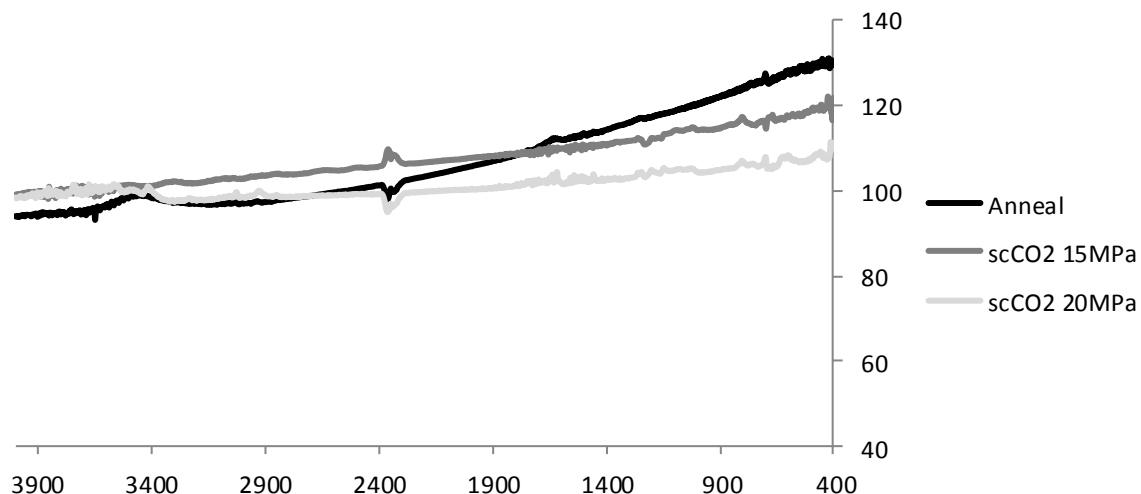


Fig.3.7.1. IR chart of deposition of fluorene.

3.7.2. アニール処理ポリマーフィルムへの **F1-Rf₂** 封止実験

予想通り、アニール処理を行ったサンプルはナノポーラス構造が形成されていないため、**F1-Rf₂** の封止は見られなかった (**Fig.3.7.2.1.**)。

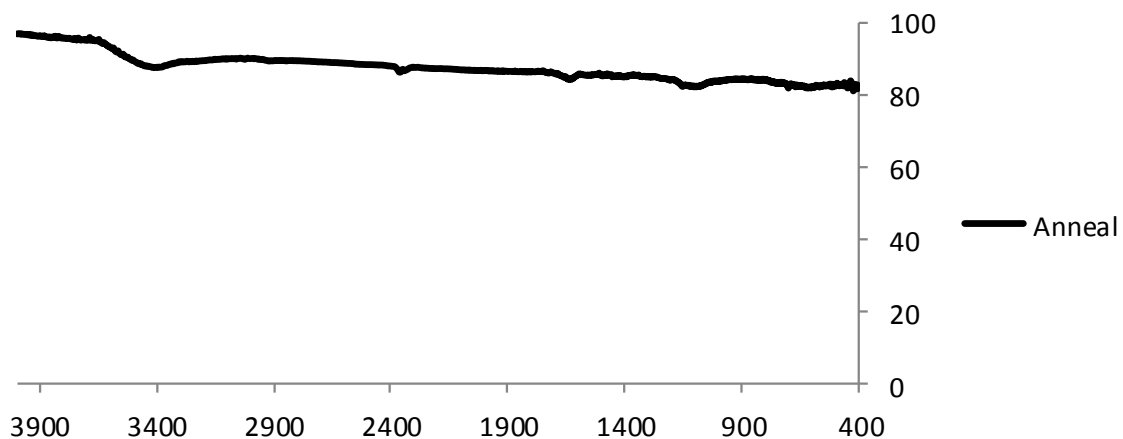


Fig.3.7.2. IR chart of deposition of **F1-Rf₂** onto polymer film processed anneal.

3.7.3. **F1-Rf₂** 溶液滴下による封止実験

ポリマー表面上の **F1-Rf₂** が Hexane で洗浄されるかを確認した。ポリマー表面

に **Fl-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.63 mM) を滴下し、風乾後、ポリマー表面を Hexane で洗浄した。**Fl-Rf₂** の吸収は見られず、ポリマー表面の **Fl-Rf₂** は Hexane で洗浄されることが示された (**Fig.3.7.3**)。

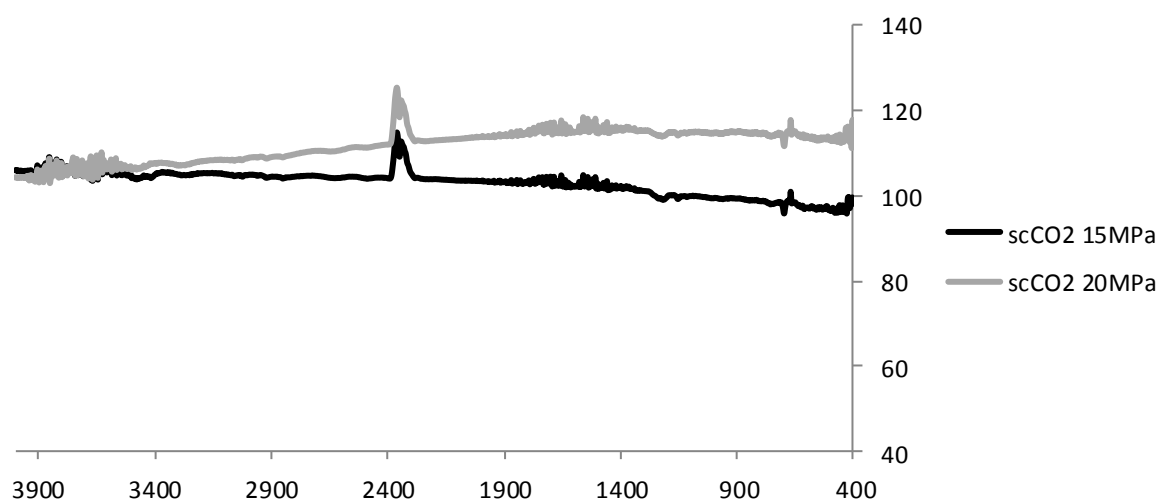


Fig.3.7.3. IR chart of deposition of **Fl-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ using drop treatment.

3.7.4. 時間・濃度変化による **Fl-Rf₂** 封止実験

scCO₂ 処理を行い、ナノポーラス構造が形成されたサンプルでの浸漬時間及び浸漬溶液濃度変化による封止実験を行った。15MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行ったサンプルを 3, 24, 48 h **Fl-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に浸漬させた。また、溶液濃度を 9.6, 19.3, 28.9 mM とし、**Fl-Rf₂** の Hexane 溶液に 24 h 浸漬させた。しかし **Fl-Rf₂** は封止されなかった (**Fig.3.7.4.a**, **Fig.3.7.4.b**, **Fig.3.7.4.c**, **Fig.3.7.4.d**)。ナノポーラス構造の空孔内壁がフッ素であるためにフッ素同士の親和性を期待したが、封止されなかった。フィルム表面の運動性をあげる必要があると考えた。

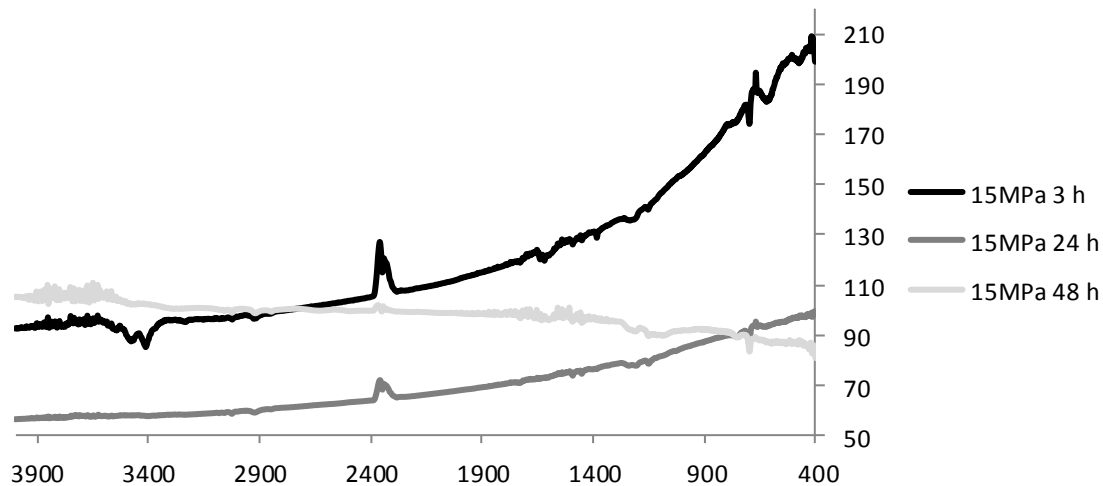


Fig.3.7.4.a. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 15 MPa using time variation.

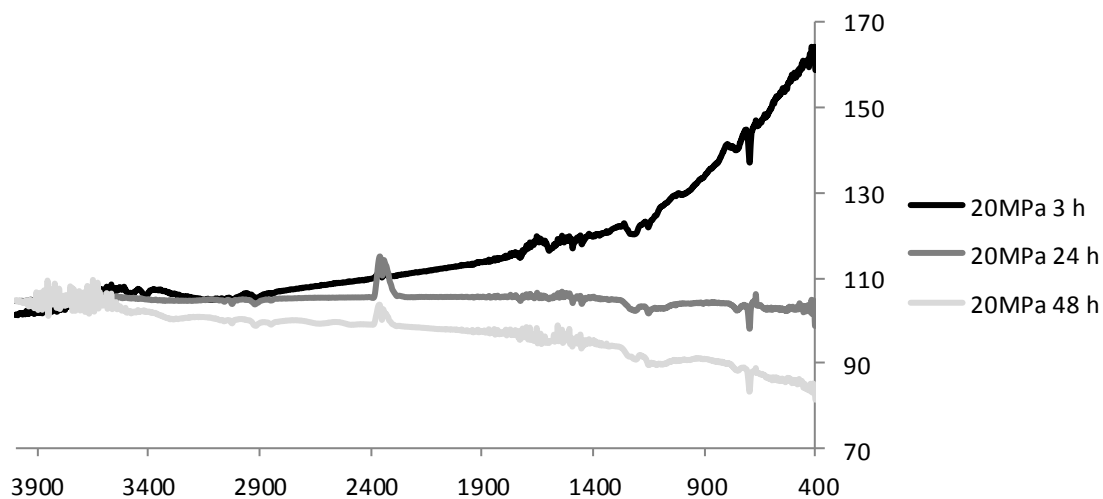


Fig.3.7.4.b. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 20 MPa using time variation.

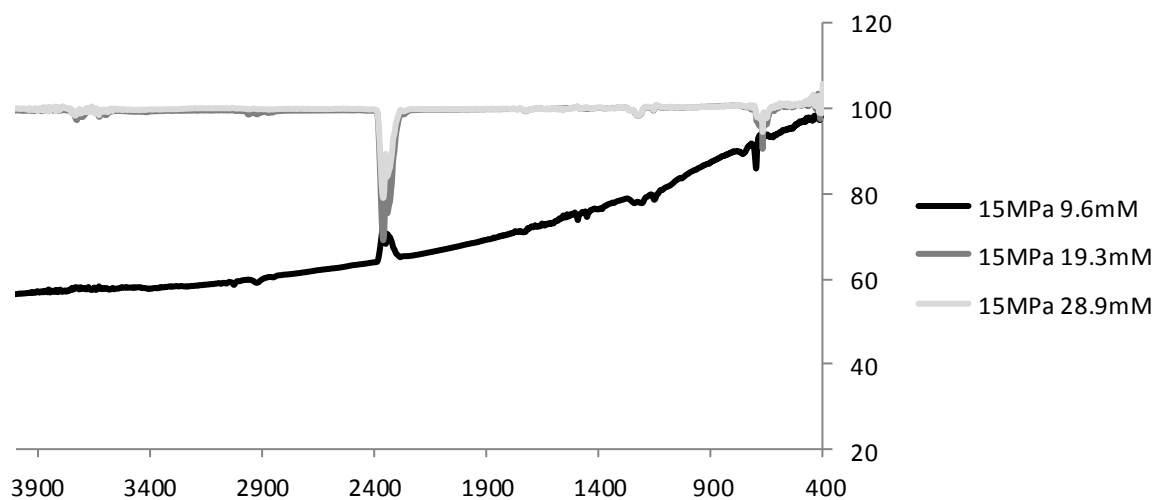


Fig.3.7.4.c. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 15 MPa using concentration variation.

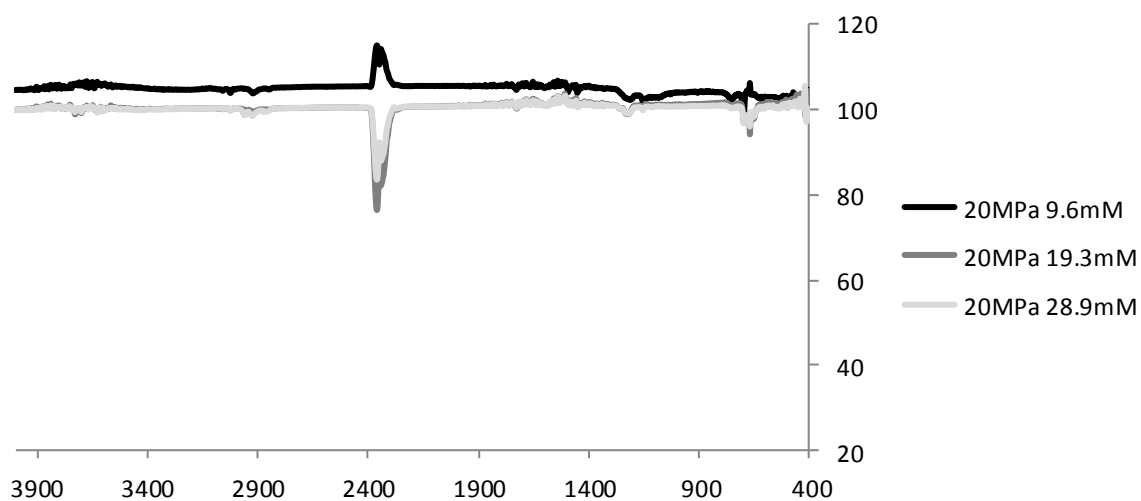


Fig.3.7.4.d. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 20 MPa using concentration variation.

3.7.5. 超音波による **FI-Rf₂** 封止実験

外部から振動を与えることで、フッ素同士の親和性によりナノポーラス構造の空孔内に **FI-Rf₂** が封止されることを期待し、超音波を利用した。15MPa または 20 MPa で scCO₂ 処理を行ったサンプルを **FI-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に 3 h 浸漬させた。その際、5 min 超音波をかけ、25 min 静置を 6 サイクル繰り返した。しかし **FI-Rf₂** の封止は見られなかった (Fig.3.7.5)。ポリマーフィルムの表面を覆っている **PFMA** の影響が大きいいため、ナノポーラス構造内部に **FI-Rf₂** が封止されなかったと考えた。

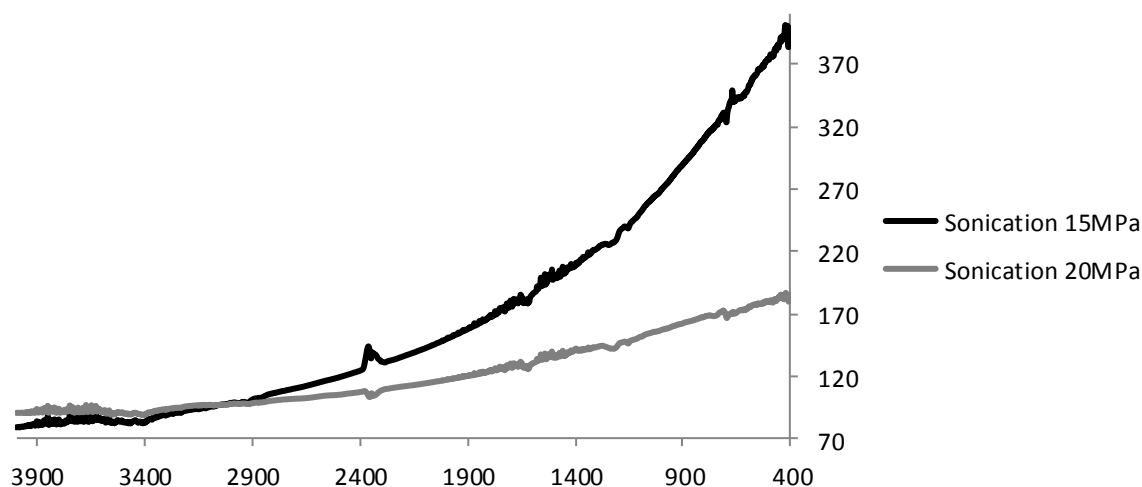


Fig.3.7.5. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ using sonication.

3.7.6. フィルム表面エッチングによる **FI-Rf₂** 封止実験

アルゴンイオンによりフィルムの表面をエッチングし、ナノポーラス構造を露出させた状態で封止実験を行った。**FI-Rf₂** の Hexane 溶液 (9.6 mM) に 3, 24, 48 h 浸漬した。しかし、ナノポーラス内部への **FI-Rf₂** 封止はされなかった (Fig.3.7.6.a, Fig.3.7.6.b)。これは **FI-Rf₂** が空孔に保持される程、ナノポーラス構造内部と **FI-Rf₂**

のフッ素部分同士の親和力が強くなかったと考えられる。

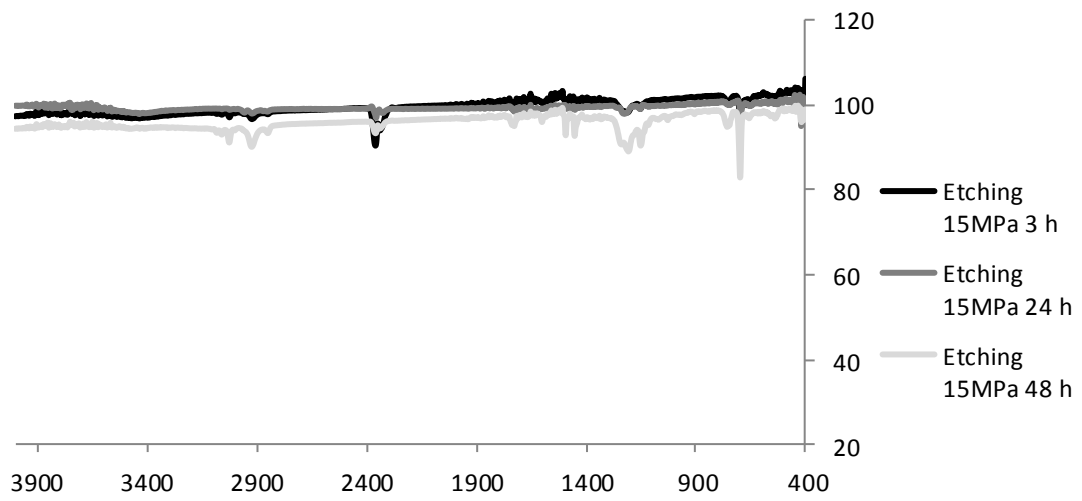


Fig.3.7.6.a. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 15 MPa after etching.

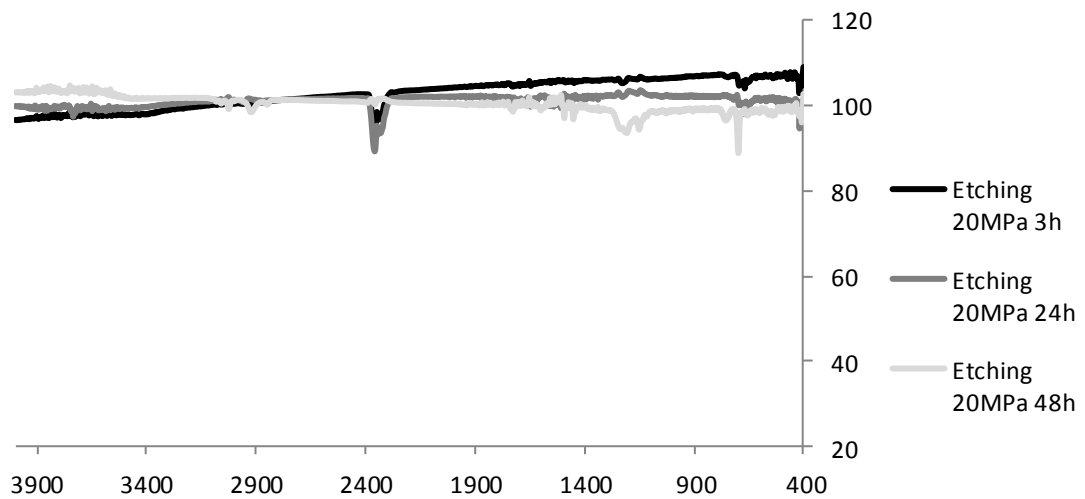


Fig.3.7.6.b. IR chart of deposition of **FI-Rf₂** onto nanoporous film processed scCO₂ at 20 MPa after etching.

3.7.7. 製膜時 **FI-Rf₂** 封止実験

FI-Rf₂ 溶液への浸漬では封止は困難と考えたため、ポリマーの製膜を行う際にポリマー溶液に **FI-Rf₂** を混合させ、ポリマーフィルムとさせたサンプルに scCO₂ 処理を行うことでナノポーラス構造形成と同時に **FI-Rf₂** の封止をさせる方法を試みた。製膜時のフィルム化について IR 測定より 1117~1242 cm⁻¹ 及び 2868~2937 cm⁻¹ の吸収から **FI-Rf₂** が封入されていることがわかる。このフィルムを 15 MPa または 20 MPa, 60 °C で scCO₂ 処理したところ、IR 測定から **FI-Rf₂** の吸収を確認することはできなかった (**Fig.3.7.7.a, Fig.3.7.7.b**)。これは scCO₂ 処理が 60°C、15 MPa 及び 20 MPa という高温高圧で行われるため、**FI-Rf₂** がポリマーフィルムから放出されてしまったためである。そこで scCO₂ 処理後のポリマーフィルム表面の SEM 観察を行ったところ、ナノポーラス構造は形成されていなかった (**Fig.3.7.7.c**)。製膜時にポリマー溶液に対し、**FI-Rf₂** を 0.1 mM の濃度で混入するとマイクロ相分離構造が形成されないためと推定している。今後、scCO₂ 処理条件の最適化を試みる、あるいはナノポーラス構造への機能性分子封止にはフッ素同士の親和力よりさらに強固な分子間相互作用の導入が必要であると考えている。

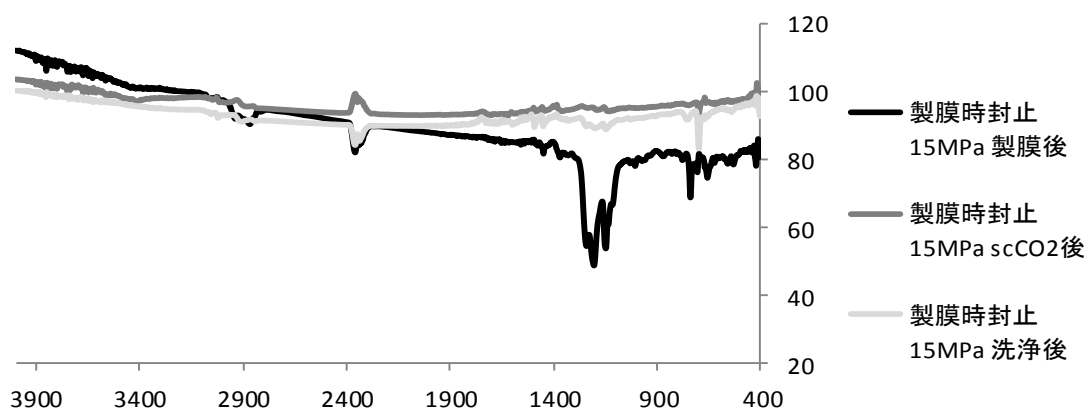


Fig.3.7.7.a. IR chart of polymer film using spin-cast with **FI-Rf₂** and processed scCO₂ at 15 MPa.

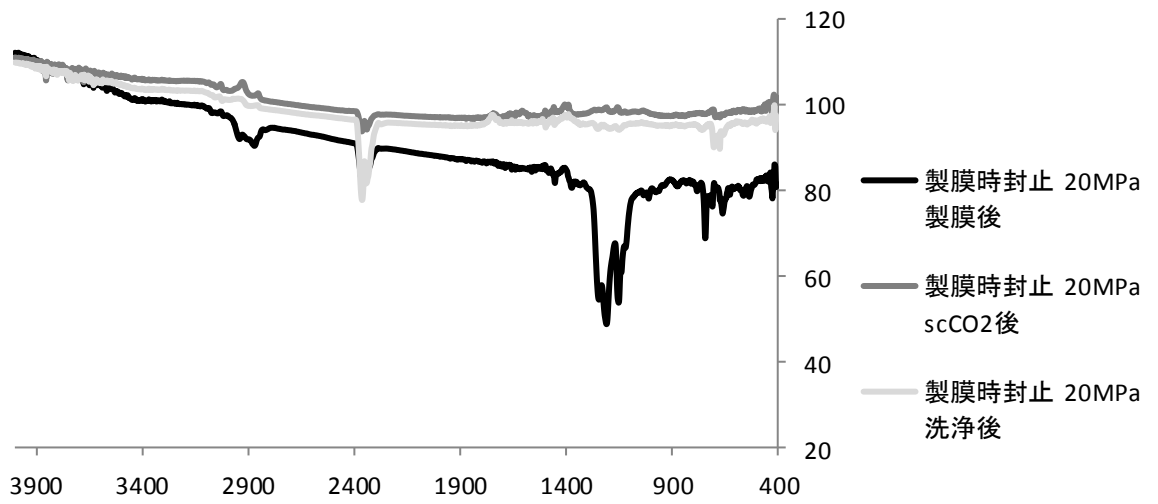


Fig.3.7.7.b. IR chart of polymer film using spin-cast with **FI-Rf₂** and processed scCO₂ at 20 MPa.

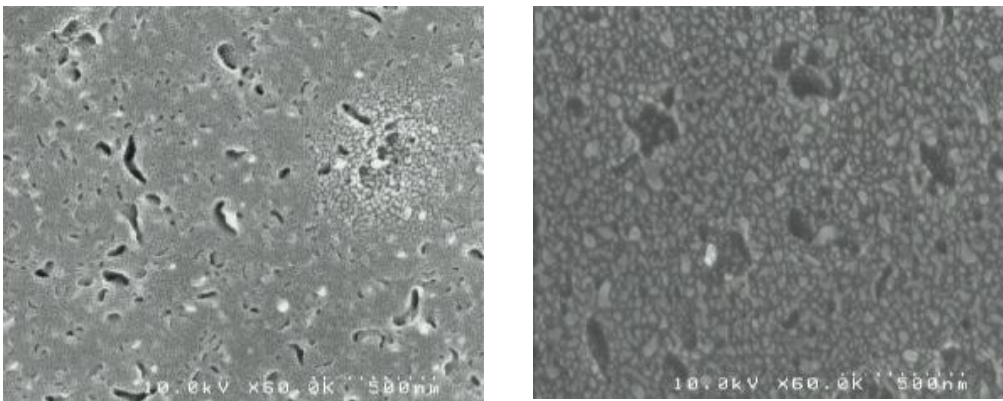


Fig.3.7.7.c. SEM images of polymer film using spin-cast with **FI-Rf₂** and processed scCO₂ at (a) 15, and (b) 20 MPa.

第四章 結言

本研究では含フッ素ブロック共重合体 **PS-*b*-PFMA** を用いた scCO_2 中でのナノポーラス構造体形成、及びナノポーラス構造体への機能性分子 **FI-Rf₂** 封止を目的としている。

リビングアニオン重合を用い、一次構造の明確な **PS-*b*-PFMA** の合成に成功した。得られたブロックコポリマーを製膜し、 scCO_2 処理を行い、表面及び内部構造について検討した。XPS 測定の結果よりフィルム表面に **PFMA** が濃縮し、撥水撥油性表面が形成されていることが示された。イオンエッチングにより表面の **PFMA** 層を除去した後、SEM 観察を行った。Si 基板では 15 MPa で scCO_2 処理を行った時に、最も明確にナノポーラス構造の形成を確認した。KBr 板では 20 MPa で scCO_2 処理を行うと、最も明確にナノポーラス構造が形成されていた。しかしその形状は Si 基板よりも乱れており、KBr 板表面の起伏の影響を受けたことが考えられる。

次に、機能性分子 **FI-Rf₂** を合成し、上記で製作したナノポーラス中への封止を試みた。KBr 板を利用し、封止実験前後の IR 測定を行い、差スペクトルを測定した。様々な条件下でナノポーラス構造への **FI-Rf₂** の封止を試みたが、ナノポーラス構造内壁のフッ素部分と **FI-Rf₂** のフッ素部分同士の親和力では封止されないことが示された。封止するには、さらに強固な分子間相互作用を導入することによる条件検討が必要と考えている。

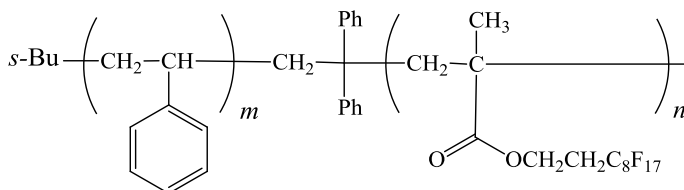


Fig.4.a. Structure of **PS-*b*-PFMA**.

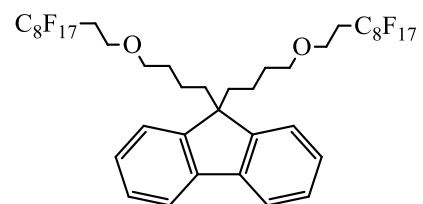


Fig.4.b. Structure of **FI-Rf₂**.

参考文献

- 1) G. E. Molau, *Block Polymers*, **1970**, Plenum Press, New York.
- 2) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4063.
- 3) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2570.
- 4) H. Jinnai, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, S. D. Smith, D. A. Agard, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 518.
- 5) H. Jinnai, T. Kajihara, H. Watashiba, Y. Nishikawa, R. J. Spontak, *Phys. Rev. E*, **2001**, 64, 010803.
- 6) J.S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2602.
- 7) J.-S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **1988**, 21, 274.
- 8) A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12761-12773.
- 9) A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, C. J. Taylor, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1519.
- 10) J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *Langmuir*, **2002**, 19, 6553.
- 11) L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, H. Yokoyama, *Macromolecules*, **2006**, 39, 4746-4755.
- 12) H. Yokoyama, K. Sugiyama, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10516-10522.
- 13) L. Li, H. Yokoyama, T. Nemoto, K. Sugiyama, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1226-1229.
- 14) H. Yokoyama, L. Li, T. Nemoto, K. Sugiyama, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1542-1546.
- 15) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, *Macromol. Symp.* **2002**, 181,

135-153.

16) B. J. S. Johnson, J. H. Wolf, A. S. Zalusky, M. A. Hillmyr, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2909-2917.

17) K. Bandyopadhyay, E. Tan, L. Ho, S. Bundick, S. M. Baker, A. Niemz, *Langmuir*, **2006**, 22, 4978-4984.

18) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491-1546.

19) T. Nakano, T. Yade, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15474-15484.

20) H. Yokoyama, K. Sugiyama, *Langmuir*, **2004**, 20, 10001-10006.