

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6598256号
(P6598256)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019. 10. 11)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 2/00 (2006.01) CO8F 2/00 C
CO8F 292/00 (2006.01) CO8F 292/00

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2016-517928 (P2016-517928)	(73) 特許権者 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日 平成27年5月8日(2015.5.8)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/063241	
(87) 国際公開番号 W02015/170724	(74) 代理人 110002837 特許業務法人アスフィ国際特許事務所
(87) 国際公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)	
審査請求日 平成30年5月2日(2018.5.2)	(74) 代理人 100075409 弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号 特願2014-97007 (P2014-97007)	(74) 代理人 100129757 弁理士 植木 久彦
(32) 優先日 平成26年5月8日(2014.5.8)	(74) 代理人 100115082 弁理士 菅河 忠志
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100125243 弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーブラシ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材に共有結合、イオン結合、又は配位結合により固定されたブラシ用開始剤の重合開始基を開始点としてモノマーを重合することにより形成され自由端を有する複数のポリマー鎖で形成されるポリマー層を有し、

前記複数のポリマー鎖の固定端密度は 0.001 (箇所 / nm^2) 以上、 0.1 (箇所 / nm^2) 以下であり、

前記ポリマー層において、相分離により生じたポリマー密部とポリマー粗部との間の相分離状態が温度、圧力、またはイオン濃度の変化によって可逆的に変化し、

相分離しない状態にしたときの前記ポリマー層の厚さは、 1 nm 以上、 50 nm 以下であるポリマーブラシ。

【請求項2】

前記ポリマー鎖の数平均分子量が $2,000$ 以上、 $1,000,000$ 以下である請求項1に記載のポリマーブラシ。

【請求項3】

基材と、

前記基材に共有結合、イオン結合、又は配位結合により固定されたブラシ用開始剤の重合開始基を開始点としてモノマーを重合することにより形成され自由端を有する複数のポリマー鎖で形成されるポリマー層を有し、

前記複数のポリマー鎖の固定端密度は 0.001 (箇所 / nm^2) 以上、 0.1 (箇所 /

10

20

nm^2 以下であり、

前記ポリマー層で、相分離により生じたポリマー密部とポリマー粗部とが形成されており、

相分離しない状態にしたときの前記ポリマー層の厚さは、1 nm以上、50 nm以下である相分離型ポリマーブラシ。

【請求項4】

前記ポリマー層の前記密部と粗部が、平面方向に周期的に繰り返し現れる請求項3に記載のポリマーブラシ。

【請求項5】

前記密部と粗部が形成する相分離構造が、海島構造、シリンダ構造、共連結型構造またはラメラ構造である請求項3または4に記載のポリマーブラシ。 10

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のポリマーブラシを溶媒と接触させ、
溶媒の温度、圧力、またはイオン濃度を变化させることで、ポリマーブラシの相分離状態を变化させる表面状態制御方法。

【請求項7】

基材と、前記基材に共有結合、イオン結合、又は配位結合により固定されたブラシ用開始剤の重合開始基を開始点としてモノマーを重合することにより形成され固定端密度（ $\text{箇所}/\text{nm}^2$ ）が0.001（ $\text{箇所}/\text{nm}^2$ ）以上、0.1（ $\text{箇所}/\text{nm}^2$ ）以下であり自由端を有する複数のポリマー鎖で形成され、相分離しない状態にしたときの厚さが1 nm以上、50 nm以下であるポリマー層とを有するポリマーブラシ（A）と、溶媒（B）とを、 20

前記ポリマー鎖を基材と結合させることなくフリーの状態の前記溶媒と混合した時の相図において下記式（1）で定められるポリマー濃度の溶液が相分離状態となる温度で接触させ、

次いでこの相分離状態となる温度範囲内であり、かつ前記ポリマーのガラス転移温度以下となる温度で前記溶媒を気相に置き換える相分離型ポリマーブラシの製造方法。

$$\text{ポリマー濃度（体積％）} = \left(\text{箇所}/\text{nm}^2 \right) \times \text{ポリマー鎖の数平均分子量（g/mol）} \times 10^{21} / \left(\text{フリーのポリマー鎖の根二乗平均末端間距離（nm）} \times \text{アボガドロ数 } N_A \left(\text{mol}^{-1} \right) \times \text{ポリマー鎖の密度（g/cm}^3 \right) \quad (1)$$

【請求項8】 30

前記溶媒（B）は、基材に結合していないフリーの状態のポリマー鎖と前記式（1）で定められるポリマー濃度で混合した時のバイノーダル開始温度が1以上、100以下の範囲にある溶媒である請求項7に記載のポリマーブラシの製造方法。

【請求項9】

前記ポリマーと溶媒（B）との組合せが、
（1）ポリマー：芳香族炭化水素系ポリマー、溶媒：炭化水素系溶媒、または
（2）ポリマー：（メタ）アクリル系ポリマー、溶媒：水系溶媒
である請求項7または8に記載のポリマーブラシの製造方法。

【請求項10】

請求項1～5のいずれかに記載のポリマーブラシを、ポリマーのガラス転移温度以上に加熱する、相分離構造の調製方法。 40

【請求項11】

請求項1～5のいずれかに記載のポリマーブラシが表面に形成されている表面改質部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材にポリマーの片端を固定したポリマーブラシに関する。

【背景技術】

【0002】

基材にポリマーの片端を固定したポリマーブラシは、基材の表面処理手段の1つであり、基材表面に親水性、低摩擦性等の特性を付与できることが知られている（特許文献1，2）。また、このポリマーブラシを特定の溶媒中に配置すると、ポリマーブラシの相と溶媒の相の間で相分離が起こる可能性があることもシミュレーションにより示唆されている（非特許文献1）。しかし、このポリマーブラシ相 - 溶媒相間の相分離を実現した例はなく、その具体的方法は明らかではない。

【0003】

さらには、前記ポリマー相 - 溶媒相間の相分離は、溶媒が存在して初めて起こる現象であり、溶媒が存在しない気相中での相分離構造は知られていない。加えてその実現方法も不明である。デバイス等への技術的応用を考慮すると、気相中での相分離構造を達成できれば、ポリマーブラシの有用性はさらに向上する。しかしながら、気相中でポリマーブラシの相分離構造を形成することについてはシミュレーションにも示されておらず、またその実現例もない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008 - 133434号公報

【特許文献2】特開2010 - 261001号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Y. Norizoe、外2名、「Molecular simulation of 2 dimensional microphase separation of single component homopolymers grafted onto a planar substrate」, Europhysics Letters, 16 January 2013, 101, 16006

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、気相中でも相分離構造を形成できるポリマーブラシを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

ポリマーブラシは、ポリマー鎖の片鎖が基材に固定されており、完全に溶媒に溶解することはない点（常に溶媒と分離する点）で通常のポリマーと相違している。さらにポリマーブラシにおけるポリマー層の自由端側は、平面方向に相互作用しない為に厚み方向への相互の影響が増幅され、力学状態が通常の3次元とは異なっており、さらにはポリマーの固定状態が全く異なるために、ポリマーブラシにおける相分離状態は通常のポリマーとは区別して考えられる。しかし本発明者らの検討により、意外にも、ポリマーブラシ相 - 溶媒相間の相分離現象は、ポリマー溶液におけるポリマー相 - 溶媒相間の相分離現象と高い相関を示すことが見出された。ポリマーブラシ層は、たとえ相分離が生じても濁りなどの光散乱挙動が生じない程度に極めて薄く、得られる相分離構造も微細である。通常のポリマー溶液における相分離が、濁りという光散乱挙動に基づいて確認されるマクロな相分離挙動であることを考慮すれば、ポリマーブラシ相での相分離状態とポリマー溶液の相分離状態とは、実質的に異なる相分離状態を表しており、かつ上述した様に、溶解状態や力学的挙動なども相違しているにも拘わらず、両者に高い相関性が見出されたことは極めて意外であった。そして、ポリマー溶液が相分離する条件と似た条件でポリマーブラシと溶媒を接触させることにより、ポリマー溶液の場合と似た相分離状態が発現すること、そして、特定の温度以下で溶媒を気相に置き換えることにより、相分離構造を維持したまま溶媒相部分を気相にでき、気相中でもポリマーブラシの相分離構造を形成できること、及びこの気相中で相分離構造を形成したポリマーブラシは、加熱によってその相分離構造を調整できるものであることを見出して、本発明を完成した。

【0008】

10

20

30

40

50

すなわち本発明に係る相分離型ポリマーブラシは、基材と、前記基材に片端が固定され、他端が自由端である複数のポリマー鎖で形成されるポリマー層を有し、前記ポリマー層において、ポリマー密部とポリマー粗部との間の相分離状態が可逆的に変化することを特徴とする。前記ポリマー層を、相分離しない状態にしたときの厚みは、1 nm以上、50 nm以下であることが好ましく、前記ポリマー鎖の数平均分子量は2,000以上、1,000,000以下であることが好ましい。前記相分離構造は、外部環境の変化によって可逆的に構造制御されるものであることが好ましい。また前記外部環境の変化は、温度、圧力、またはイオン濃度の変化によるものであることが好ましい。

【0009】

また、本発明には、基材と、前記基材に片端が固定され、他端が自由端である複数のポリマー鎖で形成されるポリマー層を有し、前記ポリマー層で、ポリマー密部とポリマー粗部とが形成されている相分離型ポリマーブラシも包含する。前記ポリマー層の前記密部と粗部が、平面方向に周期的に繰り返し現れることが好ましい。

前記密部と粗部が形成する相分離構造が、海島構造、シリンダ構造、共連結型構造またはラメラ構造であることが好ましい。

【0010】

さらに本発明には、ポリマーブラシを溶媒と接触させ、外部環境を変化させることで、ポリマーブラシの相分離状態を変化させる表面状態制御方法も含まれる。前記外部環境の変化は、溶媒の温度、圧力、又はイオン濃度の変化によるものであることが好ましい。

【0011】

本発明のポリマーブラシの製造方法は、基材と、固定端密度（箇所/nm²）で片端が前記基材に固定され、他端が自由端となっている複数のポリマー鎖とを有するポリマーブラシ（A）と、溶媒（B）とを、前記ポリマー鎖を基材と結合させることなくフリーの状態の前記溶媒と混合した時の相図において下記式（1）で定められるポリマー濃度の溶液が相分離状態となる温度で接触させ、次いでこの相分離状態となる温度範囲内であり、かつ前記ポリマーのガラス転移温度以下となる温度で前記溶媒を気相に置き換えることを特徴とする。

$$\text{ポリマー濃度(体積\%)} = \frac{(\text{箇所/nm}^2) \times \text{ポリマー鎖の数平均分子量 (g/mol)} \times 10^{21}}{(\text{フリーのポリマー鎖の根二乗平均末端間距離 (nm)} \times \text{アボガド数 } N_A \text{ (mol}^{-1}) \times \text{ポリマー鎖の密度 (g/cm}^3))} \quad (1)$$

前記ポリマー鎖の固定端密度は、0.001(箇所/nm²)以上、0.1(箇所/nm²)以下であることが好ましい。また前記溶媒（B）は、基材に結合していないフリーの状態のポリマー鎖と前記式（1）で定められるポリマー濃度で混合した時のバイノーダル開始温度が1以上、100以下の範囲にある溶媒であることが好ましい。

【0012】

さらに、前記ポリマーと溶媒（B）との組合せが、
 (1) ポリマー：芳香族炭化水素系ポリマー、溶媒：炭化水素系溶媒、または
 (2) ポリマー：(メタ)アクリル系ポリマー、溶媒：水系溶媒
 であることが好ましい。

【0013】

前記ポリマーブラシを、ポリマーのガラス転移温度以上に加熱する、相分離構造の調製方法も本発明の技術的範囲に包含される。

さらに、前記ポリマーブラシが表面に形成されている表面改質部材も本発明の技術的範囲に包含される。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造方法では、ポリマーブラシ（A）と溶媒（B）とを特定条件で接触させ、次いで、特定の温度以下で溶媒（B）を気相に置き換えているため、気相中でも相分離構造を形成したポリマーブラシを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

【図 1】図 1 は、相分離型ポリマーブラシ No. 3 のシクロヘキサン中での相分離構造（常圧（1013 hPa）、10 μ m）の AFM 像を表す。

【図 2】図 2 は、相分離型ポリマーブラシ No. 2 のシクロヘキサン中での相分離構造（常圧、10 μ m）の AFM 像を表す。

【図 3】図 3 は、相分離型ポリマーブラシ No. 1 のシクロヘキサン中での相分離構造（常圧、10 μ m）の AFM 像を表す。

【図 4】図 4 は、相分離型ポリマーブラシ No. 3 の気相中での相分離構造（常圧、室温（25 $^{\circ}$ C））の AFM 像を表す。

【図 5】図 5 は、相分離型ポリマーブラシ No. 2 の気相中での相分離構造（常圧、室温）の AFM 像を表す。

【図 6】図 6 は、相分離型ポリマーブラシ No. 1 の気相中での相分離構造（常圧、室温）の AFM 像を表す。

【図 7】図 7 は、ポリマーブラシ No. 1 をシクロヘキサン中で常圧下、（a）10 μ m、（b）20 μ m、（c）30 μ m、（d）10 μ m、（e）30 μ m の順に変化させたときの相分離構造の AFM 像を表す。

【図 8】図 8 は、相分離型ポリマーブラシ No. 4 の水中での相分離構造（常圧、10 μ m）の AFM 像を表す。

【図 9】図 9 は、相分離型ポリマーブラシ No. 5 の水中での相分離構造（常圧、10 μ m）の AFM 像を表す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

1. 相分離型ポリマーブラシの製造方法

ポリマーブラシ（A）とは、基材に多数のポリマー鎖がその片端で結合した構造体をいう。本発明は、このポリマー鎖の自由端側の集合状態に着目した発明であり、その主題は該自由端が気相中で相分離して相分離型ポリマーブラシを製造することにある。このような気相に対する相分離型ポリマーブラシは、まずポリマーブラシ（A）を溶媒（B）中で所定の条件で処理することによって液相に対してポリマー鎖を相分離させ、次いでこの相分離状態を維持しつつ液相を気相に置き換えることによって製造できる。

【 0 0 1 7 】

1-1. ポリマーブラシ（A）

本発明では、上述した様に、ポリマーブラシ（A）を用いる。このポリマーブラシ（A）は、より詳細には、基材と複数のポリマー鎖とを有しており、これらポリマー鎖はいずれも基材表面に片端が固定されている一方、他端はどこにも固定されずに自由端になっている。このような片側拘束構造のため、相分離構造が粗大化し続けることがなく、ポリマー鎖の数平均分子量に応じた一定の大きさの相分離構造を形成することができる。

【 0 0 1 8 】

前記基材の材質は、ポリマー鎖の片端と結合可能である限り特に限定されず、無機物、有機物のいずれも用いることができる。前記無機物としては、例えば、金、鉄、アルミニウム、シリコン等の金属やこれらの合金、ガラス等の金属酸化物が挙げられ、有機物としては（メタ）アクリル樹脂、オレフィン樹脂等の樹脂等が挙げられる。上記重合反応の開始点となる官能基を固定し、かつその固定端密度を制御する観点からは、基材は、ガラスやシリコン等のシリコン原子含有化合物；金等のチオール基が配位しうる金属；鉄やアルミニウム等のリン酸と塩を形成しうる金属；を含むことが好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、基材の表面形状も特に限定されず、例えば、平面、曲面のいずれであってもよい。平面基材としては、板状、シート状、フィルム状等の基材を用いることができ、曲面基材としては、粒子状、柱状、筒状、線状等の基材を用いることができる。

【 0 0 2 0 】

基材に固定されているポリマー鎖の量は、基材の 1 nm² 当たり固定されたポリマー

鎖の平均本数である固定端密度 (箇所 / nm^2) で評価することができ、該固定端密度は、 0.0001 (箇所 / nm^2) 以上、 0.2 (箇所 / nm^2) 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.0005 (箇所 / nm^2) 以上、さらに好ましくは 0.001 (箇所 / nm^2) 以上であり、 0.16 (箇所 / nm^2) 以下であることがより好ましく、 0.07 (箇所 / nm^2) 以下であることがさらに好ましい。固定端密度がこの範囲にあると、相分離構造が形成されやすくなる。

【0021】

固定端密度が高い場合、基材面積あたりに固定されているポリマー鎖が多くなるため、ポリマー鎖は基材に対して垂直方向に伸びやすくなり、相分離しない状態にしたときのポリマーブラシ層は厚くなる。また逆に、固定端密度が低い場合、基材面積あたりに固定されているポリマー鎖が少なくなり、ポリマー鎖は基材表面方向に広がりやすくなって、ポリマーブラシ層は薄くなる。この現象を利用し、相分離しない状態にしたときのポリマーブラシ層の厚さ L と、ポリマー鎖の数平均分子量 M_n 、ポリマー鎖の密度 d に基づいて固定端密度を計算することができる。具体的には、固定端密度は、以下の式で表される。なお N_A はアボガドロ数を表す。

$$= d L N_A M_n$$

【0022】

前記相分離しない状態にしたときのポリマーブラシ層の厚さ L は、 1 nm 以上であることが好ましく、より好ましくは 2 nm 以上、さらに好ましくは 3 nm 以上であり、 50 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 nm 以下、さらに好ましくは 35 nm 以下、特に好ましくは 30 nm 以下である。

相分離しない状態にしたときのポリマーブラシ層の厚さ L は、エリブソメーターを用いて測定することができる。また、ポリマー鎖の密度 d は、対応するポリマー (ポリマー鎖で端部が基材に固定されていないもの) の密度を意味し、JIS K 7112 (1999) に則した方法で測定できる。

【0023】

ポリマーブラシ (A) に用いるポリマー (P1) は、直線状ポリマーなどの非架橋型ポリマー、特にラジカル重合型ポリマーが例示できる。また前記ポリマーは、炭化水素系ポリマーなどの極性基を有さないポリマーであってもよく、適度に極性基 (カルボン酸基、エステル基、ラクトン環、アミド基など) を有するポリマーであってもよい。こうしたポリマーのうちラジカル重合型ポリマーとしては、例えば、芳香族炭化水素系ポリマー、(メタ) アクリル系ポリマー、ビニルピリジン系ポリマー、ビニルエステル系ポリマー、ビニルピロリドン系ポリマー、オレフィン系ポリマー等のビニル系ポリマー、及びこれらに用いられるモノマーを適宜組み合わせた共重合体等が挙げられる。

【0024】

これらのポリマーは、単独で使用してもよく、他のポリマーを含んでいてもよい。具体的には、前記ポリマーから選ばれるポリマー (P1) とポリマー (P1) とは異なるポリマー (P2) とを含んでいてもよく、ポリマー (P1) からなるポリマー鎖と、ポリマー (P2) からなるポリマー鎖とを含んでいてもよい。また、ポリマー (P1) とポリマー (P2) とは、ポリマーの種類や、分子量等で相違していてもよい。ポリマー (P1) 鎖とポリマー (P2) 鎖の合計の本数に対するポリマー (P1) 鎖の割合 ($P1 / (P1 + P2)$) は、 0.5 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.7 以上、さらに好ましくは 0.8 以上であり、よりいっそう好ましくは 0.9 以上、特に好ましくは 0.96 以上である。

【0025】

前記芳香族炭化水素系ポリマーを構成するモノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-メチルスチレン、スチレンスルホン酸、4-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸 *tert*-ブチル、4-ジメチルアミノスチレン等の単官能スチレン系モノマーが挙げられる。これらモノマーは、単独で用いてもよく、適宜組み合わせてもよい。

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート系ポリマーを構成するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート等の単官能アルキル(メタ)アクリレート系モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の単官能ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系モノマー；メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、3-エチルオキセタニル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-メタノール(メタ)アクリレート、グルコシルオキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能オキシアルキル(メタ)アクリレート系モノマー；*N*-アミノエチル(メタ)アクリレート、*N,N'*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート系モノマー；3-(*N*-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-*N,N'*-ジメチルアンモニオ)プロパンスルホネート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ジメチルアミノ酢酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン等の第四級アンモニウム含有(メタ)アクリレート系モノマー；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のフッ素原子含有単官能(メタ)アクリレート系モノマー；(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*N,N'*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N,N'*-ジエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル-*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N,N'*-ジ(ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、(3-(メタ)アクリロイルアミノプロピル)ジメチル-3-スルホプロピル)アンモニウム塩等の単官能(メタ)アクリルアミド系モノマーなどが挙げられる。これらモノマーは、単独で用いてもよく、適宜組み合わせてもよい。

ビニルピリジン系ポリマーを構成するモノマーとしては、例えば、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムヒドロキッド等の単官能ビニルピリジン系モノマーが挙げられる。これらモノマーは、単独で用いてもよく、適宜組み合わせてもよい。

ビニルエステル系ポリマーを構成するモノマーとしては酢酸ビニルが挙げられ、ビニルピロリドン系ポリマーを構成するモノマーとしては；*N*-ビニル-2-ピロリドンが挙げられる。

オレフィン系ポリマーを構成するモノマーは、例えば、エチレン、ブタジエン等のオレフィン系モノマーであり、これらは単独でも適宜組み合わせてもよい。

【0026】

前記ラジカル重合型ポリマーは、単体重合体及び共重合体のいずれであってもよく、また共重合体の場合はブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよいが、特にブロック共重合体以外のポリマーであっても相分離構造を導入できる点は注目される。好ましいラジカル重合型ポリマーは、単体重合体またはブロック共重合体であり、より好ましくは単体重合体である。単体重合体やブロック共重合体は、ポリマー鎖間の相互作用を一定に保ちやすく、相分離構造の固定が容易となる。また、2種以上のモノマーを組み合わせる場合、そのうちいずれか1種のモノマーの割合が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。

【0027】

また、ポリマー鎖は、環状、分岐鎖状、直鎖状のいずれであってもよいが、直鎖状であることが好ましい。ポリマー鎖が直鎖状であると、得られる相分離構造の周期性(均一性)を高めることができる。

【0028】

ポリマー鎖の数平均分子量は、2,000以上であることが好ましく、より好ましくは

10,000以上であり、さらに好ましくは50,000以上であり、1,000,000以下であることが好ましく、より好ましくは500,000以下で、さらに好ましくは300,000以下である。ポリマー鎖の数平均分子量がこの範囲にあると溶媒との接触が容易であるとともに、相分離構造が形成されやすくなる。また、ポリマー鎖の数平均分子量により得られる相分離構造の大きさを制御することができ、数平均分子量が大きいほど得られる相分離構造は大きく、数平均分子量が小さいほど得られる相分離構造は小さくなる。

また、ポリマー鎖の分子量分布(Mw/Mn)は、1.3以下であることが好ましく、より好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1.08以下である。

【0029】

なお、ポリマー鎖の数平均分子量とは、ポリマー鎖の両端が基材表面に固定されていないポリマーの数平均分子量を意味し、別途同一の方法で合成し、ポリマー鎖の両端が基材表面に固定されていないこと以外は同一のポリマーをサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により測定することができる。

【0030】

本発明のポリマーブラシは、ポリマー層を相分離しない状態にしたときの厚みが1nm以上、50nm以下であり、前記ポリマー鎖の数平均分子量が2000以上、1,000,000以下であることが好ましい。ポリマー層を相分離しない状態にしたときの厚みと、ポリマー鎖の数平均分子量とを両方制御することで、相分離を誘起することができる。この場合、ポリマーブラシ相の厚さLは、より好ましくは2nm以上、さらに好ましくは3nm以上であり、50nm以下であることが好ましく、より好ましくは40nm以下、さらに好ましくは35nm以下、特に好ましくは30nm以下である。また、ポリマー鎖の数平均分子量は、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは50,000以上であり、500,000以下であることがより好ましく、300,000以下であることがさらに好ましい。

【0031】

ポリマーブラシ(A)は、基材表面に重合反応の開始点となる官能基を固定し、この開始点からポリマー鎖を伸ばすようにモノマーを重合することで製造できる。

【0032】

重合反応の開始点となる官能基を固定する方法としては、該官能基を含む化合物(以下、「ブラシ用開始剤」という場合がある。)を基材表面に固定する方法や、基材自体に該官能基を形成する方法が挙げられる。

【0033】

前記ブラシ用開始剤としては、基材に結合することができる結合性基と、重合開始点となる重合開始基とを有する化合物を好ましく用いることができる。前記結合性基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等の反応性シリル基；チオール基；ジスルフィド基；リン酸基；等が挙げられる。

前記重合開始基としては、1-プロモエチル基、1-メチル-1-プロモエチル基、クロロエチル基等のハロゲン化アルキル基；2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ基、N-tert-ブチル-1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキシ基、N-tert-ブチル-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピルニトロキシ基等のニトロキシ基含有官能基；SO₂Cl基；等が挙げられる。

【0034】

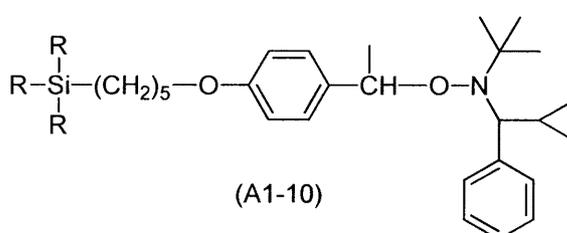
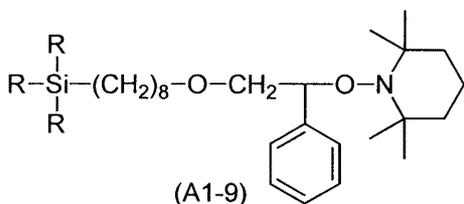
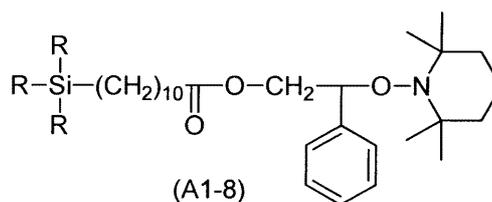
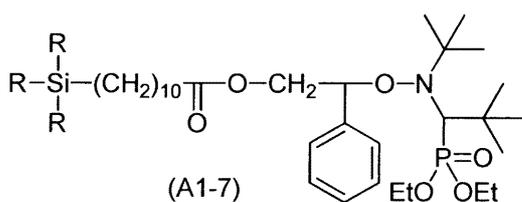
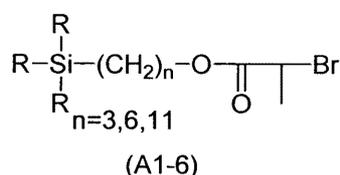
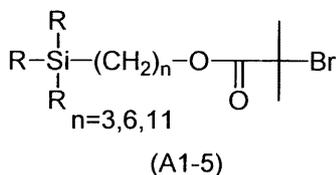
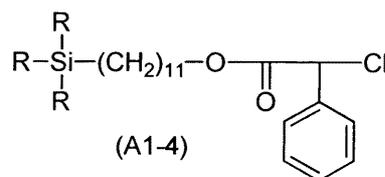
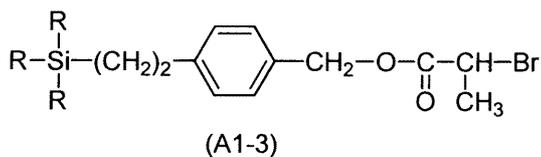
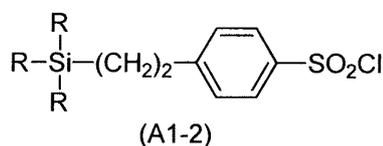
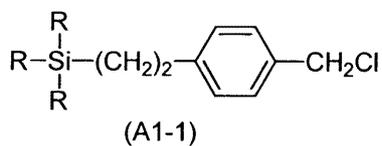
結合性基と重合開始基は、それぞれ、ブラシ用開始剤化合物の末端に位置していることが好ましく、また、結合性基と重合開始基は、フェニレン基、エーテル結合、カルボニル基、フェニルメチレン基等の2価の基を介して結合していることが好ましい。このようなブラシ用開始剤としては、下記式(A1-1)~(A1-10)、(A2-1)~(A2-3)、(A3-1)で表される化合物が挙げられる。このうち、結合性基が反応性シリル基であるブラシ用開始剤としては、下記式(A1-1)~(A1-10)で表される化合物、結合性基がチオール基やジスルフィド基であるブラシ用開始剤としては、下記式(

A 2 - 1) ~ (A 2 - 3) で表される化合物、結合性基がリン酸基であるブラシ用開始剤としては、下記式 (A 3 - 1) で表される化合物が挙げられる。

なお、式 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 10) 中、R はそれぞれ独立に、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、または、メチル基、エチル基等のアルキル基を表し、1つの Si に結合する R のうち 2 つ以上、好ましくは 3 つがアルコキシ基であることが好ましい。

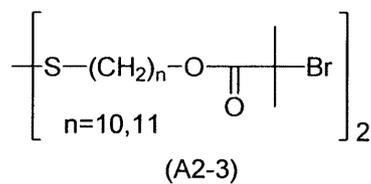
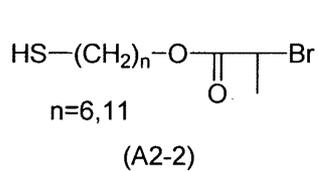
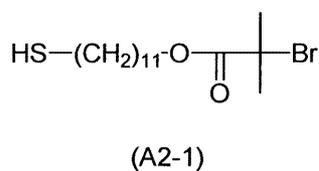
【 0 0 3 5 】

【化 1】



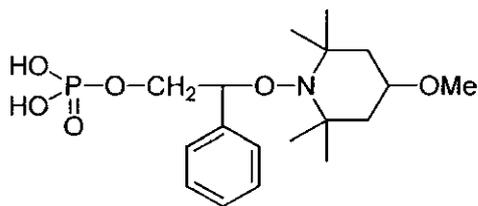
【 0 0 3 6 】

【化 2】



【 0 0 3 7 】

【化3】



(A3-1)

【0038】

ブラシ用開始剤の種類は、基材の材質に合わせて選択することが好ましく、例えば、基材がガラスやシリコン等のシリコン原子含有化合物を含む場合、ブラシ用開始剤の結合性基は反応性シリル基であることが好ましく、基材が金等のチオール基が配位しうる金属を含む場合、ブラシ用開始剤の結合性基はチオール基であることが好ましく、基材が鉄やアルミニウム等のリン酸と塩を形成しうる金属を含む場合、ブラシ用開始剤の結合性基はリン酸基であることが好ましい。

【0039】

このブラシ用開始剤と基材と接触させることにより、ブラシ用開始剤と基材との間に結合（好ましくは共有結合、イオン結合、配位結合等の化学結合）が形成され、基材表面にブラシ用開始剤を固定できる。ここで、ブラシ用開始剤とともに、対応する結合性基と、対応する重合開始基を安定化させた基（安定基）とを有する調整剤（以下、「ブラシ用調整剤」という場合がある。）を用い、このブラシ用調整剤もブラシ用開始剤と同時に基材に接触させ、固定することが好ましい。これにより、固定端密度の調整が容易になり、また、ブラシ用開始剤をより均一に基材表面に固定できる。

【0040】

前記重合開始基を安定化するには、例えば、ハロゲン化アルキル基であればハロゲン原子を水素原子で置換すればよく、ニトロキシ基含有官能基は当該官能基全体を水素原子で置換すればよく、 $\text{SO}_2\text{C}1$ 基は塩素原子をヒドロキシ基で置換すればよい。

【0041】

ブラシ用開始剤とブラシ用調整剤の比率（開始剤/調整剤）は、モル比で0.001以上であることが好ましく、より好ましくは0.005以上、さらに好ましくは0.01以上である。この比率（開始剤/調整剤）が大きいほど、固定端密度を高めることができる。また、前記比率（開始剤/調整剤）は、0.5以下であることが好ましく、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.2以下である。この比率（開始剤/調整剤）が小さいほど、得られるポリマーブラシにおいて、相分離が起こりやすくなる。

【0042】

また、ブラシ用開始剤とブラシ用調整剤の合計の仕込み量は、大過量であればよく、具体的には、基材表面の 1cm^2 あたりに $1 \times 10^3\text{mol}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^4\text{mol}$ 以上であればよい。

【0043】

また、ブラシ用開始剤とブラシ用調整剤は、均一に固定する観点から、溶媒と混合し混合液として基材と接触させることが好ましく、前記混合液中に基材表面を浸漬させて接触させることがより好ましい。

前記混合液に用いる溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール等のアルコール系溶媒；アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；エーテル系溶媒；エステル系溶媒；アミド系溶媒；等を用いることができる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく、組み合わせで使用してもよい。中でも、水と、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、アミド系溶媒等の水溶性有機溶媒の混合溶媒を好ましく用いることができ、前記水溶性有機溶媒としては、アルコール系溶媒が好ましい。この混合溶媒中、水の割合

10

20

30

40

50

は、1～30質量%が好ましく、7～20質量%がより好ましい。

【0044】

ブラシ用開始剤とブラシ用調整剤の合計の仕込み量は、この混合液中、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは0.7質量%以上である。仕込み量が多いほど、固定の効率が向上する。また、この仕込み量は、混合液中、3質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1.5質量%以下である。

【0045】

ブラシ用開始剤と基材とを接触させる温度は特に限定されず、例えば10～40が好ましく、15～30がより好ましい。また、接触時間は、1～10時間が好ましく、2～8時間がより好ましい。

【0046】

ブラシ用開始剤と基材とを接触させる際、さらに触媒を共存させてもよい。前記触媒としては、アンモニア等の塩基性触媒；等が好ましい。触媒は、ブラシ用開始剤とブラシ用調整剤の合計の仕込み量100質量部に対して、1～500質量部であることが好ましく、より好ましくは50～300質量部、さらに好ましくは150～250質量部である。また、混合液中、触媒の濃度は、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～3質量%である。

【0047】

ブラシ用開始剤と基材とが結合しにくい場合、基材に前処理を施しておいてもよい。この前処理としては、ポリドーパミン膜の形成が好ましい。基材表面にポリドーパミン膜を形成する方法としては、特開2010-261001号公報に記載されている方法を採用できる。

【0048】

重合反応の開始点となる官能基を基材自体に形成する方法としては、具体的には、基材をハロゲン化する方法が挙げられる。この場合、基材はハロゲン化可能な材質であることが好ましく、好ましくは樹脂、より好ましくはオレフィン樹脂であることが好ましい。基材をハロゲン化する方法としては、特開2008-133434号公報に記載の方法を好ましく用いることができる。

【0049】

基材表面に重合開始点を形成した後、モノマー及び重合触媒を接触させモノマーを重合することで、基材に片端が固定されたポリマー鎖を形成することができる。モノマーを重合する方法としては、ラジカル重合法が好ましく、リビングラジカル重合法がより好ましい。リビングラジカル重合法を用いることにより、分子量分布が狭いポリマー鎖を形成することができる。また、リビングラジカル重合法としては、原子移動ラジカル重合法 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)、可逆的付加-開裂連鎖移動重合法 (Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization: RAFT)、ニトロキシドを介した重合法 (Nitroxide-mediated Polymerization: NMP) 等が挙げられる。中でも、ATRP法、NMP法が好ましく、反応安定性の観点からATRP法が好ましい。また、前記ATRP法では、重合開始基がハロゲン化アルキル基であることが好ましく、前記NMP法では、重合開始基がニトロキシ基含有官能基であることが好ましい。

【0050】

前記モノマーは、目的とするポリマー鎖の量に対して過剰量加えればよい。モノマーを過剰量加えることで、重合継続時間の長短により得られるポリマー鎖の数平均分子量を調整することができる。

【0051】

前記重合触媒としては、金属を含む触媒を用いる。金属触媒中の金属が重合開始基に作用して、ブラシ用開始剤上に炭素ラジカルを生成させ、重合反応が開始しやすくなる。こ

のような金属触媒としては、例えば、ハロゲン化金属触媒、金属錯体触媒を用いることができる。前記ハロゲン化金属触媒としては、塩化銅（Ⅰ）、塩化銅（Ⅱ）、臭化銅（Ⅰ）、臭化銅（Ⅱ）等のハロゲン化銅触媒；塩化チタン（Ⅱ）、塩化チタン（Ⅲ）、塩化チタン（Ⅳ）、臭化チタン（Ⅳ）等のハロゲン化チタン触媒；塩化鉄（Ⅱ）、塩化鉄（Ⅲ）、臭化鉄（Ⅱ）、臭化鉄（Ⅲ）等のハロゲン化鉄触媒；塩化コバルト（Ⅱ）、臭化コバルト（Ⅱ）等のハロゲン化コバルト触媒；塩化ニッケル（Ⅱ）、臭化ニッケル（Ⅱ）等のハロゲン化ニッケル触媒；塩化モリブデン（Ⅲ）、塩化モリブデン（Ⅴ）等のハロゲン化モリブデン触媒；塩化ルテニウム（Ⅲ）等のハロゲン化ルテニウム触媒；等が挙げられる。また、前記金属錯体触媒としては、ルテニウム錯体触媒；鉄錯体触媒；ニッケル錯体触媒；パラジウム錯体触媒；ロジウム錯体触媒；銅錯体触媒；レニウム錯体触媒；モリブデン錯体触媒；等が挙げられる。中でも、除去が容易である観点から、ハロゲン化金属触媒が好ましく、ハロゲン化銅触媒が好ましい。

【 0 0 5 2 】

触媒の使用量は、モノマー 1 モルに対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルであることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであることがより好ましく、 $3 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ モルであることがさらに好ましい。

【 0 0 5 3 】

また、重合開始剤を形成した基材と、モノマー及び重合触媒を接触させる際、配位子を共存させてもよい。配位子により、重合触媒の活性を制御することができる。配位子としては、電子供与性の配位子が好ましく、例えば、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン、1,4,8,11-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等の多座アミン；トリス[2-ピリジルメチル]アミン、N-ブチル-2-ピリジルメタンイミン、N-ドデシル-N-(2-ピリジルメチレン)アミン、N-オクタデシル-N-(2-ピリジルメチレン)アミン、N-オクチル-2-ピリジルメタンイミン、4,4'-ジノニル-2,2'-ジピリジル、4,4'-ジ-tert-ブチル-2,2'-ジピリジル、4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリジル、N,N,N',N''-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、2,2'-ビピリジル等のピリジン系化合物；ホスフィン系化合物；シクロペンタジエン系化合物；等が挙げられる。中でも、配位子としては、多座アミンが好ましい。

【 0 0 5 4 】

配位子は、触媒 1 モルに対して、1 モル以上であることが好ましく、より好ましくは 1.5 モル以上、さらに好ましくは 1.8 モル以上である。配位子量が多いと、金属触媒中の金属の酸化電位が低下しやすくなるため、触媒と重合開始基との反応性を向上できる。また、配位子は、触媒 1 モルに対して、20 モル以下であることが好ましく、より好ましくは 15 モル以下である。配位子量がこの範囲にあると、得られるポリマー鎖の精製が容易である。

【 0 0 5 5 】

また、ポリマー鎖を重合する際、溶媒を用いてもよい。用いられる溶媒としては、ベンゼン、アニソール、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の脂環式炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、ジメチルナフタレート等のエステル系溶媒；等を用いることができる。これらの溶媒は、単独で用いても、組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。また、溶媒を用いる場合、溶媒は予め脱水しておくことが好ましい。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

溶媒を使用する場合、モノマー、重合触媒、配位子、溶媒との混合溶液中、モノマーの濃度は $0.1 \sim 20 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 12 \text{ mol/L}$ である。

【0057】

重合温度は、通常、 $-50 \sim 150$ であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 120$ 、さらに好ましくは $40 \sim 90$ である。重合温度がこの範囲にあると、重合反応の効率がよく、かつ重合安定性が良好である。

【0058】

目的とするポリマー鎖の数平均分子量に合わせ、重合停止剤を添加して重合反応を停止し、重合継続時間を調整する。重合停止剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキシアニソール等のエーテル類；等が挙げられる。

【0059】

得られたポリマーブラシは、適宜洗浄し、重合触媒等を除去しておくことが好ましい。

【0060】

1-2. 溶媒(B)中での相分離

本発明では、まず初めに前記ポリマーブラシ(A)のポリマー自由端を溶媒(B)(以下、「相分離溶媒(B)」という場合がある)中で相分離する。この溶媒(B)の選択にあたっては、片端が基材に固定されていない点を除いて前記ポリマーブラシ(A)を構成するポリマーと同じポリマーを溶媒と混合した液(以下、「モデル混合液」という場合がある。)の相分離挙動が参考になる。ポリマーブラシ相-液相(溶媒相)間の相分離現象は、モデル混合液の相分離現象と高い相関を示すためである。そこで当該溶媒(B)としては、そのモデル混合液が、ポリマー濃度と、外部環境(例えば温度、圧力、イオン濃度、電場、磁場等、好ましくは温度、圧力又はイオン濃度等)を変えることによって一相状態と二相状態の両方を示す溶媒(B)が使用できる。ポリマー濃度と外部環境を変える場合、ポリマー濃度を固定して、外部環境を変化させてもよいし、外部環境を固定して、ポリマー濃度を変化させてもよい。以下、ポリマー濃度と温度を変えることによって相分離挙動を制御する場合について述べる。この場合、圧力は特に断りのない限り大気圧(1013 hPa)とし、イオン濃度は 0 mol/L とする。

【0061】

適切な相分離溶媒(B)は、ポリマーに応じて変わるため一義的に定めることはできないが、例えば、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、フェノール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、窒素化合物系溶媒、硫黄化合物系溶媒等の中から選択できる。溶媒(B)は、単独で使用してもよく、組み合わせで使用してもよい。

【0062】

前記炭化水素系溶媒としては、プロパン、ブタン、ペンタン、2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、オクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン等の飽和脂肪族炭化水素系溶媒；1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の不飽和脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、プチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビフェニル、スチレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ビスシクロヘキシル、デカヒドロナフタレン等の飽和脂環式炭化水素系溶媒；シクロヘキセン、-ピネン、ジペン

テン等の不飽和脂環式炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

また、前記ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、1, 1 - ジクロロエタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 1 - トリクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロエタン、1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1 - ジクロロエチレン、1, 2 - ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、塩化プロピル、塩化イソプロピル、1, 2 - ジクロロプロパン、1, 2, 3 - トリクロロプロパン、塩化アリル、塩化ブチル、塩化 *sec* - ブチル、塩化イソブチル、塩化 *tert* - ブチル、1 - クロロペンタン等の塩素化脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、*o* - ジクロロベンゼン、*m* - ジクロロベンゼン、*p* - ジクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、*o* - クロロトルエン、*p* - クロロトルエン、1 - クロロナフタレン、塩素化ナフタレン等の塩素化芳香族炭化水素系溶媒；臭化メチル、プロモホルム、臭化エチル、1, 2 - ジプロモエタン、1, 1, 2, 2 - テトラプロモエタン、臭化プロピル、臭化イソプロピル等の臭素化脂肪族炭化水素系溶媒；プロモベンゼン、*o* - ジプロモベンゼン、1 - プロモナフタレン等の臭素化芳香族炭化水素系溶媒；フルオロベンゼン、ベンゾトリフルオリド、ヘキサフルオロベンゼン等のフッ素化炭化水素系溶媒；1 - プロモ - 2 - クロロエタン；1, 1, 2 - トリクロロ - 1, 2, 2 - トリフルオロエタン；1, 1, 2, 2 - テトラクロロ - 1, 2 - ジフルオロメタン；等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

前記アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブチルアルコール、*tert* - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、イソペンチルアルコール、*tert* - ペンチルアルコール、3 - メチル - 2 - ブタノール、ネオペンチルアルコール、1 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、1 - ノナノール、3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、1 - デカノール、1 - ウンデカノール、1 - ドデカノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1 - メチルシクロヘキサノール、2 - メチルシクロヘキサノール、3 - メチルシクロヘキサノール、4 - メチルシクロヘキサノール、*tert* - テルピネオール、アビエチノール等のモノオール系溶媒；1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - プテン - 1, 4 - ジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール等のジオール系溶媒；グリセリン、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール等のトリオール系溶媒；2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - (メトキシメトキシ)エタノール、2 - イソプロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - (イソペンチルオキシ)エタノール、2 - (ヘキシルオキシ)エタノール、2 - フェノキシエタノール、2 - (ベンジルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ジアセトンアルコール等のエーテルアルコール系溶媒；フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のエステルアルコール系溶媒；2 - クロ

ロエタノール、1 - クロロ - 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール等のハロゲン化アルコール系溶媒；3 - ヒドロキシプロピオニトリル；アセトンシアノヒドリン；2 - アミノエタノール、2 - (ジメチルアミノ)エタノール、2 - (ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアミノアルコール系溶媒；2, 2' - チオジエタノール；等が挙げられる。

【0065】

前記フェノール系溶媒としては、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール；等が挙げられる。

【0066】

前記エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等の脂肪族炭化水素エーテル系溶媒；アニソール、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ペラトロール、o - ニトロアニソール等の芳香族炭化水素エーテル系溶媒；プロピレンオキシド、1, 2 - エポキシブタン、ジオキササン、トリオキササン、フラン、2 - メチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、シネオール等の環状エーテル系溶媒；1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、1, 2 - ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、グリセリンエーテル、クラウンエーテル等のポリエーテル系溶媒；メチラール、アセタール等のアセタール系溶媒；フルフラール；ビス(2 - クロロエチル)エーテル；エピクロロヒドリン；モルホリン、N - エチルモルリン、N - フェニルモルホリン等のモルホリン系溶媒；等が挙げられる。

【0067】

前記ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ヘキサフルオロアセトン水和物、ジクロロテトラフルオロアセトン水和物；等が挙げられる。

【0068】

前記エステル系溶媒としては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル等のギ酸エステル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec - ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3 - メトキシブチルアセテート、酢酸sec - ヘキシル、2 - エチルブチルアセテート、2 - エチルヘキシルアセテート、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、2 - メトキシエチルアセテート、2 - エトキシエチルアセテート、2 - ブトキシエチルアセテート、2 - フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチル、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の酢酸エステル系溶媒；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソペンチル等のプロピオン酸エステル系溶媒；酪酸エステル；イソ酪酸エステル；イソ吉草酸エステル；ステアリン酸エステル；安息香酸エステル；ケイ皮酸エチル；アビエチン酸エステル；アジピン酸ビス(2 - エチルヘキシル)；γ - ブチロラクトン；シュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸エステル；酒石酸ジブチル；クエン酸トリブチル；セバシン酸エステル；フタル酸エステル；エチレングリコールモノアセテート；二酢酸エチレン；エチレングリコールエステル；ジエチレングリコールモノアセテート；モノアセチン、ジアセチン等のアセチン系溶媒；モノブチリン；炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の炭酸エステル；ホウ酸エステル；リン酸エステル；乳酸エステル；サリチル酸メチル；

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0069】

前記窒素化合物系溶媒としては、ニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、
トルニトリル等のニトリル系溶媒；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン等のアミン系溶媒；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*,*N*-ジメチルアニリン、*N*,*N*-ジエチルアニリン、トルイジン、クロロアニリン等のアニリン系溶媒；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ピロール、ピペリジン等の環状アミン系溶媒；ピリジン、ピコリン、ルチジン、キノリン、イソキノリン等のピリジン系溶媒；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン系溶媒；ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、*N*,*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒；*N*,*N*,*N*' ,*N*' -テトラメチル尿素；2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等のピロリドン系溶媒； ϵ -カプロラクタム；カルバミド酸エステル；等が挙げられる。

【0070】

前記硫黄化合物系溶媒としては、二硫化炭素、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン；等が挙げられる。

【0071】

また、相分離溶媒(B)の沸点は、30 以上、150 以下であることが好ましく、より好ましくは40 以上、さらに好ましくは50 以上であり、120 以下であることがより好ましく、さらに好ましくは100 以下である。相分離溶媒(B)の沸点が高いとポリマーブラシを均一に分散した状態にしやすくなり、相分離溶媒(B)の沸点が低いと、相分離溶媒(B)の除去が容易となる。

【0072】

相分離溶媒(B)の25 における表面張力は80 mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは40 mN/m以下、さらに好ましくは30 mN/m以下である。相分離溶媒(B)の表面張力を小さくすることにより、相分離溶媒(B)の除去時に毛管力が働きにくくなり、微細な相分離構造を維持したまま乾燥できる。相分離溶媒(B)の表面張力の下限は特に限定されないが、例えば0.1 mN/mであることが好ましい。

【0073】

前記相分離溶媒(B)としては、そのモデル混合液が、例えば、大気圧(1013 hPa)下、1 以上、100 以下、好ましくは3 以上、90 以下の範囲にバイノーダル開始温度 T_{BD} を有するものが好ましい。このような相分離溶媒(B)を用いれば、ポリマーブラシ(A)表面と相分離溶媒(B)とを接触させた際に均一な一相状態を形成しやすくなるため、得られる相分離構造の均一性を向上できる。

【0074】

臨界温度は、大気圧(1013 hPa)下におけるモデル混合液の二成分系の温度相図(横軸：ポリマーの体積分率、縦軸：温度)において、一相領域と二相領域の境界となる線(バイノーダル線)の頂点での温度を表す。モデル混合液の温度相図は、バイノーダル線が上に凸になる上部臨界(Upper Critical Solution Temperature: UCST)であってもよく、バイノーダル線が下に凸になる下部臨界(Lower Critical Solution Temperature: LCS

T) のいずれでもよいが、溶媒除去が容易な観点からは、下部臨界型の方が好ましく、相分離構造を安定に維持できる観点からは、上部臨界型の方が好ましい。相分離の有無は、実験的にはポリマーと相分離溶媒の混合液が白濁しているか否かで確認することができ、白濁している場合は相分離状態(二相領域)にあり、白濁していない場合は相溶状態(一相領域)にあると判断する。ポリマーの体積分率及び温度を変化させ、相分離の有無を確認することで、モデル溶液の温度相図を作成することができる。またモデル混合液のポリマーとしては、ポリマーブラシ(A)に固定されているポリマーと同一のものを使用するものが好ましいが、分子量分布を含めて完全に同一にすることは困難である。従って、モデル溶液におけるポリマーは、ポリマーブラシ(A)のポリマー鎖と、分子量の差が - 10% ~ 10%、分子量分布の差が - 10% ~ 10% であり、全ての末端が自由端であれば、当該モデル溶液の相分離挙動に基づいてポリマーブラシ(A)の相分離挙動を適切に予測できる。

【0075】

このようなポリマーと相分離溶媒(B)の組合せとしては、例えば、ポリマーが芳香族炭化水素系ポリマーであり、相分離溶媒(B)が炭化水素系溶媒である組合せ；ポリマーが(メタ)アクリレート系ポリマー(好ましくは、第四級アンモニウム含有(メタ)アクリレート系ポリマー)であり、相分離溶媒(B)が水系溶媒である組合せ等が挙げられる。

【0076】

ポリマーブラシ(A)と前記溶媒(B)とは、モデル溶液の温度相図において、下記式(1)で定められるポリマー濃度の溶液が相分離状態となる温度 T_c (以下、「相分離温度」、「接触開始温度」、「接触温度」等という場合がある。)で接触させる。

$$\text{ポリマー濃度(体積\%)} = \frac{(\text{箇所}/\text{nm}^2) \times \text{ポリマー鎖の数平均分子量}(\text{g}/\text{mol}) \times 10^{21}}{(\text{フリーのポリマー鎖の根二乗平均末端間距離}(\text{nm}) \times \text{アボガドロ数} N_A (\text{mol}^{-1}) \times \text{ポリマー鎖の密度}(\text{g}/\text{cm}^3))} \quad (1)$$

(式中 には、ポリマーブラシの固定端密度 (箇所/ nm^2)と同じ数値が代入される。以下、この濃度を「モデル濃度」という場合がある。)

なお、根二乗平均末端間距離 $\langle R_e^2 \rangle$ は、下記式(2)で表される。

$$\langle R_e^2 \rangle = n l^2 \quad (2)$$

式中、 n は重合度を表し、 l はセグメント長(モノマー単位の長さ)を表す。

上記相分離温度 T_c で接触させることで、ポリマーブラシ(A)の自由端側と溶媒(B)とが、モデル溶液と類似の相分離状態となって、ポリマーブラシ(A)を相分離させることができる。この接触温度 T_c は、モデル溶液のモデル濃度におけるバイノーダル線との交点温度(以下、バイノーダル開始温度という) T_{b1} よりも、二相領域側に、例えば、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは12以上離れていることが好ましい。接触温度 T_c がバイノーダル開始温度 T_{b1} から離れるほど、確実に相分離させることができる。また前記接触温度 T_c は、モデル溶液のモデル濃度におけるスピノーダル線との交点温度(以下、スピノーダル開始温度という) T_{s1} とバイノーダル開始温度 T_{b1} の間であってもよい。具体的には、相分離温度 T_c が、スピノーダル開始温度 T_{s1} より一相領域側に、例えば、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは12以上離れていてもよい。また、接触温度 T_c とバイノーダル開始温度 T_{b1} との差が、例えば、50以下、好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下程度であってもよい。相分離温度 T_c 温度がバイノーダル開始温度 T_{b1} とスピノーダル開始温度 T_{s1} の間にあると、少数相(ポリマー相、あるいは液相)が独立している相分離構造(海島型、シリンダ型等)を達成できる。

また、接触温度 T_c は、ポリマー及び温度の組合せに応じて適宜設定でき、例えば、-100以上であることが好ましく、より好ましくは-20以上、さらに好ましくは0以上であり、200以下であることが好ましく、より好ましくは120以下、さらに好ましくは80以下、特に好ましくは50以下である。

なお、少数相は、ポリマー相、液相のいずれでもよく、体積分率が0%以上、50%未

満となる相を意味し、多数相は、ポリマー相、液相のうち、少数相でない方の相であり、体積分率が50%以上、100%以下となる相を意味する。また、ポリマー相、液相のそれぞれの組成は、温度 $T = T_c$ の直線とバイノーダル線との交点における組成となる。

【0077】

さらに前記接触開始温度（相分離温度 T_c ）は、スピノーダル開始温度 T_s から二相領域側に、例えば、5以上、好ましくは10以上、さらに好ましくは12以上離れていることが好ましい。接触温度 T_c がスピノーダル開始温度 T_s よりも二相領域側になると、少数相と多数相のそれぞれが、少なくとも部分的に連続している相分離構造（共連結型、ラメラ型等）を達成できる。このとき、接触温度 T_c とバイノーダル開始温度 T_b との差は、例えば、80以下、好ましくは70以下、さらに好ましくは60以下程度であつてもよい。接触温度 T_c とスピノーダル開始温度 T_s との差は、例えば、50以下、好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下程度であつてもよい。

【0078】

ポリマーブラシ（A）と相分離溶媒（B）とを接触させる手段は特に限定されず、例えば、ポリマーブラシ（A）の表面に相分離溶媒（B）を流延してもよく、相分離溶媒（B）中にポリマーブラシ（A）を浸漬してもよい。

前記相分離温度でのポリマーブラシ（A）と相分離溶媒（B）との接触時間は、例えば、1分以上、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上である。接触時間の上限は特に限定されないが、例えば120分である。

【0079】

この相分離温度での接触で生じる相分離構造としては、上述のように、海島構造、シリンドラ構造（ヘキサゴナル構造、テトラゴナル構造）等の少数相（島部、シリンドラ部等）が独立している相分離構造；共連結型構造、ラメラ構造等の、少数相と多数相のそれぞれが、少なくとも部分的に連続している相分離構造；が挙げられる。前記海島構造では、多数相が海部を形成し、少数相が島部を形成してランダムに配置されており、前記シリンドラ構造（ヘキサゴナル構造、テトラゴナル構造）では、多数相が海部を形成し、少数相がヘキサゴナル或いはテトラゴナルに配列した島相を形成している。また、前記共連結型構造では、多数相、少数相のいずれもが連続した相を形成しており、ラメラ構造では、多数相、少数相がいずれも層状（帯状）の相を形成して交互に積層されている。これらの相分離構造において、ポリマーブラシ相、液相のいずれが少数相であつてもよい。

なお、これらの相分離構造は、基材の正面（すなわち垂直方向）から観察した場合の二次元構造を表す。他方、基材の側面から観察した場合には、基材表面でポリマー鎖が均一に固定され、ポリマー鎖の自由端に向かってポリマーブラシ相と液相とが分離していくような構造を形成しているものと考えられる。この相分離構造は、原子間力顕微鏡（AFM）により、ポリマーブラシ相を凸部、液相を凹部として観察することができる。

【0080】

ポリマーブラシ（A）と相分離溶媒（B）を相分離温度で接触させる前に、予め、ポリマーブラシ（A）と相分離溶媒（B）とを相分離しない温度 T_1 、すなわちバイノーダル開始温度 T_b よりも一相領域側の温度 T_1 で接触させておくことが好ましく、ポリマー鎖を相分離溶媒（B）中に完全に分散させておくことが好ましい。完全に分散させる操作としては、例えば、ポリマーブラシ（A）を相分離溶媒（B）に接触させ、例えば30以上、好ましくは40以上に加熱する操作が挙げられる。ポリマーブラシ（A）を相分離溶媒（B）と接触させつつ、相分離しない温度 T_1 から相分離温度 T_c へと温度を変化させることで、相分離の程度を基材の面方向で一様にするすることができる。

なおモデル溶液がUCST型相分離を示す場合、非相分離温度 T_c はバイノーダル開始温度 T_b 及びスピノーダル開始温度 T_s よりも高く、冷却することで相分離温度 T_c にすることができる。冷却方向で相分離温度 T_c にする場合には、次工程の溶媒蒸発工程で温度が高い側にオーバーシュートする心配がないため、ポリマーのガラス転移温度以下に温度を維持するのが容易になる。一方、モデル溶液がLCST型相分離を示す場合、非相分離温度 T_c はバイノーダル開始温度 T_b 及びスピノーダル開始温度 T_s よりも高く、昇温する

ことで相分離温度 T_1 にすることができる。昇温方向で相分離温度 T_1 にする場合には、昇温の為の熱を溶媒の蒸発潜熱に利用でき、蒸発効率が高まる。

【0081】

また、得られた相分離構造は、温度を変化させることで、可逆的にその構造を変化させることができる。具体的には、非相分離温度 T_1 から相分離温度 T_1 に変化させた後、非相分離温度 T_1 に戻すと相分離構造が消失し、再度相分離温度 T_1 に変化させると、相分離構造が現れる。

【0082】

ポリマー濃度と圧力とを変化させることによっても、上記の場合と同様に相分離を誘起できる。この場合、ポリマーブラシ(A)と前記相分離溶媒(B)とを接触させながら、圧力を変化させればよい。また、相分離挙動を予測する観点からは、温度及びイオン濃度を一定にすることが好ましい。圧力を高くすることで、ポリマー鎖や相分離溶媒(B)の動きが制限されるようになり、温度を下げることと同様の効果を得ることができる。従って、例えば、UCST型相分離を示す系では、圧力を高くすることによって一相領域から二相領域に変化(相分離を誘起)させることができLCSP(Lower Critical Solution Pressure: LSCP)型相分離を示すようになり、UCST型相分離を示す系では、圧力を低くすることによって一相領域から二相領域に変化させることができ、UCSP(Upper Critical Solution Pressure: UCSP)型相分離を示すようになる。

【0083】

具体的には、温度及びイオン濃度を一定にし、ポリマーの体積分率及び圧力を変化させ、相分離の有無を確認することで、モデル混合液の二成分系の圧力相図(横軸:ポリマーの体積分率、縦軸:圧力)を作成し、上記式(1)で定められるポリマー濃度の溶液が相分離状態となる圧力 P_1 (以下、「相分離圧力」等という場合がある。)で接触させる。

相分離圧力 P_1 で接触させることで、ポリマーブラシ(A)の自由端側と溶媒(B)とが、モデル溶液と類似の相分離状態となって、ポリマーブラシ(A)を相分離させることができる。相分離圧力 P_1 は、相分離温度 T_1 に準じ、モデル溶液のモデル濃度におけるバイノーダル線の交点圧力(以下、バイノーダル開始圧力という) P_{B1} よりも二相領域側の範囲から選択することができる。例えば、1 kPa以上、1 GPa以下であることが好ましい。

また、得られた相分離構造は、圧力を変化させることでも、可逆的にその構造を変化させることができる。具体的には、非相分離圧力 P_1 から相分離圧力 P_1 に変化させた後、非相分離圧力 P_1 に戻すと相分離構造が消失し、再度相分離圧力 P_1 に変化させると、相分離構造が現れる。非相分離圧力 P_1 は、該当するポリマー体積分率において、圧力相図中の一相領域にある圧力から選択される。

圧力は、各種の公知手段で制御でき、加圧する場合は、コンプレッサー等の加圧装置を用いてもよく、船舶航行時の海水のせん断流動等の物理的なせん断流動によっても達成することができる。また、減圧する場合は、バキュームポンプ等の減圧装置を用いることができる。

【0084】

また、相分離構造が形成された後、ポリマーブラシ(A)と相分離溶媒(B)を接触させたまま、圧力を変化させることで、相分離構造を可逆的に変化させることができる。

【0085】

さらに、ポリマー濃度とイオン濃度とを変化させることでも、上記の場合と同様に相分離を誘起できる。この場合、ポリマーブラシ(A)と前記相分離溶媒(B)とを接触させながら、イオン濃度を変化させればよい。また、相分離挙動を予測する観点からは、温度及び圧力を一定にすることが好ましい。イオン濃度を変化させることで、電荷が中和され、或いは電荷の偏りが強調されて、相溶性が低下する結果、ポリマーブラシ(A)と相分離溶媒(B)の間に相分離が誘起されうる。イオン濃度により、相分離を誘起する場合、ポリマーブラシ(A)のポリマーは、高分子電解質であることが好ましく、これを構成す

るモノマーとしては、上記モノマーのうち、第四級アンモニウム含有（メタ）アクリレート系モノマー等が挙げられる。

【0086】

イオン濃度を変化させる場合にも、温度又は圧力を変化させる場合と同様、温度及び圧力を一定とし、ポリマーの体積分率及びイオン濃度を変化させ、相分離の有無を確認することで、モデル混合液の二成分系のイオン濃度相図（横軸：ポリマーの体積分率、縦軸：イオン濃度）を作成し、上記式（1）で定められるポリマー濃度の溶液が相分離状態となるイオン濃度 C_1 （以下、「相分離イオン濃度」等という場合がある。）で接触させる。

相分離イオン濃度 C_1 で接触させることで、ポリマーブラシ（A）の自由端側と溶媒（B）とが、モデル溶液と類似の相分離状態となって、ポリマーブラシ（A）を相分離させることができる。相分離イオン濃度 C_1 は、相分離温度 T_1 に準じ、モデル溶液のモデル濃度におけるバイノーダル線との交点温度（以下、バイノーダル開始温度という） C_2 よりも二相領域側の範囲から選択することができ、例えば、相分離溶媒（B）中で1 mmol/L以上、100 mol/L以下であることが好ましい。

また、得られた相分離構造は、イオン濃度を変化させることでも、可逆的にその構造を変化させることができる。具体的には、非相分離イオン濃度 C_0 から相分離イオン濃度 C_1 に変化させた後、非相分離イオン濃度 C_0 に戻すと相分離構造が消失し、再度相分離濃度 C_1 に変化させると、相分離構造が現れる。非相分離イオン濃度 C_0 は、該当するポリマー体積分率において、イオン濃度相図中の一相領域にあるイオン濃度から選択される。

【0087】

イオンの種類としては、カチオン、アニオンのいずれでもよい。カチオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等のアルカリ金属イオン； Ag^+ 等の遷移金属イオン；アンモニウムイオン；等が挙げられる。また、アニオンとしては、 CH_3COO^- ； SCN^- ； OH^- ； NO_3^- ； F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲン化物イオン；等が挙げられる。

また、イオン濃度は、電解質（塩）を共存させることにより制御することができる。このような電解質（塩）としては、上記のカチオン又はアニオンと、それぞれのカウンターアニオン又はカウンターカチオンとを組み合わせた塩から選ばれ、相分離溶媒（B）に溶解しうるものであればよい。

共存させる電解質（塩）の濃度は、相分離溶媒（B）中で1 mmol/L以上、100 mmol/L以下であることが好ましい。電解質（塩）の濃度は、単に電解質（塩）の添加等によっても制御できる。特に船舶航行時には、海水から淡水への変化等、種々の水質変化によって電解質（塩）の濃度も変化するため、環境変化に対応した相分離機能制御も可能である。

【0088】

1-3. 気相中での相分離

溶媒中で相分離を誘起した後、この相分離構造を維持しつつ液相を気相に置き換えることで、気相中での相分離状態を達成できる。相分離構造の維持と液相の置き換えを両立させるには、ポリマー鎖のガラス転移温度以下で液相の置き換えを行えばよい。また液相の置き換えには、該ガラス転移温度以下を保ちつつ、相分離溶媒を除去する方法が挙げられ、例えば、相分離溶媒を蒸発させる方法；凍結乾燥法、臨界乾燥法、超臨界乾燥法等の乾燥法；等が含まれる。相分離状態（相分離構造）を維持する観点からは、相分離を誘起した温度を維持したまま溶媒を除去することが好ましく、相分離溶媒を蒸発させる方法が好ましい。

【0089】

また、相分離型ポリマーブラシの相分離構造は、例えば、ポリマー鎖のガラス転移温度 T_g 付近まで加熱することでその高低差を小さくすることができ、ポリマーブラシの表面特性（接触角、滑落角等）を変化させることができる。前記加熱温度 T_1 は、ガラス転移温度との差（ $T_g - T_1$ ）が例えば20℃以下、より好ましくは10℃以下、さらに好ましくは5℃以下となる温度以上であることが好ましい。さらに、相分離型ポリマーブラシをポリマー鎖のガラス転移温度 T_g 以上に加熱すると、相分離構造を消失させることができ

る。この相分離状態が解除されたポリマーブラシ（A）を相分離溶媒（B）と接触させ、相分離温度に置くことで、同様の、あるいは異なる相分離構造を形成することができる。

【0090】

2. 相分離型ポリマーブラシ

本発明の相分離型ポリマーブラシは以上の様にして製造可能であって、基材と、基材上に固定されたポリマー鎖で形成されるポリマー層とを有しており、このポリマー層には（特にその表面には）、ポリマー密部とポリマー粗部（気相部）とが形成されている点に特徴がある。ポリマー層の基板側では、ポリマーブラシが基板に固定されているため密度差は生じにくい、ポリマー層の表面に近いほど、ポリマー鎖が自由に動けるようになり、ポリマー密部とポリマー粗部の密度差が強調される。従って、少なくともポリマー層の表面においてポリマー密部とポリマー粗部（気相部）とが形成されていれば、ポリマー層中でポリマー密部とポリマー粗部（気相部）とが形成されているといえる。ポリマー密部とポリマー粗部とは、平面方向に一定の周期をもって、周期的に繰り返し現れており、周期性が高い（より周期的である）ことが好ましい。なお、相分離構造の周期は、ポリマー密部とポリマー粗部が交互に現れる繰り返し構造の一単位（1つのポリマー密部と隣り合った1つのポリマー粗部）であり、周期性は、該ポリマー密部とポリマー粗部の幅或いは短径を合計した長さ（周期長）の均一性で評価できる。

【0091】

前記ポリマー密部は、ポリマー層の厚さが周囲の箇所よりも厚くなっている部分（凸部）として識別でき、また、前記ポリマー粗部とは、ポリマー層の厚さが周囲の箇所よりも薄くなっている部分（凹部）として識別でき、気相部に該当する。より詳細には、ポリマー密部は、ポリマーブラシと相分離溶媒とが形成する相分離構造のポリマーブラシ相に由来する部分であり、溶媒を除去によりその形状が固定され、ポリマー層表面で凸部として存在することとなる。また、ポリマー粗部は液相に由来しており、液相の溶媒部分が気相に置き換えられた結果、ポリマー層表面で凹部として存在することとなる。

【0092】

前記ポリマー密部とポリマー粗部とは、ポリマーブラシ相と液相とが形成した相分離構造が概略転写された相分離構造を形成しており、基材正面（すなわち垂直方向）から観察した場合には、上記少数相が独立している相分離構造や、上記少数相と多数相のそれぞれが少なくとも部分的に連続している相分離構造が観察される。これらの相分離構造において、ポリマー密部とポリマー粗部のいずれが少数相（島部、シリンダ部等）であってもよい。また、ポリマー密部の割合が多くなるほど、滑落角が大きくなる傾向があり、具体的には、少数相と多数相のそれぞれが少なくとも部分的に連続している相分離構造や、ポリマー密部を多数相とし少数相が独立している相分離構造において、滑落角が大きくなる傾向がある。

なお、相分離構造を基材表面方向から観察した場合には、基材表面をポリマー鎖が覆い、ポリマー相表面に向かってポリマー鎖が分離し、凹凸を形成するような構造を形成しているものと考えられる。このため、親疎水性の程度を強調（大きく）しつつ、滑落角をも大きくすることが可能になると考えられる。

この相分離構造は、原子間力顕微鏡（AFM）で表面の高低差を測定することにより観察できる。

【0093】

ポリマー密部とポリマー粗部との最大高低差は、例えば、1nm以上であることが好ましく、より好ましくは3nm以上、さらに好ましくは5nm以上である。最大高低差が大きいほど、相分離型ポリマーブラシ表面の粗さが増し、表面特性（接触角、滑落角等）を変化させることができる。ポリマー密部とポリマー粗部との最大高低差の上限は特に限定されないが、例えば、50nm以下であることが好ましい。

【0094】

ポリマー密部とポリマー粗部とが形成する相分離構造の大きさは、例えば、少数相の大きさによって評価でき、具体的には少数相が連続相である場合はその平均幅で、また少数

相が独立相である場合はその平均短径で評価することができる。前記平均値には、AFM像を二値（白黒）化し、細線化処理した後の最頻値を採用する。これら平均幅あるいは平均短径は、例えば、0.1 nm以上であることが好ましく、より好ましくは1 nm以上、さらに好ましくは5 nm以上である。平均幅あるいは平均短径が大きいほど、せん断応力下や圧縮応力下でも相分離構造を維持しやすくなる。また、前記平均幅あるいは平均短径は、100 nm以下であることが好ましく、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは70 nm以下である。平均幅あるいは平均短径が小さいと、毛管力が働きやすくなり、液滴を保持しやすくなる結果、滑落角を向上できる。前記平均幅あるいは平均短径は、AFM像において、少数相を形成する凸部や凹部の、幅あるいは短径を測定しこれを平均することで求めることができる。

10

【0095】

本発明の相分離型ポリマーブラシは、水の接触角が90°超であることが好ましく、より好ましくは90.5°以上である。また、接触角は、100°以下であることが好ましい。また、本発明の相分離型ポリマーブラシは、水の滑落角が30°以上であることが好ましく、より好ましくは35°以上である。滑落角の上限は、90°である。本発明では、ポリマーブラシが気相中で相分離構造を形成しているため、親疎水性の程度を強調（大きく）しながら、滑落角をも大きくすることができる。

【0096】

本発明の相分離型ポリマーブラシは、相分離構造形成によって親疎水性の程度が強調（大きく）されており、同時に水の滑落角も大きいものであり、例えば、農業用フィルム、ラップフィルム、シュリンクフィルム、プロテクトフィルム等のフィルム；イオン交換膜；分離膜；マイクロカプセル；ドラッグデリバリーシステムの徐放担体；床材、床タイル、床シート、遮音シート、断熱パネル、放熱パネル、防振材、化粧シート、ガasket・シーリング材等の建材；自動車内外装材；電気絶縁材料；液晶ディスプレイ材料；医療・衛生用材料；等の用途、特に、これらの用途に用いられる部材の表面（外部環境と接する面）の少なくとも一部にポリマーブラシが形成された表面改質部材に好適に用いられる。

20

【0097】

本願は、2014年5月8日に出願された日本国特許出願第2014-097007号に基づく優先権の利益を主張するものである。2014年5月8日に出願された日本国特許出願第2014-097007号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

30

【実施例】

【0098】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下においては、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

【0099】

(エリプソメトリ)

本発明の実施例1～5、比較例1で得られたポリマーブラシのポリマー層の厚さを、エリプソメータ（ファイブラボ株式会社製、「MASS-103」）を用い、入射光の波長620 nm、入射角70°として測定した。

40

これらのパラメータを用い、回転位相子法により相分離前のポリマーブラシの膜厚を算出した。

【0100】

(AFM観察)

実施例1～5、比較例1で得られた相分離型ポリマーブラシの相分離構造を、気相中、液相（シクロヘキサン、水）中のそれぞれで、原子間力顕微鏡（オックスフォードインストゥルメンツ社製、「サイファー」）を用い、常圧（1013 hPa）・10, 20, 30 に制御した環境制御セル中、でタッピングモードにより観察した。プローブはオリ

50

ンパス社製「BL-AC40TS-C2」を使用した。

【0101】

(分子量測定)

分子量(数平均分子量、重量平均分子量)および分子量分布は別途合成した非固定の同一分子量のポリスチレンをテトラヒドロフランに溶解後、株式会社島津製作所製のHPLCシステムを用いてサイズ排除クロマトグラフィ測定することで決定した。

【0102】

(接触角測定)

接触角計(KRUS社製「DSA10 Mk2」)により接触角の測定を行った。測定した水滴またはメタノール/水混合液(メタノール:水=90:10(体積基準))の液量は2 μ Lであった。

【0103】

(滑落角測定)

接触角測定と同一の装置を用いて滑落角測定を行った。実施例1~3、比較例1のポリマーブラシを水平に固定し、蒸留水を10 μ L滴下して水滴を形成した。次いで、水滴を形成したポリマーブラシを1度/秒で傾斜させていき、水滴が転がり始めたときの塗装板の角度を測定した。

【0104】

実施例1

(ポリマーブラシの調製)

ブラシ用開始剤としての(2-プロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリエトキシシラン(BHE)を0.1部と、ブラシ用調整剤としての2-メチルプロピオニルヘキシルトリエトキシシラン(HHE)を0.9部混合し、次いで、エタノール89部と20%アンモニア水10部とを加えて混合した。この混合溶液にシリコンウェハを浸漬し、室温(25 $^{\circ}$)で4時間静置して、ブラシ用開始剤(BHE)とブラシ用調整剤(HHE)をシリコンウェハ表面に固定した。その後、このシリコンウェハを混合溶液から取り出し、エタノール中で超音波洗浄した後、60 $^{\circ}$ で真空乾燥して、シリコンウェハにブラシ用開始剤(BHE)とブラシ用調整剤(HHE)とを固定した。

【0105】

重合管(1)中に、ブラシ用開始剤(BHE)とブラシ用調整剤(HHE)とを固定したシリコンウェハとスチレンモノマー6.0mL(52mmol)とを投入した。別途、他の重合管(2)中で、重合触媒としてのCuBr 4.5mg(0.031mmol)と、配位子としてのトリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン(Me₆TREN)の0.2Mアニソール溶液0.31mL(0.062mmol)、非固定の重合開始剤エチルプロモイソブチレートの0.21Mイソプロパノール溶液0.15mL(0.032mmol)を混合した。

シリコンウェハとスチレンモノマーとを投入した重合管(1)中に、重合管(2)中の重合触媒と配位子のアニソール溶液を投入し、75 $^{\circ}$ に昇温してリビングラジカル重合(ATRP法)を開始した。19時間攪拌し反応を継続した後、テトラヒドロフランを少量(2g)投入して、反応を停止した。

得られたポリマーブラシをトルエンで洗浄し、乾燥して本発明の相分離型ポリマーブラシに用いるポリマーブラシNo.1を得た。非固定のポリスチレンはメタノールを用いて再沈殿処理後、乾燥して分子量測定に用いた。分子量は150,000、分子量分布は1.07であった。

【0106】

得られたポリマーブラシNo.1を、常圧(1013hPa)、室温(25 $^{\circ}$)でシクロヘキサンに浸漬し、常圧に保ったまま温度を50 $^{\circ}$ として3分保持した後、10 $^{\circ}$ とした。この状態でポリマーブラシNo.1の構造をAFM観察した。その結果を図3に示す。さらに、常圧に保ったまま、温度を20 $^{\circ}$ 30 $^{\circ}$ 10 $^{\circ}$ 30 $^{\circ}$ に変更し、各温度でそれぞれAFM観察を行った。結果を、それぞれ図7に示す。

【0107】

次いで、ポリマーブラシNo. 1をシクロヘキサンに浸漬したまま温度を10とし、常圧、温度(10)を一定にしたまま、シクロヘキサンを蒸発させた。得られた相分離型ポリマーブラシNo. 1の相分離構造(常圧、室温)のAFM観察を行った。結果を図6に示す。

【0108】

実施例2, 3, 比較例1

ブラシ用開始剤(BHE)と、ブラシ用調整剤(HHE)の使用量を表1に示す通りとしたこと以外は、実施例1と同様にして、ポリマーブラシNo. 2~3、比較ポリマーブラシNo. 1を得た。次いで、実施例1と同様の操作を行って、相分離型ポリマーブラシNo. 2, 3と比較ポリマーブラシNo. 1とを得た。ポリマーブラシNo. 2, 3と相分離型ポリマーブラシNo. 2, 3のAFM画像を、それぞれ図2, 1、図5, 4に示す。

【0109】

実施例4

ブラシ用開始剤(BHE)と、ブラシ用調整剤(HHE)の使用量を表1に示す通りとしたこと以外は実施例1と同様にして、シリコンウェハにブラシ用開始剤(BHE)とブラシ用調整剤(HHE)とを固定した。

【0110】

重合管(1)中に、ブラシ用開始剤(BHE)とブラシ用調整剤(HHE)とを固定したシリコンウェハと3-(N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N,N'-ジメチルアンモニオ)プロパンスルホネートモノマー/2, 2, 2-トリフルオロエタノール溶液1.0mL(40mmol)とを投入した。別途、他の重合管(2)中で、重合触媒としてのCuBr₃・0mg(0.021mmol)と、2, 2'-ピピリジル6.5mg(0.042mmol)、非固定の重合開始剤エチルプロモイソブチレート4.1mg(0.021mmol)を2, 2, 2-トリフルオロエタノール1.0mL中で混合した。

シリコンウェハと3-(N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N,N'-ジメチルアンモニオ)プロパンスルホネートモノマーとを投入した重合管(1)中に、重合管(2)中の重合触媒と配位子の2, 2, 2-トリフルオロエタノール溶液を投入し、60に昇温してリビングラジカル重合(ATRP法)を開始した。18時間攪拌し反応を継続した後、0で空気暴露することで反応を停止した。

得られたポリマーブラシを2, 2, 2-トリフルオロエタノールで洗浄し、乾燥して本発明の相分離型ポリマーブラシに用いるポリマーブラシNo. 4を得た。非固定のポリ(3-(N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N,N'-ジメチルアンモニオ)プロパンスルホネート)(PMAPS)はメタノールを用いて再沈殿処理後、乾燥して分子量測定に用いた。分子量は152,000、分子量分布は1.14であった。

【0111】

得られたポリマーブラシNo. 4を、常圧(1013hPa)、50で水に浸漬し、そのまま3分保持した後、10とした。この状態でポリマーブラシNo. 4の構造をAFM観察したところ、共連結型構造が確認された。10におけるAFM観察結果を図8に示す。

【0112】

実施例5

ブラシ用開始剤(BHE)の使用量と、ブラシ用調整剤(HHE)の使用量を表1に示す通りとしたこと以外は、実施例4と同様にして、ポリマーブラシNo. 5を得た。この状態でポリマーブラシNo. 5の構造をAFM観察した。10でAFM観察を行ったところ、少数相が液相である海島構造が確認された。10におけるAFM観察結果を図9に示す。

さらに、常圧に保ったまま、温度を10 50 20 30に変更し、各温度

でそれぞれAFM観察を行った。ポリマーブラシNo. 1 (図7)の場合と同様に、相分離構造が可逆的に現れることが明らかになった。

【0113】

実施例1～5、比較例1のポリマーブラシについて、相分離する前のポリマー層の膜厚L、固定端密度 (箇所/nm²)を表1に示す。また、得られた相分離型ポリマーブラシについて、相分離構造の種類、相分離型ポリマーブラシNo. 1～5、比較ポリマーブラシNo. 1に対する水の静的接触角(θ)、前進接触角(θ_A)、後退接触角(θ_R)、滑落角(θ_S)と、メタノール/水溶液(メタノール:水=90:10(体積基準))の静的接触角(θ)を表2に示す。

【0114】

【表1】

ポリマーブラシNo.	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	比較No.1
ブラシ用開始剤 (部)	0.1	0.033	0.021	0.033	0.019	1
ブラシ用調整剤 (部)	0.9	0.967	0.979	0.967	0.981	0
膜厚 (nm)	12.1	6	4.5	6.4	5.2	84.1
固定端密度 (箇所/nm ²)	0.055	0.027	0.02	0.027	0.022	0.38

10

【0115】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
相分離型ポリマーブラシNo.		No.1	No.2	No.3	比較No.1
相分離構造		海島構造 (少数相:ポリマー相)	共連結型 構造	海島構造 (少数相:液相)	なし
接触角(水)	θ	94.4	91.2	90.6	90
	θ _A	97.2			95
	θ _R	83.6			83
	θ _S	40.5	90超	90超	29.3
接触角(水/メタノール)	θ	15.2	20.3	26.9	31.6
AFM像	液相中	図1	図2	図3	
	気相中	図4	図5	図6	

20

【0116】

本発明のポリマーブラシは、相分離前はいずれも大気中では二乗平均粗さ0.5nm以下の平滑な表面であったが、相分離溶媒(シクロヘキサン、水)中、常圧で10⁵Paの環境下では、表面粗さが増大し、海島構造、共連結型構造の相分離構造が現れた。さらに、相分離溶媒(シクロヘキサン、水)相を気相に置き換えることによって、気相中でもこの相分離構造を維持することができた。この相分離型ポリマーブラシ表面の相分離構造は、数十nm程度の高低差を有しており、さらに、親疎水性の程度が強調(大きく)されるとともに高い滑落角を併せ持つ表面特性を有していることが明らかになった。

40

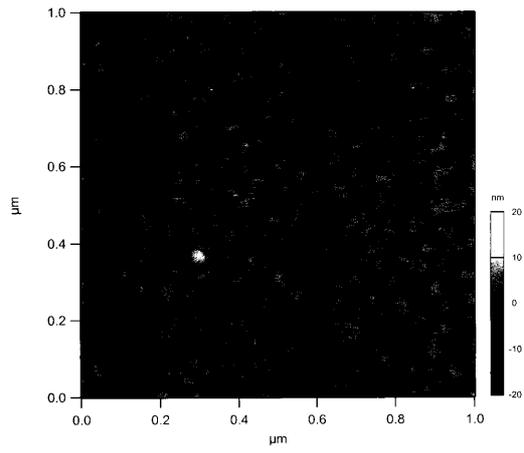
【産業上の利用可能性】

【0117】

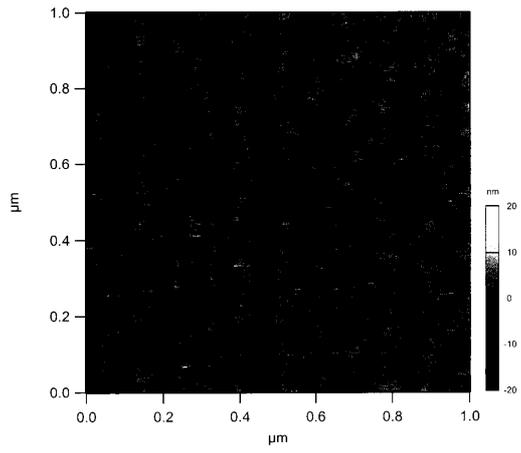
本発明は、例えば、農業用フィルム、ラップフィルム、シュリンクフィルム、プロテクトフィルム等のフィルム；イオン交換膜；分離膜；マイクロカプセル；ドラッグデリバリーシステムの徐放担体；床材、床タイル、床シート、遮音シート、断熱パネル、放熱パネル、防振材、化粧シート、ガasket・シーリング材等の建材；自動車内外装材；電気絶縁材料；液晶ディスプレイ材料；医療・衛生用材料；等の用途に好適に利用することができる。

50

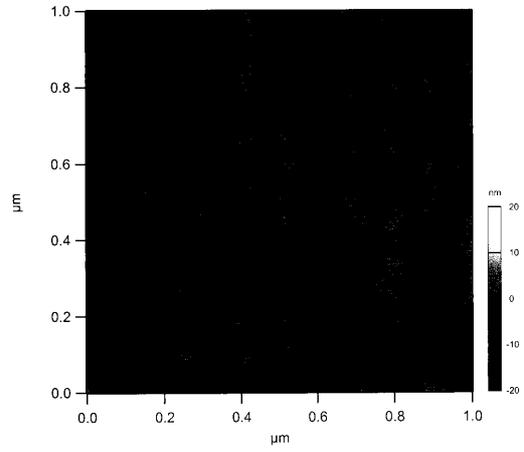
【図 1】



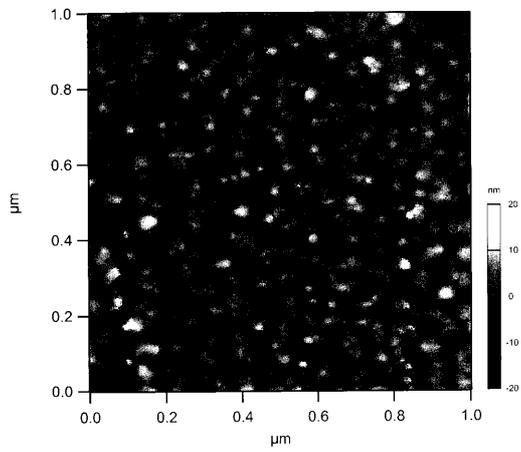
【図 2】



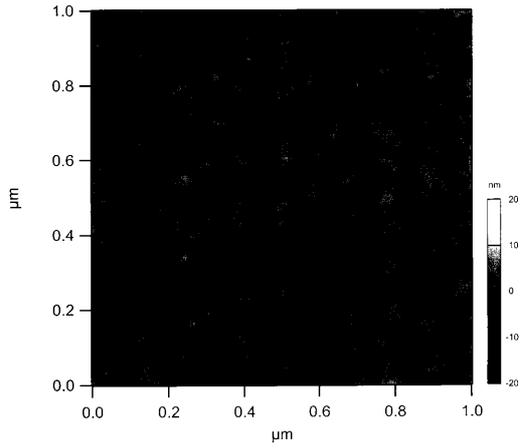
【図 3】



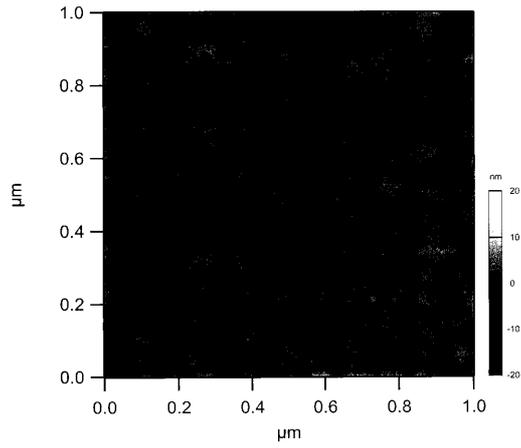
【図 4】



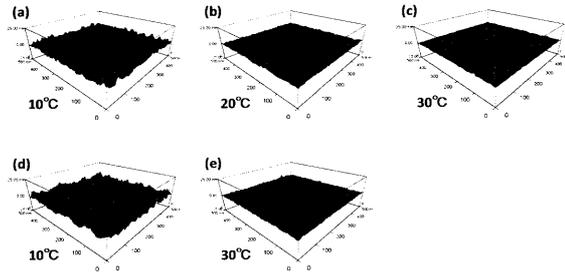
【 図 5 】



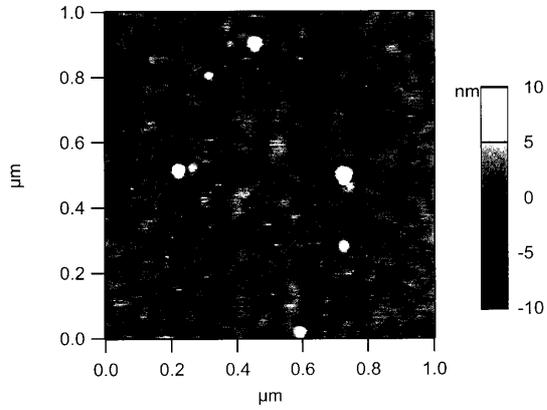
【 図 6 】



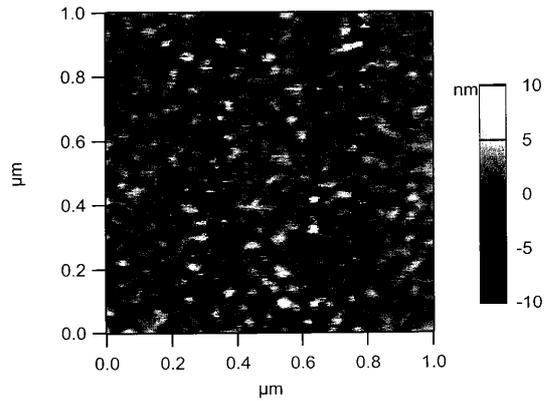
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 高原 淳

福岡県福岡市西区元岡7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 陣内 浩司

福岡県福岡市西区元岡7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 村上 大樹

福岡県福岡市西区元岡7 4 4 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 乗添 祐樹

茨城県つくば市梅園1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開2013 - 159667 (JP, A)

特開2013 - 073974 (JP, A)

特開2013 - 231757 (JP, A)

特開2012 - 033534 (JP, A)

特開2001 - 098014 (JP, A)

国際公開第2012 / 152512 (WO, A1)

Benjamin M.D.O'Driscoll et al, Lateral Phase Separation in Grafted Diblock Copolymer Films, *Macromolecules*, 2010年10月12日, vol.43,no.19, 8177-8184

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F2/00

C08F292/00

C08J7/16