

ブロックコポリマー薄膜の不均一膨潤
産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門
横山英明

【緒言】 ブロックコポリマーは異なるポリマーが共有結合により一分子中に存在し、分子の大きさ程度の興味深い相分離構造を形成することは古くから知られている。ブロックコポリマーを選択溶媒により膨潤させた場合、不均一に膨潤することが予想される。我々は、選択溶媒により不均一に膨潤した結果として、どのような構造をとるか、また、溶媒除去後にどのような構造体が形成されるか研究することを目的としている。

【実験】 Poly(styrene-*b*-octafluoroethyl methacrylate)(PS-PFMA)を用いて、PFMA への選択溶媒である超臨界二酸化炭素を用いて膨潤させる実験を行った。PS と PFMA は大きな χ パラメータを持ち、容易に熱力学的な平衡構造には至らないことを利用し、試料作成時の溶媒を選ぶことにより Figure 1 の三種類の初期構造を形成させた。トルエン(TOL)、トリフルオロトルエン(TFT)そしてヘキサフルオロベンゼン(HFB)である。それぞれ、球状 PFMA ドメイン、シリンダー状 PFMA ドメイン、PS シリンダー状ドメインを形成した。これらを二酸化炭素により膨潤させ、構造を冷却により凍結後に減圧により二酸化炭素を除去し、構造を観察した。

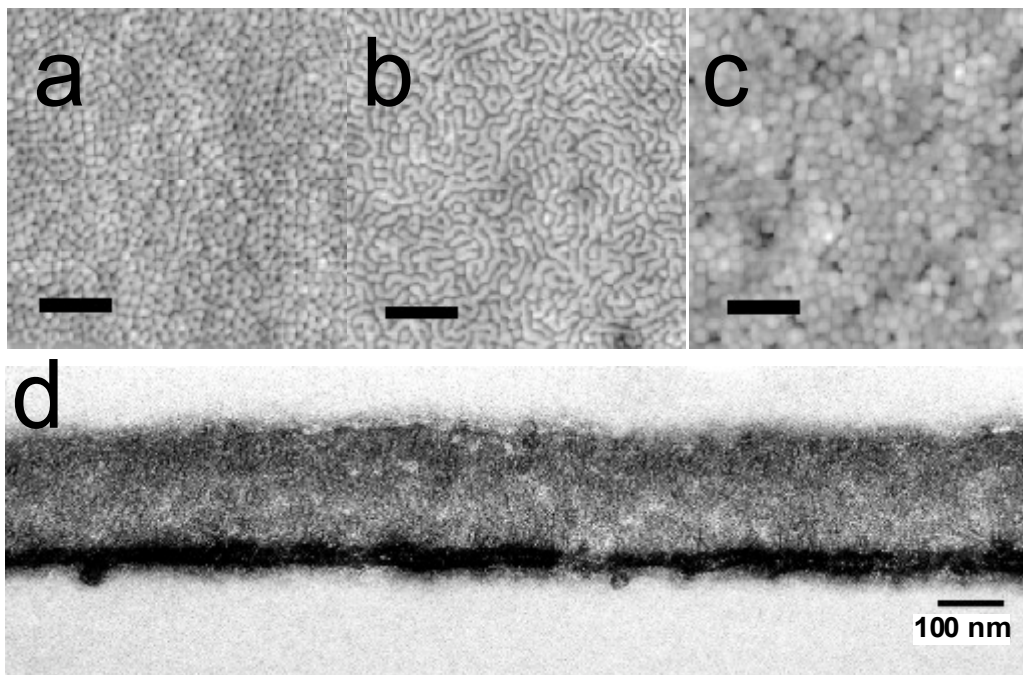


Figure 1. The as-cast morphologies of the films spin-cast from (a) TOL, (b) TFT and (c) HFB revealed by AFM after reactive ion etching, and the cross-section TEM image (d) of the film spun-cast from HFB solution and stained with ruthenium tetroxide. The bars in (a), (b) and (c) indicate 200 nm.

[結果と考察] 二酸化炭素による膨潤と構造凍結後の減圧・溶媒除去により Figure 2 に示す興味深い多孔構造が出現した。同じブロックコポリマーであるにもかかわらず、初期構造の違いにより異なる多孔構造が出現している。これは、膨潤時に構造変化が起こりその構造が多孔構造として出現していることを示している。球状 PFMA ドメイン構造からは球状のセル構造が形成されることがわかる。一方で、PFMA シリンダー構造からは、基板に平行なシート状の構造が現れることがわかった。さらに、PS のシリンダー構造（シリンダー軸が基板に垂直）からは、基板に垂直なシート構造があわられることがわかった。これらの構造は膨潤時の構造変化の過程で凍結され、出現すると考えられる。このような構造変化を起こすためには、二酸化炭素（選択溶媒）が PFMA を膨潤させるのはもちろんのこと、PS に対しても構造変化を誘起するに十分な可塑化をすることが重要である。二酸化炭素を用いることにより、脱溶媒が容易でこのような多孔体構造が形成でき、観察が可能である。一方で、膨潤状態の観察は、高压条件であるために限られている。我々は、二酸化炭素を用いた実験を一般化し、一般の選択溶媒を用いた系でも同様に構造変化を誘起し、ブロックコポリマーの相構造とは異なる構造を形成させることが可能であると考え、現在検討中である。

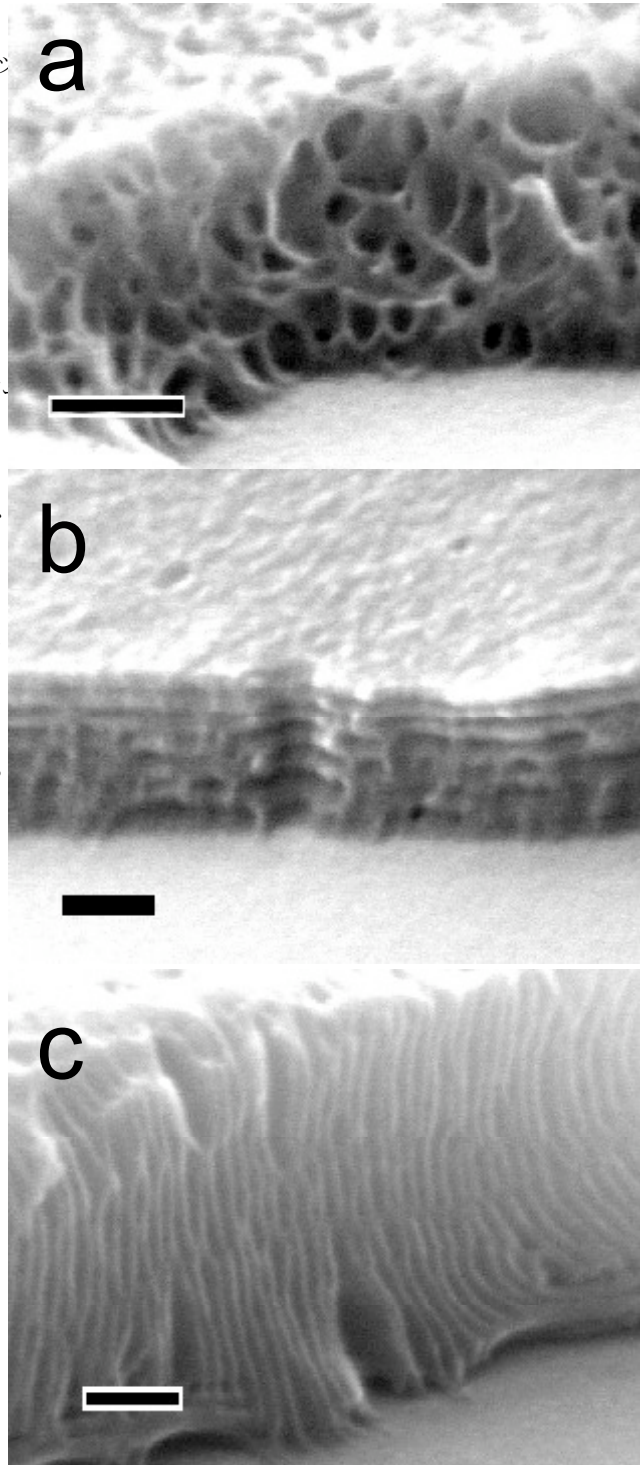


Figure 2. SEM images of nanosheet structures appeared after the CO₂ process. Depending on the initial morphology, the films of the same bcp show different nanosheet structures. Cross-sectional views of nanosheet thin films cast from (a) TOL, (b) TFT and (c) HFB after the scCO₂ process at a saturation pressure of 8 MPa followed by scratching at liquid nitrogen temperature and reactive ion etching to remove the surface-covering layer. The bars indicate 100 nm.