

# ブロック共重合体の構造転移における成長端の直接3次元観察と転移ダイナミクスの解明

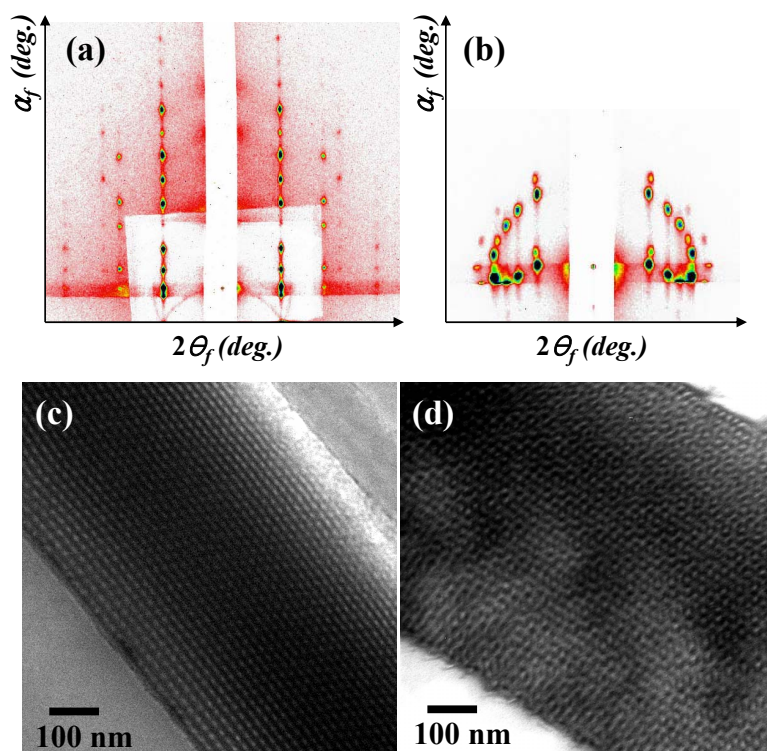
京都工芸繊維大学・准教授（東北大学 WPI-AIMR・連携教授） 陣内 浩司

## 成果概要

本研究では、流動・電場などの外場の印加や温度・圧力などの環境変数の変化に伴うブロック共重合体の構造—構造転移(Order-Order Transition, OOT)を、透過型電子線トモグラフィ法(Transmission Electron Microtomography, TEMT)により3次元的な実像として捕らえ、その3次元構造と OOT のダイナミクスを明らかにすることを目的とする。今年度は、次年度以降のために OOT 初期構造の単結晶性制御と、この単結晶様試料を用いた穴あきラメラ(Hexagonally Perforated Layer, HPL)と3次元結晶である Gyroid 構造の間の OOT に関する予備検討を行った。

## 1. ブロック共重合体薄膜における単結晶性制御

OOT 初期構造の単結晶性は、OOT における「新たなドメインの組み替えが起きている成長端」を再現良くクリアに出現させ、そのダイナミクスを正確に捉えるため非常に重要である。そこで、試料として Poly(Styrene-*block*-isoprene) (SI)ブロック共重合体を用いた。Park らの過去の研究[1]を参考に、膜厚と基板表面のブロック共

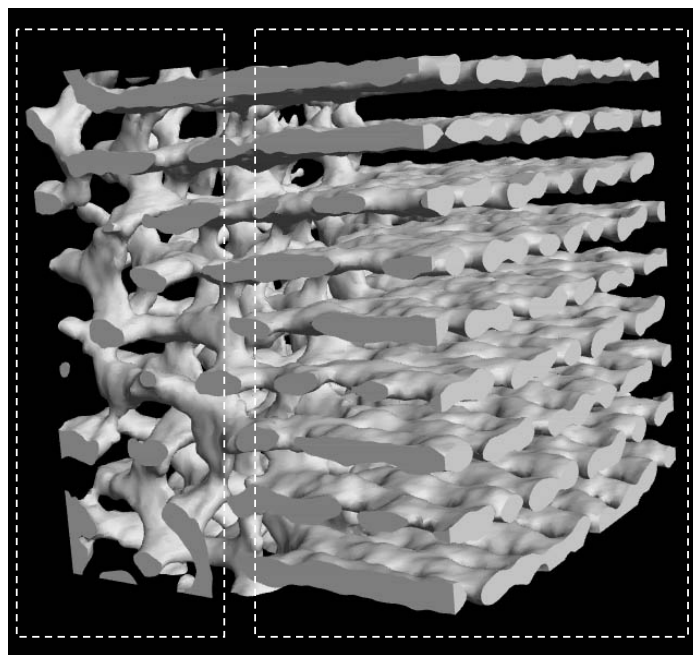


**Figure 1.** GISAXS patterns of (a) HPL and (b) DG. Their orientation that  $\{003\}_{\text{HPL}}$  and  $\{121\}_{\text{DG}}$  are parallel to the substrate plane were maintained during the phase transition from HPL and DG. HPL structure has ABC type perforating sequence. The interplanar spacings,  $d_{\{121\}_{\text{DG}}}$ ,  $d_{\{003\}_{\text{HPL}}}$  and  $d_{\{100\}_{\text{HPL}}}$ , obtained from GISAXS data are 24.0 nm, 24.0 nm and 27.4 nm, respectively. Although the structures at the direction of film thickness were well orientated, the orientation in film surface plane is randomly rotated on the axis of film thickness direction. Cross-sectional TEM images of (c) HPL and (d) DG. The films were sectioned by ultramicrotome.

重合体に対する親和性を制御し、この SI ブロック共重合体において、HPL および Gyroid 構造の単結晶様試料が得られるような条件を探索した。作成した厚み約  $1 \mu\text{m}$  の高分子膜の斜入射小角 X 線散乱像と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 1 に示した。HPL および Gyroid 構造のどちらについても、TEM 像より膜内で非常に規則的に配置され単結晶に極めて近い均一構造が形成されていることが示唆され、また、散乱像もこの結論を指示する。同様の均一性を持つ Cylinder 構造の高分子膜も得ることができた。

## 2. HPL⇔Gyroid 転移における新しいエピタキシャル転移の可能性

前項で作成した高分子膜において温度を変化させ OOT を励起し、その 3次元構造を透過型電子線トモグラフィ法[2]を用いて直接実空間観察した。その結果、従来よりも単結晶性の高い高分子膜が出来ていることが確認された（例えば、HPL 構造では ABC 型の構造を取り、ほとんど欠陥構造が見られなかった）。また、図 2 に示すような HPL と Gyroid 構造の界面を捕らえることができた。平成 22 年度は、このような画像を基に HPL⇔Gyroid 転移、また、Cylinder⇔Gyroid 転移の詳細について検討を進めていく。



**Figure 2.** 3-dimensionally reconstructed image of grain boundary between HPL and DG. We selected the grain boundary where perfect DG without any defect is observed since DG has defects in some grain boundaries. Left and right parts separately in dashed white box are DG and HPL structures, respectively.

### <参考文献>

- [1] I. Park et al., *Macromolecules*, 38, 10532 (2005).
- [2] H. Jinnai, R. J. Spontak and T. Nishi, *Macromolecules (Perspective Article)*, in press (2010): DOI: 10.1021/ma902035p