

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究は、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 (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した。平成19年からの2年間の研究期間を通して、電子顕微鏡 (TEM) により OOT を観察するための試料作成技術や、3次元ナノ観察法の基礎を確立し、それを Hexagonally Perforated Layer (HPL) 構造から Gyroid (G) 構造、G 構造から Hexagonally-Packed Cylinder 構造 (HEX 構造) への2つの種類の OOT に適用した。その結果、これまで計算機シミュレーション法などにより提案されてきた OOT とは異なる新しいタイプの OOT を発見した。また、OOT はエピタキシャル転移であることも分かった。

本研究は、上記の研究の流れを受け継ぎ、転移領域においてマイクロドメインの組み替えが起こりつつある部分 (成長端) と思われる部分に注目し、この成長端を詳細に観察・解析することで OOT の本質とも言える構造転移機構 (ダイナミクス) を明らかにすることを目標とした。その結果、成長端の観察を容易とするために必要な OOT 前の初期構造の単結晶性制御技術を開発した。さらに、HPL 構造から G 構造への OOT において、従来とは異なり (おそらく) エネルギー的にも安定なダイナミクスを見いだすことができた。

2. 研究成果

2-1. 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。試料として Poly (Styrene-*block*-isoprene) (SI) ブロック共重合体 [$M_n=37,000$ 、 $M_w/M_n=1.01$ 、Volume Fraction : PS/PI = 38.5/61.5] 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 構造および G 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 に示す。HPL および G 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 HEX 構造の高分子膜も得ることができた。

2-2. HPL \leftrightarrow Gyroid 転移における新しいエピタキシャル転移

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 TEMT [2] を用いて直接 3 次元実空間観察した。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 スタッキング型の構造を取り、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 構造と G 構造の界面を捕らえることができた。残念ながら、成長端に当たる部分は図 2 のデータで見つけることはできなかった。

従来の研究で HPL 構造の転移界面近傍では、ABC スタッキング型構造 (R3m) が AB 様スタッキング型構造 ($P6_3/mmc$) に変化してから G 構造に転移することを示す実験結果が得られていたのに対して、本研究では ABC スタッキング型構造を保ったまま G 構造に転移することが可能であるという実験結果が得られた [3]。前者では HPL {100} 面が G {220} 面に変化していたが、後者では HPL {110} 面が G {220} 面に変化していた。このような実験結果が得られたのは、初期構造 (HPL 構造) の結晶性を高くしたこと、TEMT を用いて OOT 転移界面を詳細に検討する技術を開発したこと、の 2 つによる。

<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
- [3] H.-W. Park *et al.*, manuscript in preparation.

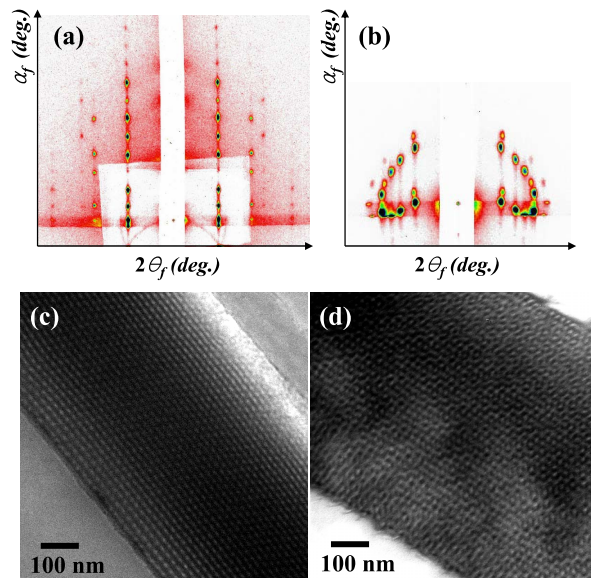


Figure 1. GISAXS patterns of (a) HPL and (b) DG. Their orientation that $\{003\}_{\text{HPL}}$ and $\{121\}_{\text{DG}}$ are parallel to the substrate plane were maintained during the phase transition from HPL and DG. HPL structure has ABC type perforating sequence. The interplanar spacings, $d_{\{121\}_{\text{DG}}}$, $d_{\{003\}_{\text{HPL}}}$ 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.

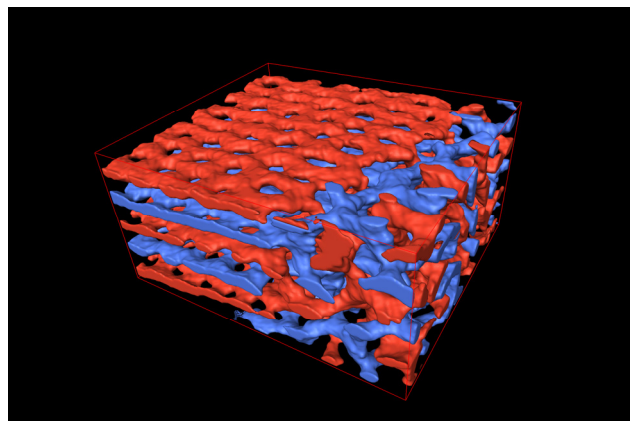


Figure 2. 3-D reconstructed images observed by TEMT. Herein, only PS parts are depicted. Each single gyroid and its connected layers in HPL are represented by different contrast. $\{220\}_{\text{DG}}$ and $\{110\}_{\text{HPL}}$ are under epitaxial relation.