

電場印加前後のブロック共重合体の構造解析

山形大工 内野良一、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

Structural Analysis of Block Copolymer Before and After Applying Electric Field

R. Uchino, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT: Block copolymer system exhibit phase separated structures in nanometer scale. Electric field is useful for orienting these phase to electric field direction. The Final goal of this study is investigation the process of this structural change. Firstly we analyze the structure of block copolymer before and after applying electric field and compare this structure with polymer blend.

1. はじめに

ブロック共重合体はドメインの構造がナノスケールで均一な相分離構造を持ち、成分分率により球、シリンダー、ラメラなどの相構造を形成する。シリンダー、ラメラ相を形成する系では、そのドメインの配向性は乏しく、きれいな秩序構造ではない¹⁾。

このドメインの配向性を向上させる手段として電場の利用がある。誘電率の異なる二成分から成るブロック共重合体の熔融状態において電場を印加することにより、電場方向に配向したドメインが形成されることが確認されている^{1),2)}。電場強度、電極の形状などによりドメインの配向性の制御、形状の付与が自在になれば、任意のパターンの創作が可能になる。これによりナノスケールの様々なパターンをリアルタイムで操作するマスクが可能となり、リソグラフィ技術への応用が考えられる。このような技術を実用化させるためには、電場下におけるドメインの配向挙動、配向に要する時間などの構造変化の動的過程、さらにはそのメカニズムの解明が不可欠である。

しかし、ブロック共重合体の相分離構造はナノスケールであるため、光学顕微鏡を用いた相構造変化の動的過程の直接観察が不可能であり、実験的な解析は不十分である。

そこで、本研究では、上述の電場下におけるブロック共重合体の相構造変化の動的過程を明らかにすることを最終目的としている。現在、ドメインが配向することにより生じる光学的な異方性から上記を明らかにすることを計画している。

この最終目的を達成するために、今回は以下の点について実験を行った。まず、ブロック共重合体を構成する二成分系の電場応答性の調査を、ポリマーブレンドを用いて行った。具体的には、電場下におけるポリマーブレンドの内部構造の直接観察を行った。また、電場印加前後のブロック共重合体の構

造解析を行い、上記のような構造変化が起こるかどうかを調べた。

2. 実験

試料

試料には、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)の二成分を用いた。

ポリマーブレンド(PS/PMMA)には、大日本インキ工業(株)製のPS、ALDRICH Chemical Company, Inc.製のPMMAと加工安定剤(住友化学工業(株) Sumilizer GS(F))を使用した。PS、PMMA、それぞれの重量平均分子量Mw、文献値¹⁾の誘電率 ϵ とSumilizerGS(F)を0.1wt%添加したホモポリマーの200の溶融粘度を表1に示す。PS/PMMAはTHFを用いた溶媒キャスト法により、PS:PMMA=75:25(wt%)に調製した。また、調整の際にPS/PMMAに加工安定剤を0.1wt%添加した。

Table 1. Characteristics of PS and PMMA

	Mw	ϵ	η_0 [Pa·s] (SumilizerGS(F) 0.1wt%添加)
PS	70,000	2.45	110
PMMA	15,000	6	73

ブロック共重合体(P(S-b-MMA))は、リビングアニオン重合により合成した。Mw=47,000、Mw/Mn=1.02、PMMAの体積分率は25vol%である。

実験

ポリマーブレンドは、既存の熔融状態において電場印加および光学顕微鏡による直接観察可能な装置を用いて、電場下のPS/PMMAの構造を直接観察した。実験条件は200、直流電場1kV/mm(ギャップ0.6mm)で行った。

ブロック共重合体は、小角X線散乱(SAXS)測定により、電場印加前後のフィルム状(厚さ約150 μ m)試料の内部構造解析を行った。フィルム状試料は、THFを溶媒としたP(S-b-MMA)3wt%溶液からキャストして、180、12h、真空乾燥させて作製した(電場印加前の試料)。このフィルムを窒素雰囲気下で240まで加熱し、文献¹⁾を参考にして約3kV/mmの直流電場を印加した。その状態で1h保持した後、

5 /10minで180℃まで降温して14h保持した。その後、5 /10minで室温まで降温した。室温に達するまで電場は印加し続けた(電場印加後の試料)。SAXS測定はフィルムのエッジ方向からX線を入射した。

3. 結果と考察

図1に1kV/mmの電場印加時におけるPS/PMMAの相構造を示す。電場印加前の状態は、径が数 μm ~200 μm 程度と分布の広いPMMAドロップレットがPSマトリックスに分散していた。電場印加と同時に、PMMAドロップレットが電場方向にゆっくりと伸びはじめ、90s程度で電極間をつなぐカラムを形成した。しかし、電場方向に伸びるドロップレットは径の大きなものに限られ、径が10 μm を下回るような小さなドロップレットの伸びは確認できなかった。これは径が小さくなることにより、界面張力による球の形状を保つ力が大きくなり、電場方向への伸びが抑制されるためであると考えられる。

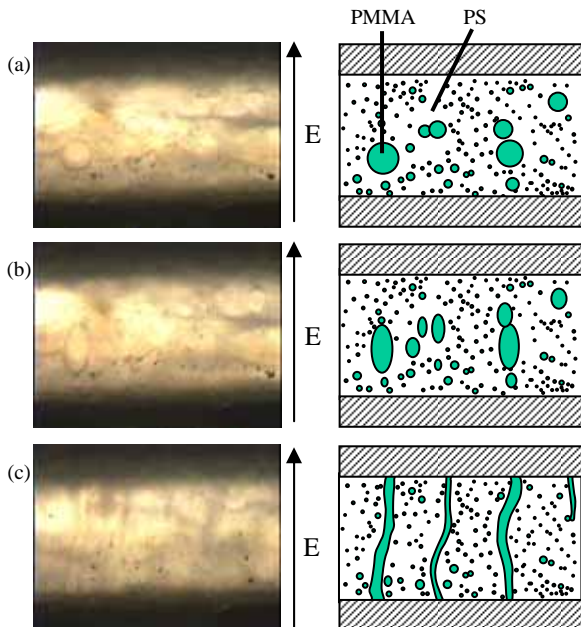


Fig 1 Structure of PS/PMMA melts under a DC field of 1.0kV/mm. (a)without the field (b)t=10s after applying the field (c)t=90s

図2に電場印加前後のP(S-b-MMA)のSAXSプロフィールを示す。電場方向にドメインが配向することにより、ダイレクトビームスポットを中心として上下に対称的な2つの点状の散乱パターンが得られると期待した³⁾が、結果はどちらも単一の環状散乱パターンであった。この環状散乱パターンから内部構造に配向性はなく、ランダムな構造であると考えられる。どちらも $2\theta=0.45\text{deg}$ 付近にピークがあることから、その長周期は20nm程度であり、この数値がドメイン間距離に相当すると考えられる。しかし、この散乱パターンのみからでは、ドメイン形状を確認することができなかった。

電場印加後の試料にドメインの配向性が認められ

なかった理由として次の点が考えられる。ドメインの配向には高電場が必要であるが、本研究において3kV/mm以上の高電場を印加するとショートしてしまった。文献¹⁾ではスピコートさせた薄膜の自由表面に3kV/mm以上の電場を印加することにより電場方向へのドメインの配向が得られている。本研究ではバルクへの電場印加であり、文献¹⁾よりも構造変化が起こりにくい可能性がある。また、電場印加の際、荷重を負荷して電極と試料を密着させているため、それがドメインの配向を阻害した可能性がある。

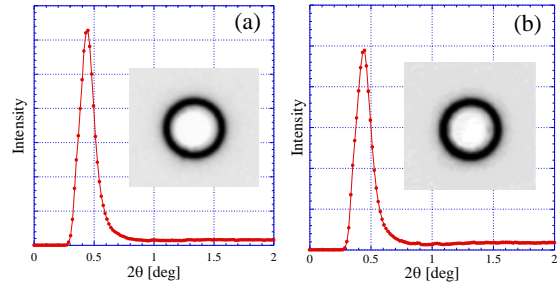


Fig.2 SAXS profile of P(S-b-MMA)

(a) before applied E field, (b) after applied E field.

これらの結果から次のようなことが考えられる。PS/PMMAでは界面張力に起因するドロップレットの形状を保つ力により、小さなドロップレットほど電場方向に伸びるという形状変化が起こりにくい。従って、もし、P(S-b-MMA)の構造変化がPS/PMMAと同様の現象により起こるとすれば、ナノメートルスケールのドメイン構造を持つP(S-b-MMA)の構造変化には高電場が必要になる。また、P(S-b-MMA)はPSとPMMAの分子鎖が末端で結合されているため、互いに拘束を受けPS/PMMAよりも構造変化が起こりにくい。よって、P(S-b-MMA)の構造変化には、今回の実験条件よりも高い電場強度、または印加時間が必要となる。

今後の予定としては、まず、TEMなどによりP(S-b-MMA)のドメイン形状の確認と強電場の印加方法を確立しドメインの配向する条件を明らかにすることを考えている。また、動的過程を調べるための光学的実験の準備も進めていく。

4. まとめ

- PS/PMMAに電場を印加することにより、PMMAドロップレットが電場方向に伸び、電極間を繋ぐカラムが形成された。その電場応答性はドロップレット径に依存する。
- 今回の実験条件では、電場印加前後のP(S-b-MMA)に構造変化は確認できなかった。

参考文献

1. T. L. Morkved et al., *SCIENCE* **273**, 931-933, (1996)
2. T. L. Morkved et al., *Polymer* **39**, 3871-3875, (1998)
3. T. Thurn-Albrecht et al., *Macromolecules* **33**, 3250-3253, (2000)