

# 電場下でのナノスケール相分離構造

山形大工 内野良一、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

## Phase Separated Structure in Nanometer Scale Formed by Applying an Electric Field

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

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

Jonan 4-3-16, Yonezawa, 992-8510, Japan

Phone : +81-238-26-3058 Fax : +81-238-26-3411

E-mail : uchino@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

ABSTRACT: An electric field is useful for controlling the phase separated structure. In immiscible liquid blend and polymer blend, columnar structures are formed by applying an electric field. We applied an electric field to a block copolymer system which has the phase separated structure in nano-meter scale and analyzed the structural change of the block copolymer system.

### 1. はじめに

電場により、相分離構造制御が可能であると報告されている。過去に、非相溶液体ブレンドへの電場印加による系の粘性変化が木村らにより報告されている<sup>1)</sup>。これは、電場下で観察された、ドロップレットの電場方向への伸長もしくは電場方向へのドロップレットの配列および合一によるカラム状構造形成に起因するものと考えられる。また、熱可塑性ポリマーブレンドにおいても、非相溶液体ブレンドと同様に、電場印加することによりカラム状構造が形成されることが確認されている<sup>2)</sup>。さらに、ポリマーブレンド系では、熔融状態に電場を印加したまま急冷し、マトリックス成分を溶出させることにより、そのカラム状のポリマーを取り出すことの成功している。

このような電場の作用を、相分離構造が数十ナノメートルスケールで均一に生じる、ブロック共重合体に適用することにより、ナノメートルスケールの構造制御が可能になると考えられる。実際に、このような研究の成果が既に報告されている<sup>3)</sup>。その報告では、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のジブロック共重合体(P(S-b-MMA))の熔融状態に電場を印加することにより、シリンダー状の

PMMAドメインが高度に電場方向に配列している。

しかし、現状において、この電場印加による相分離構造変化の動的過程は解明されていない。本研究では、この動的過程の解明を行うことを最終目的としており、小角 X 線散乱測定もしくは複屈折を用いた実験法を考案している。

我々は、これまでに電場印加およびそれによる構造変化の報告の無い試料を用いて実験を行っている。今回は、その試料への電場印加および構造解析を行った結果について報告する。

### 2. 実験

#### 試料

試料には、ポリイソブレン(PI)とポリイソブチルメタクリレート(PiBuMA)のジブロック共重合体(P(I-b-iBuMA))を用いた。この試料は(株)クラレより提供して頂いたものである。PI 成分は水素添加されている。数平均分子量  $M_n = 12,200$ 、各成分の重量分率は、PI / PiBuMA = 48 / 52 である。

#### 電極

試料への電場印加のための電極をカバーガラスへの Au 蒸着により作製した。まず、カバーガラス上にマスクとして、幅  $330\mu\text{m}$  の金属板をテープにより貼り付け、イオンスパッタリング装置により Au 蒸着を行った。その後、マスクを取り外すことにより、カバーガラス上に Fig. 1 (a)のような幅  $330\mu\text{m}$  のギャップを有する Au 電極パターンが形成された。両電極に導電性接着剤を用いて、導線を接着させ、耐圧試験機への接続が可能な状態にした。

## 電場印加

Fig. 1 (b)のように作製した電極のギャップ部分に P(I-b-iBuMA)5wt% 溶液(溶媒として THF を使用)を 100 $\mu$ l 滴下し、半日程、室温で溶媒を揮発させた。さらに、溶媒を完全に除去するために、180 で 12 時間、減圧乾燥した。その後、この試料を窒素雰囲気下で昇温し、180 に達したら耐圧試験機により直流電圧を印加した。その状態で 12 時間保持した後、徐冷し、室温に達した後、電圧を除去した。この条件では Fig. 1 (c)のように湾曲した電場が試料へ印加されていると考えられる。

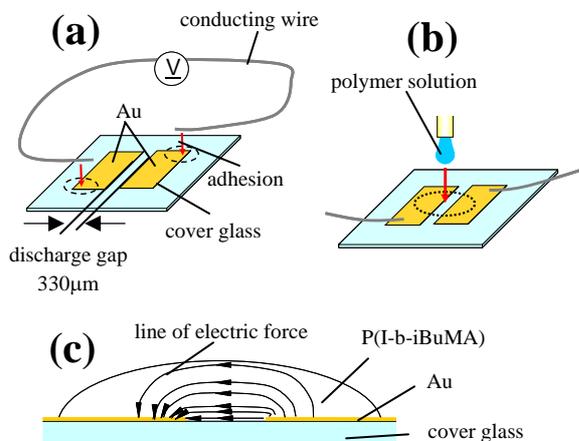


Fig. 1 The method of applying an electric field to P(I-b-iBuMA)

## 小角X線散乱測定

上記の方法で作製した試料の構造解析を小角 X 線散乱測定 (SAXS) により行った。入射 X 線は試料薄膜に対して垂直に、Au の無いギャップ部分に入射された。また、試料は電場方向が垂直方向になるように配置された。ただし、この測定では、薄膜の基板であるカバーガラスにも X 線が入射されている。

## 3. 結果と考察

Fig. 2 に(a) 0 kV/mm、(b) 3.5 kV/mm の電場を印加した試料の SAXS パターンおよびその SAXS プロファイルを示す。(a)では、単一の環状散乱パターンが観察され、そのピークは  $2\theta = 0.512$  deg であり、その長周期は 17.2nm であった。これはドメインに起因する散乱であり、ドメインがランダムに配列していると考えられる。

(b)では、(a)とほぼ同じ位置に環状パターンが観察されたが、そのパターンの強度に分布

があることが分かった。明らかに上下方向よりも左右方向の散乱強度が高く、これはドメインの電場方向への配列に起因するものと考えられる。また、その環状パターンよりも小角側にダイレクトビームのストッパーを中心として左右に対照的な点状の散乱パターンが観察された。しかし、この点状スポットが観察される領域が、今回の測定条件では小角側の限界であるため、そのスポットがビームストッパー領域に隠れてしまい、スポットの全体像を観察することができなかった。

現在、カメラ長を伸ばし、再度測定を行い、同時にこのスポットがどのような構造に起因するものかの検討を行っている。これらの詳細については当日発表する。

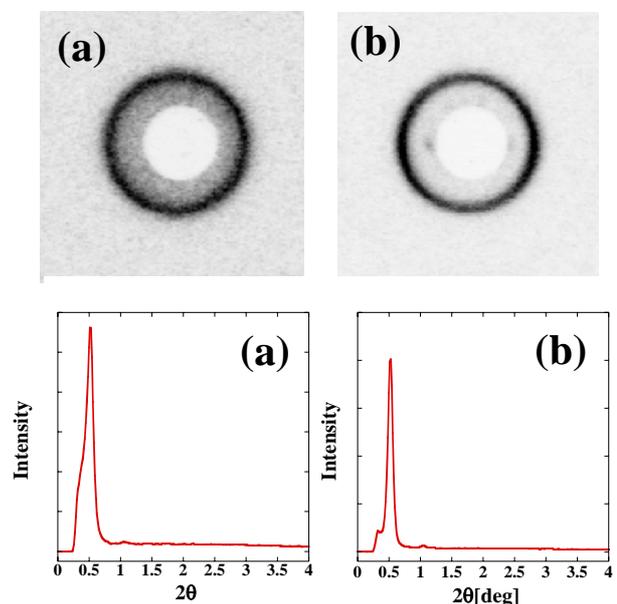


Fig. 2 SAXS profile of P(I-b-iBuMA) (a) without an electric field, (b) applied electric field of 3.5 kV/mmDC

## 4. まとめ

P(I-b-iBuMA)はマイクロ相分離構造に起因すると考えられる 17nm 程度の長周期構造を有することが分かった。

P(I-b-iBuMA)への電場印加による構造変化に起因すると考えられる SAXS パターンが得られた。

## 5. 参考文献

1. H. Kimura et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech* **76**, 199-211, (1998)
2. 鈴木達也, 成形加工 '03, P04, 351, (2003)
3. T. L. Morkved et al., *SCIENCE* **273**, 931-933, (1996)