

3次元TEMによるブロック共重合体マイクロ相分離構造の 格子欠陥と粒界構造の研究

Study of Lattice Defects and Grain Boundaries in Microphase-Separated Structures of Block Copolymers by Three-Dimensional Electron Tomography

長谷川 博一 (Hasegawa Hirokazu)

京都大学・大学院工学研究科・准教授



研究の概要

ブロック共重合体は自己組織化により小は10nm以下から大は100nm以上の様々な形状を持つ規則的周期構造を形成するため、ナノテク材料やそのテンプレートとしての利用が期待されている。しかし、ブロック共重合体を高度なナノテク技術開発に応用しようとする場合、その構造欠陥が大きな妨げとなっている。我々は3次元TEMによる格子欠陥や粒界構造の解析からその生成・消滅の機構を解明し、構造欠陥を制御する方法を開発する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子科学

キーワード：ブロック共重合体・マイクロ相分離構造・電子線トモグラフィー・格子欠陥・粒界構造・ナノテクノロジー

1. 研究開始当初の背景・動機

異種の高分子を化学結合により連結したブロック共重合体は、自己組織化により結晶のように規則的な周期構造（マイクロ相分離構造と呼ばれている）を形成するため、その構造を利用した低環境負荷・低エネルギー消費のナノテク技術が注目されている。しかしマイクロ相分離構造を応用するには格子欠陥や粒界構造といった構造欠陥による配列の乱れがその妨げとなっている。そのため、構造欠陥の制御法の開発が望まれている。一方、近年の電子線トモグラフィー（3次元TEM）によるナノ構造の3次元観察法の発展は目覚ましく、構造欠陥のような複雑な構造の解析に非常に有用である。

2. 研究の目的

我々はブロック共重合体マイクロ相分離構造中の構造欠陥はその構造相転移に伴い生成すると考えている。従って、格子欠陥や粒界構造を3次元TEM法により観察することによりその生成・消滅の機構を明らかにすることができれば、その制御法も開発できるはずである。このような予測に基づき、本研究では構造欠陥の3次元構造解明とその制御法の開発を目的とした。また、研究過程で得られた知見を利用した新規ナノテク材料開発についても計画に入れることとした。

3. 研究の方法

通常、3次元TEMを行うには1億円を越

える専用の透過型電子顕微鏡(TEM)が用いられるが、我々は既設の汎用型TEMを利用し、新たにマルチスキャンCCDカメラを取り付けるだけで3次元TEMを行う方法を確立した。また、ブロック共重合体の構造相転移過程を明確にするため、補助手段として小角X線散乱(SAXS)法による転移過程のその場観察等を平行して実施している。

4. これまでの成果

(1) ブロック共重合体/ホモポリマーブレンドにおける粒界構造と格子欠陥の解析

ジャイロイド構造と呼ばれる規則的な二重網目状のマイクロ相分離構造はフォトニック結晶としての利用が期待されている。しかし、そのためには大きな単結晶状のジャイロイド構造が必要である。我々はポリスチレン-ポリイソプレン(SI)ジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマーのブレンドをある条件下で溶液からゆっくりとキャストすると、ジャイロイド構造の「結晶粒」が大きく成長することを見いだした。先ずPL(多孔層状)構造ができ、それが変形してジャイロイド構造となる場合は、欠陥の少ない構造が得られる。成長途中のジャイロイド構造とPL構造との境界(粒界)を3次元TEMで観察すると、PL構造の層が交互にジャイロイド構造の2つの網目に変化していく様子が観察された(図1)。また、ジャイロイド構造のある特定の「結晶面」

が粒界になっていることがわかった。

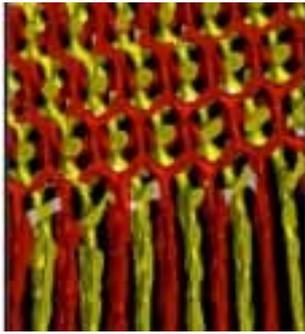


図1 ジャイロイド構造(上)と PL 構造(下)の粒界の3次元 TEM 像

また、ある条件下では不規則な網目構造が先ず現れ、それが不要なホモポリマーを排除しながらジャイロイド構造へと変化する。この場合、ジャイロイド構造中にトラップされたホモポリマーが欠陥(図2)となるため、欠陥の多いジャイロイド結晶ができる。この場合、線状欠陥の両側では上記の粒界と同じ結晶面が現れるのが興味深い。

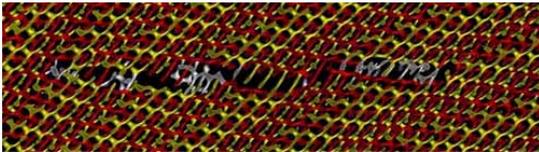


図2 ジャイロイド構造中の線状欠陥の3次元 TEM 像

(2) 薄膜中のシリンダー状マイクロ相分離構造の配向と粒界構造の制御

シリンダー状構造を基板上的薄膜中で直立させ、規則正しく配列させることができれば、ハードディスクなどの超高密度磁気記録材料を作る際のリソグラフィ用マスクとして用いることができる。我々は熱力学の原理を応用してポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体のシリ

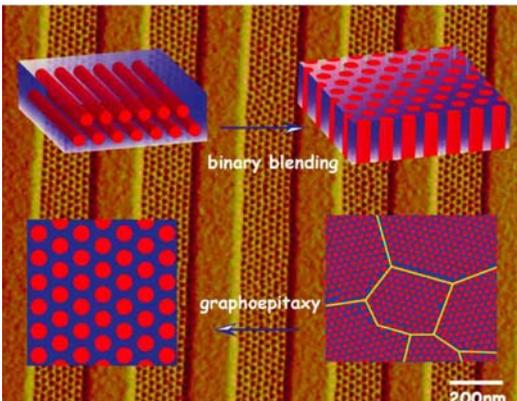


図3 溝の中に配列したシリンダー構造シリンダー状構造をシリコン基板上的作った溝

の中に規則正しく配列させることに成功した。(図3)

(3) ジブロック共重合体 Fddd 構造の発見

ジブロック共重合体を作る熱力学的に安定なマイクロ相分離構造としては、これまで球状構造、シリンダー構造、ラメラ(層状)構造、ジャイロイド構造の4種類が知られていた。我々はこの研究中に Fddd 構造という新しい共連続構造(図4)を SI ジブロック共重合体中に発見した。そして、これが熱力学的にも安定な構造であり、ラメラ構造や Gyroid 構造への構造変化も温度を変えれば可逆的に起きることを証明した。この変化の機構がわかれば、構造制御に応用できると考え、3次元 TEM を用いて構造変化の過程を研究中である。

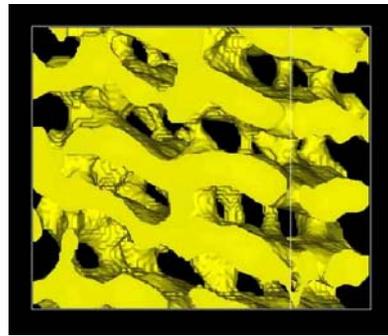


図4 Fddd 構造の3次元 TEM 像

5. これまでの進捗状況と今後の計画

ジャイロイド構造およびシリンダー構造に関する粒界構造・格子欠陥の研究では大きな成果があった。今後は Fddd 構造を中心とした研究を推進する。

6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)
1) Direct Visualization of the Perforated Layer/Gyroid Grain Boundary in a Polystyrene-block-polyisoprene/ polystyrene Blend by Electron Tomography, V. H. Mareau et al., *Macromolecules*, 40, 9032-9039, 2007.

2) Control of Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films with Homopolymers for Lithographic Application, H. Kitano et al., *Langmuir*, 23, 6404-6410, 2007.

3) Ordering Cylindrical Microdomains for Binary Blends of Block Copolymers with Graphoepitaxy, F. Chen et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 2137-2144, 2007.

4) Orthorhombic Fddd Network in Diblock Copolymer Melts, M. Takenaka et al., *Macromolecules*, 40, 4399 - 4402, 2007.

ホームページ等

<http://alloy.polym.kyoto-u.ac.jp/~sandbox>