

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14001

研究課題名(和文) ブロック共重合体の誘導自己組織化における相分離構造形成初期過程の実空間直接観察

研究課題名(英文) Direct real-space observation of phase separation mechanism of directed self-assembly in block copolymers

研究代表者

陣内 浩司 (Jinnai, Hiroshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20303935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ブロック共重合体(BCP)薄膜における誘導自己組織化(DSA)について、大気圧走査電子顕微鏡(ASEM)を用いて相分離構造形成のメカニズムを明らかにした。2年間の研究で以下の成果を得た。(1)2つのブロック鎖間の電子密度差の大きいPoly(styrene-b-ferrocenyldimethylsilane)(PS-b-PFS)を用いたところ、ミクロ相分離構造を無染色で観察できることが分かった。(2)PS-b-PFSのトルエン溶液を用いてミクロ相分離構造の形成過程の直接観察したところ、溶媒蒸発の最終段階で相分離構造が形成され、溶媒蒸発方向に配向してミクロ相分離構造が形成されることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We have studied self-assembling processes of block copolymers from solution state. The onset and initial stage of microphase-separation from substrate as the solvent evaporates were directly observed by a special type of scanning electron microscopy, called atmospheric scanning electron microscopy (ASEM). The block copolymer solution in atmospheric condition was separated from electron optics which is in high vacuum by 100 nm thick silicon nitride. The structure formation was observed from the bottom of the sample container. It was found that Poly(styrene-b-ferrocenyldimethylsilane) (PS-b-PFS) had enough electron density difference to produce contrast under ASEM. The poly(styrene-b-dimethylsiloxane), which is quite often used in self-assembling studies, showed no contrast under ASEM. The onset of the phase separation during the casting process was surprisingly late, only a few minutes before the complete evaporation of the solvent.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子物性 大気圧走査電子顕微鏡 ブロック共重合体 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

自己組織化は、分子間相互作用の巧みな制御により規則構造を有する分子集合体が自発的に発現する現象であり、自然界ではDNAやタンパク等の生体分子に見られる。高分子分野における自己組織化の代表例はブロック共重合体(block copolymers, BCP)のマイクロ相分離であり、これまで実験及び理論の両面から研究されてきた。最近、マイクロ相分離構造(以下、マイクロ構造)は半導体微細パターンニングや透過膜などへの応用が盛んに模索されており、マイクロ構造の高度な配向制御を目指した「誘導自己組織化(directed self-assembly, DSA)」は国内外でのホットピックである。DSAの本質は基板上に成膜されたBCP薄膜を熱や溶媒で“アニール(anneal)”する際の基板表面近傍および膜内におけるBCPの2つの自己組織化の競合ダイナミクスと言える。申請者はBCP薄膜中での配向制御過程を3次元電子顕微鏡法(transmission electron microtomography, TEMT)による3次元ナノ観察により検討してきたが、DSAの本質であるマイクロ構造の基板表面近傍での構造形成を捉えるには至っていない。

他方、申請者は、最新の電子顕微鏡法である大気圧走査電子顕微鏡(atmospheric scanning electron microscopy, ASEM)を用いて高分子ブラシの液中での膨潤過程を基板表面側から観察することに成功した。大気圧下で基板表面の構造観察が可能であるASEMは、溶媒アニール中におけるマイクロ構造の配向初期ダイナミクスの「その場」観察に最適であり、DSAにおける基礎的問題の解決に有用であることから本研究を提案に至った。

2. 研究の目的

成膜直後のBCP薄膜中では明確なマイクロ構造が形成されていない。この薄膜を溶媒の蒸気に曝すことで基板の表面エネルギー(濡れ性)・表面の粗さ・ガイドパターンの存在などの種々の“表面処理”によりマイクロ構造の配向が誘導される。本研究では、DSAの効果が最も顕著で微細パターンニングにも良く用いられる層状(ラメラ)構造を形成するBCPを用い、様々な表面処理を施したSiN基板上におけるBCPの構造形成初期の様子を基板表面近傍から直接観察することで、DSAにおけるマイクロ構造の配向誘導のメカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

一般的に電子顕微鏡を用いてBCPのマイクロ相分離構造を観察する際には、ポリマー相間の電子密度差を増強させるため、特定のポリマー相のみを重金属で染める“電子染色”を用いる。しかし、電子染色を行うことにより高分子の分子運動が制限されるため、本研究で目的としているDSA初期過程における

マイクロ相分離構造の形成ダイナミクスをその場観察することは困難となる。したがって、ASEMを用いてBCPの構造形成初期の様子をその場観察するために、無染色状態においてマイクロ相分離構造が観察可能なBCPおよびASEMの観察条件を探索した。さらに、BCP薄膜の成膜時におけるマイクロ相分離

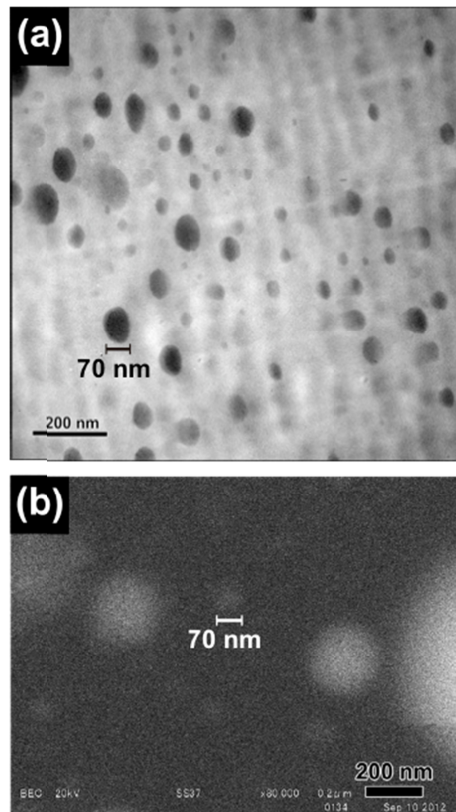


図 1.PS-*b*-PFS フィルムの(a)TEM 像および(b)ASEM 像.

造の形成過程の直接観察を試みた。

4. 研究成果

DSAで頻りに用いられているPoly(styrene-*b*-methyl methacrylate)(PS-*b*-PMMA)を試料とし、ASEMによる無染色観察を行ったところ、明瞭なコントラストが得られる観察条件を見出すことは難しかった。そこで、2つのブロック鎖間の電子密度差の大きい、Poly(styrene-*b*-ferrocenyldimethylsilane)(PS-*b*-PFS, Mn(PS): 65,000, Mn(PFS): 24,000, Mw/Mn: 1.15)を用いて検討を行った。図1にPS-*b*-PFSフィルムの透過型電子顕微鏡(TEM)像およびASEM像を示す。TEM像においてFe原子を有しており電子密度が高いPFS相が暗部を、PS相が明部であることから、フィルム中で球状のPFS相が形成されていることがわかる。一方、ASEM像では球状の明部が観察された。ASEMでは、反射電子を結像に用いており、その強度は原子番号(Z)に依存するため、ASEM像で観察された球状ドメインがPFS相であり、マイクロ相分離構造を無染色状態で明瞭に観察す

ることに成功した。

次に、PS-*b*-PFS 薄膜の成膜時におけるミクロ相分離構造の形成過程の直接観察を試みた。まず、使用する溶媒の電子線に対する安定性を検討した。PS-*b*-PFS の良 溶媒であるクロロホルムおよびトルエンに電子線を照射したところ、クロロホルムでは電子線照射により分解する様子が観察されたのに対して、トルエンは分解や重合反応が起こらず安定していた。そこで、PS-*b*-PFS のトルエン溶液を用いてミクロ相分離構造の形成過

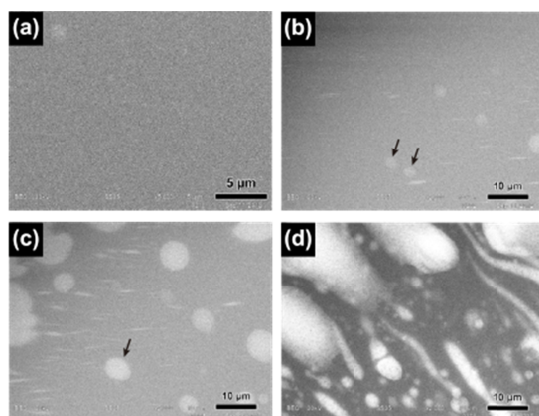


図 2. PS-*b*-PFS トルエン溶液からのキャストフィルム作製時のその場 ASEM 観察。溶液キャスト後、(a)33min, (b)44min, (c)45.5min, (d)47.75min における ASEM 像

程の直接観察を行った。図 2 に溶媒蒸発過程における ASEM 像を示す。PS-*b*-PFS 溶液キャスト直後から 33 分後までは相分離構造が観察されなかったが、44 分経過後に PFS の球状ドメインが観察され始めた。図 2 中の黒色矢印で示した 2 つの PFS 球状ドメインが 44.5 分後において融合する様子が観察された (図 2c, 黒色矢印)。その他の PFS ドメインについても粗大化していく様子が観察され、47.75 分後に構造変化が停止した。これより、ミクロ相分離構造は溶媒蒸発の最終段階 (約 3.75 分) で起こっていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Direct three-dimensional imaging of the fracture of fiber-reinforced plastic under uniaxial extension: Effect of adhesion between fibers and matrix, H. Saito, Y. Aoyanagi, T. Mihara, T. Tanaka, T. Higuchi, H. Morita* and H. Jinnai*, **Polymer**, 査読有, 116, 556-564 (2017). DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.072
Three-dimensional visualization and characterization of polymeric

self-assemblies by transmission electron microtomography, H. Jinnai*, T. Higuchi, X. Zhuge, A. Kumamoto, K. J. Batenburg and Y. Ikuhara, **Acc. Chem. Res.**, 査読有, 50, 1293-1302 (2017). DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00103
Controlled Self-Assemblies of Polystyrene-*block*-polydimethylsiloxane Micelles in Cylindrical Confinement through a Micelle Solution Wetting Method and Rayleigh-Instability-Driven Transformation, H.-W. Ko, T. Higuchi, C.-W. Chang, M.-H. Cheng, K. Isono, M.-H. Chi, H. Jinnai* and J.-T. Chen*, **Soft Matter**, 査読有, 13, 5428-5436 (2017). DOI: 10.1039/C7SM01024A

〔学会発表〕(計 5 件)

“Challenges for 3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy -towards large volume dynamical 3D imaging -”, by Hiroshi Jinnai, 30th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC-2017) (2017)

“Nano-scale structural observations of unstained polymeric materials by transmission electron microscopy” by Hiroshi Jinnai, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2017 (2017)

“Some challenges for 3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy” by Hiroshi Jinnai, International Symposium on Polymer and Condensed Matter Physics (2017)

“In situ nano-scale observations of polymeric materials under extension by electron microscopy” by Hiroshi Jinnai, Japan-Taiwan Bilateral Symposium - Polymeric Materials for Future Vehicles - (2017)

“3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy - towards large volume dynamical 3D imaging -”, by Hiroshi Jinnai, The 35th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35) (2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

陣内 浩司 (JINNAI, Hiroshi)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20303935

(2)研究分担者

樋口 剛志 (HIGUCHI, Takeshi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：50547304

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし