

平成22年 5月28日現在

研究種目：基盤研究（S）
 研究期間：2005～2009
 課題番号：17105004
 研究課題名（和文） 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
 研究課題名（英文） Study of Lattice Defects and Grain Boundaries in Microphase-Separated Structures of Block Copolymers by Three-Dimensional Electron Tomography
 研究代表者
 長谷川 博一（HASEGAWA HIROKAZU）
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：60127123

研究成果の概要（和文）：ブロック共重合体は自己組織化によりナノメートルオーダーの様々な形状を持つ規則的周期構造を形成し、ナノテク材料としての利用が期待されている。それにはそれらのナノ構造の制御が大きな課題であるが、本研究では3次元TEMによるブロック共重合体の格子欠陥や粒界構造を解析することによりその生成・消滅の機構を解明し、ブロック共重合体のナノ構造制御法に関する最も重要な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Block copolymers self-assemble into regular periodic structures of the order of 10-100 nm with various shapes. Therefore, it is expected to use them for the application as nanotechnology materials. For that purpose, the control of their nanostructures is the big problem. In this study we elucidated the mechanism of formation and extinction of the lattice defects and grain-boundary structures by analyzing their structures with a 3D-TEM technique and obtained the most important knowledge on the controlling technique of nanostructures in block copolymers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	23,700,000	7,110,000	30,810,000
2006年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2007年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2008年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2009年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
総計	79,700,000	23,910,000	103,610,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ブロック共重合体・マイクロ相分離・電子線トモグラフィー・3次元構造解析・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

高分子は主として炭素原子が多数鎖のようにつながった線状分子であり、折れ曲がった不規則な形状をしている。ブロック共重合体は2種あるいはそれ以上の種類の異なる

高分子を化学結合で連結した構造を持つ、自然界には存在しない物質である。異種の高分子間に反発力が働くとき、同種の高分子同士が寄り集まるが、異種高分子間の結合のため高分子のサイズ程度の結晶構造のように極

めて規則性の高い周期構造を自己組織化により形づくる。この構造はマイクロドメイン構造と呼ばれるが、異種高分子の比率を変えることにより、球状、シリンダー状、交互層(ラメラ)状、網目状など、様々な形状のマイクロドメインを作ることができ、そのサイズは高分子の長さを変えることにより、10nm (1nmは1mの10億分の1)から100nmを超えるものまで自在に作製できる。ブロック共重合体を構成する高分子自体が導電性や光電効果などの機能を持つ場合や、金属ナノ微粒子などの機能性物質をマイクロドメイン中に閉じ込めたものは、ナノテク材料として種々の応用が期待できる。しかし、高度な利用法に用いる場合は、そのマイクロドメイン構造を厳密に制御して目的に応じた形状やサイズを作り出すことはもちろん、欠陥のない構造を作り出さなければならない。その際一番問題とされるのは、通常の作製法ではマイクロドメインがあたかも微結晶が多数寄り集まったような「ポリグレイン構造(単結晶のようにマイクロドメインが規則的に並んだ領域をグレインという)」ができ、単結晶状の「モノグレイン」構造が得られないことである。隣接グレイン間の境界にはグレインバウンダリー(粒界)構造と呼ばれる構造欠陥が存在する。また、グレイン中のマイクロドメイン配列に生じた構造欠陥も皆無であることが望ましい。ところが、このようなマイクロドメイン構造の欠陥は3次元的に複雑な構造をしており、従来の構造解析手法で解析することは困難であった。そこで我々は近年開発された電子線トモグラフィ(3次元TEM)法に着目し、これを用いて構造欠陥の複雑な構造を解析することを目指した。

2. 研究の目的

我々の研究の最終目的は欠陥のない「モノグレイン」からなるブロック共重合体マイクロドメイン構造を作製する方法を確立することである。そのため、本研究ではポリグレイン構造を持つブロック共重合体中の粒界構造や構造欠陥がどのようにして生成し、また消滅するのか、そのメカニズムを3次元TEM観察を用いて明らかにし、マイクロドメイン構造制御に必要な基礎的知見を得ることを目的とした。我々は粒界構造や構造欠陥はブロック共重合体が異種高分子が混ざり合った状態(無秩序状態)からマイクロドメイン構造を形成する過程(相転移あるいは秩序-無秩序転移)やマイクロドメインがある形状(例えばラメラ)から他の形状(例えばシリンダー状)に転移(秩序-秩序転移)する過程でできると考えている。従って、まずこれらの転移過程を明らかにし、その各段階における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に関する基礎的知見の収集を目的とした。また、得られた知見を利用した新規ナノテク材料の開発も行った。

3. 研究の方法

研究開始当初、高分子材料の3次元TEM技術は未だ未熟な段階にあった。また、3次元TEM専用機は高価であり、本研究費ではとても購入可能な価格ではなかった。そこで、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相転移過程を明確にし、観察される粒界構造や欠陥構造が転移のどの段階で生じたものかを正確に知るため、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並行して実施した。

ブロック共重合体は異種高分子間の反発力の強さにより、これが弱い場合(弱偏斥)と強い場合(強偏斥)に分かれ、この二つの場合で生成するマイクロドメイン構造や構造変化の挙動が大きく異なる。我々は、両者について異なる実験対象を選択し、そのそれぞれについて、それらの特徴を考慮した上で、実験を計画した。弱偏斥では融液の温度変化により秩序-無秩序転移や秩序-秩序転移が起きるので、それらの転移途中における構造を観察するため、短い分子の(低分子量の)ポリスチレンとポリイソブレンからなるブロック共重合体(PS-PI)を特定の組成範囲で僅かずつ組成を変えながら多数合成して用いた。また、強偏斥では長い分子の(高分子量の)PS-PIブロック共重合体とポリスチレンとの混合物を有機溶媒トルエンに溶かし、その溶媒を蒸発させる過程で生成する構造を観察した。

4. 研究成果

本研究の成果を総合すると、弱偏斥および強偏斥それぞれの場合におけるブロック共重合体のマイクロドメイン形成に関する重大な知見が得られた。この知見を利用することによって、粒界構造や構造欠陥を制御する方法も自明となった。

強偏斥の場合、異種高分子間の反発力が強いいため異種マイクロドメインの境界(界面)において両成分が混ざり合うことはほとんどなく、異種高分子間の化学結合点は界面に強く拘束される。そのため両高分子の比率によって決まる界面の曲率がマイクロドメインの形状を決定づける。したがって、その規則性は長距離に及ぶものであるが、構造形成は先ず核となる構造が形成し、それが大きくなって行く(核生成・成長)過程によるため、多

数の核が同時に生成すればポリグレイン構造となってしまう。従って、核の生成を少数に押さえてやれば、ポリグレイン構造すなわち粒界構造の生成を抑制することが出来る。また、粒界構造はエネルギー的に不安定な構造であるため、緩和現象により時間とともに解消され、モノグレイン構造へと変化するはずであるが、実際には高分子量であるが故に粘度が高く、高分子の分子運動が大きく制限されるため、この緩和には無限に長い時間が必要となって来る。高分子の可動性をあげるには溶媒で希釈する方法が一番簡単であるが、溶媒は同時に異種高分子間の反発力を下げることができ、強偏斥の条件を保つことができない。そこで、我々は一方の高分子に対し、貧溶媒となるような溶媒を僅かに加えることにより、強偏斥のまま溶液濃度を下げる方法を提案した。これにより分子量が100万以上という超高分子量ながら数cmのサイズを持つ大きな「単結晶」(モノグレイン)を得ることが出来ることを確認した。この方法はブロック共重合体を用いて光を制御するフォトニック結晶を作製するための有力な方法として注目されている。

弱偏斥の状態はこれとは大きく異なる。異種高分子間の反発力が弱い場合、両高分子はその境界付近でかなりの割合で混合している。そのため、化学結合点も境界付近ではかなりの幅を持って分布し、一方の高分子の濃度が高い所と低い所が空間全体にわたり周期的に分布した状態を取っている。そのため、この濃度分布の周期性がマイクロドメイン構造を支配しており、強偏斥の場合のような界面による支配は小さい。また高分子の可動性は非常に高く、マイクロドメインからの高分子の引き抜きなども頻繁に起きている。従って、長距離に及ぶ周期性は保たれるものの、局所的には欠陥の多い構造となっている。しかし、その配向に関しては比較的制御し易く、欠陥があまり問題にならない材料に向いている。

ブロック共重合体のマイクロドメイン構造制御に関する以上のような結論が得られ、今後のブロック共重合体研究に資するところが多いと思われるが、これらは以下の具体的な研究成果を総合して得られた結果である。

(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：強偏斥にあるポリスチレン-ポリイソプレン(PS-PI)ジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマー(HS)の混合物は、**complex phase window** と呼ばれる非常に狭い組成領域において、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や **perforated layer (PL)** と呼ばれる孔層状 (PL) 構造、スポンジと呼ばれる不規則な網目構造が出現する。この組成を持つ混合物を様々な条件で

溶液からキャストすると、まず PL 構造やスポンジ構造ができ、それがジャイロイド構造へと変化する過程が観察できた。この観察結果から以下のことが判明した。

①スポンジ構造からジャイロイド構造へと変化する場合、余分な HS がジャイロイドグレインから排斥される。このことは、PS-PI の本来とるべき曲率 (自発的曲率) の界面からなる構造 (この場合ジャイロイド構造) が安定であり、そのマイクロドメイン形成に不必要な HS を排斥することによりジャイロイド構造の「結晶化」が進行する。(界面曲率による支配)

②ジャイロイドグレインは HS を排斥すると同時に、グレイン間の衝突・合体によっても成長するが、グレイン中にトラップされた HS が凝集し欠陥構造 (図1に一例を示す) の原因となる。しかし、HS の凝集体以外のジャイロイド構造に欠陥は見られない。(HS 凝集体による欠陥構造は意図的に欠陥を導入する手法として有力であると思われる。)

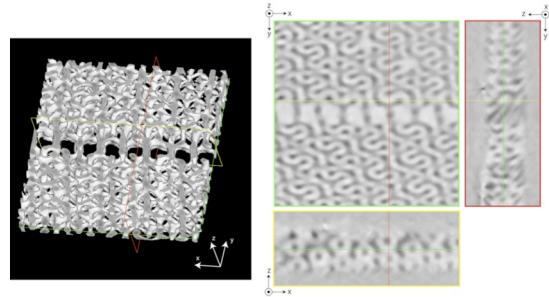


図1 ジャイロイドグレイン中の線状欠陥構造の3次元TEM像

③ジャイロイド構造が PL 構造から成長する場合は PL 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エピタキシャル成長の場合 (図2) と非エピタキシャル成長の場合がある。

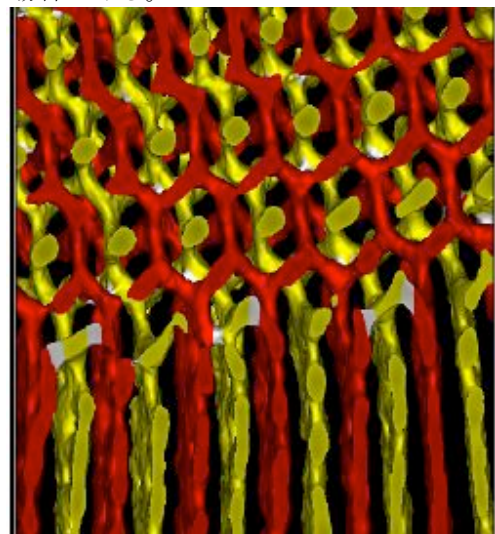


図2 ジャイロイド構造(上側)と PL 構造(下側)の粒界の3次元TEM像。赤・黄2組のジャイロイド網目が赤・黄交互のPL層と連結。

(2) ジブロック共重合体 Fddd 構造の発見と解析： 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。我々はこの弱偏斥における PS-PI ジブロック共重合体におけるこれらの構造間の秩序-秩序転移の研究の過程において、これらに加え、Fddd 構造という新しい共連続構造 (図3) を発見した。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。また、Fddd 構造が出現する領域を相図上で明らかにした。さらに、ラメラ-Fddd 構造-ジャイロイド構造の転移の機構を解明するとともに、その構造を3次元 TEM を用いて詳細に観察した結果、弱偏斥におけるこれらの構造、特にジャイロイド構造 (図4) は教偏斥の場合と比較して非常に欠陥の多い構造であることを見出した。

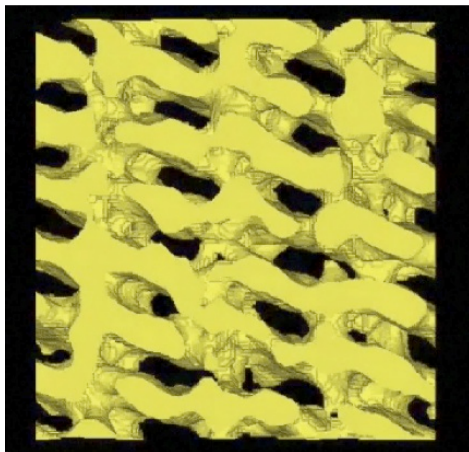


図3 Fddd 構造の3次元 TEM 像

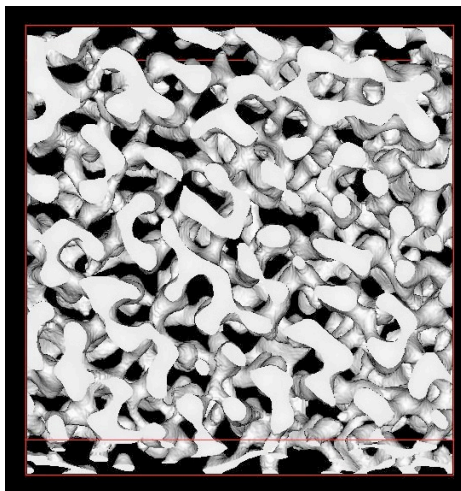


図4 弱偏斥におけるジャイロイド構造の3次元 TEM 像

(3) 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技術の開発： 基板上の薄膜中においてブロック共重合体シリンダー状マイクロドメイン構造を基板と垂直に直立させ、粒界構造を解消して規則正しく配列させる技術はナノリソグラフィーの分野において強く求められている。本研究で得られた基礎的知見に基づき、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ンダー状構造をシリコン基板上に作製した溝の中に、あるいは化学修飾を施した基板上に規則正しく配列させることに成功した。特に後者の場合、基板に施した電子ビーム描画によるパターンの欠陥を補完することや、パターン間を補間してシリンダーの数密度を9倍に上げることに成功している。(図5)

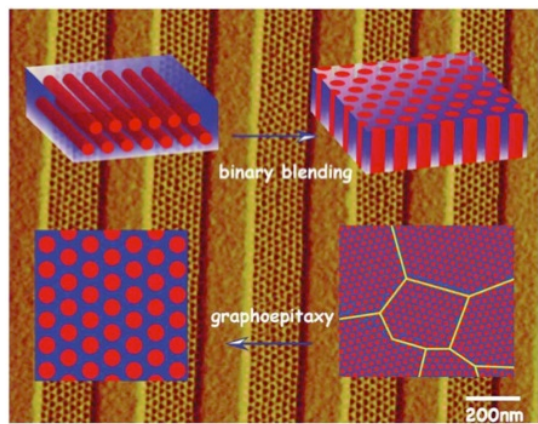


図5 溝の中に配列したシリンダー構造

(4) 金属ナノ微粒子のマイクロドメイン中への選択的導入技術の開発： 金属微粒子をブロック共重合体の一方のマイクロドメイン中に選択的に導入し、マイクロドメインの規則構造を利用して配列させる技術はマイクロドメイン構造の機能化を図る場合、非常に重要である。これまで多くの研究がなされて来ているが、金属微粒子の導入量が上がらない、選択性が悪い、微粒子の導入によりマイクロドメイン構造が乱れ、構造欠陥が増加する等の問題があった。本研究ではラメラ構造を形成するポリイソプレンとポリ2ビニルピリジンからなるジブロック共重合体 (PI-P2VP) を用い、あらかじめ規則正しいラメラ構造を形成させた上、その構造を架橋によって固定し、その後パラジウム錯体をマイクロドメイン中に浸潤させ、P2VP ミクロドメイン中で選択的に還元反応を起こさせることにより、金属パラジウム微粒子を P2VP ミクロドメイン中に選択的に導入する (図6) 技術を開発した。さらに3次元 TEM を用いてパラジウムナノ微粒子のサイズや分布が正確に求められることを示すと同時に、この方法により、厚いフィルム中にも均一に微粒子が導入できることを示した。

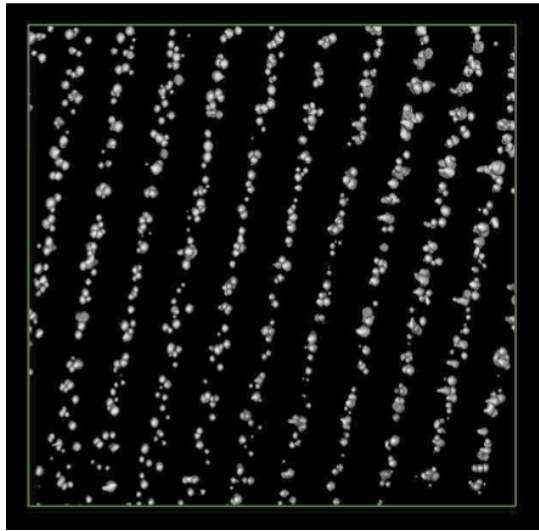


図6 ラメラ状マイクロドメイン中に配列したパラジウムナノ微粒子の3次元TEM像

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 48 件)

- ① R.-M. Ho, Y.-W. Chiang, C.-K. Chen, H.-W. Wang, H. Hasegawa, S. Akasaka, E. L. Thomas, C. Burger, B. Hsiao, Block Copolymers with a Twist, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131, 2009, 18533-18542.
- ② M. I. Kim, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito, M. Takenaka, Determination of the *Fddd* Phase Boundary in Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymer Melts, *Macromolecules*, 査読有, 42, 2009, 5266-5271.
- ③ Y. Tada, S. Akasaka, M. Takenaka, H. Yoshida, R. Ruiz, E. Dobisz, H. Hasegawa, Nine-fold Density Multiplication of hcp Lattice Pattern by Directed Self-assembly of Block Copolymer, *Polymer*, 査読有, 50, 2009, 4250-4256.
- ④ S. Akasaka, H. Mori, T. Osaka, V. H. Mareau, H. Hasegawa, Controlled Introduction of Metal Nanoparticles into Microdomain Structure, *Macromolecules*, 査読有, 42, 2009, 1194-1202.
- ⑤ Y. Tada, S. Akasaka, T. Inoue, H. Yoshida, H. Hasegawa, E. Dobisz, D. Kercher, M. Takenaka, Directed Self-Assembly of Diblock Copolymer Thin Films on Chemically-Patterned Substrates for Defect-Free Nano-Patterning, *Macromolecules*, 査読有, 41, 2008, 9267-9276.
- ⑥ M. I. Kim, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito, M. Takenaka, Stability of the *Fddd* Phase in Diblock Copolymer Melt, *Macromolecules*, 査読有, 41, 2008, 7667-7670.
- ⑦ F. Chen, S. Akasaka, T. Inoue, M. Takenaka, H. Hasegawa, H. Yoshida, Ordering Cylindrical Microdomains for Binary Blends of Block Copolymers with Graphoepitaxy, *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有, 28, 2007, 2137-2144.
- ⑧ V. H. Mareau, S. Akasaka, T. Osaka, H. Hasegawa, Direct Visualization of the Perforated Layer/Gyroid Grain Boundary in a PS-*b*-PI/PS Blend by Electron Tomography, *Macromolecules*, 査読有, 40, 2007, 9032-9039.
- ⑨ V. H. Mareau, T. Matsushita, E. Nakamura, H. Hasegawa, Growth of Gyroid Grains in the Complex Phase Window of PS-*b*-PI/PS Blends, *Macromolecules*, 査読有, 40, 2007, 6916-6921.
- ⑩ M. Takenaka, T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Shimizu, M. I. Kim, H. Hasegawa, Orthorhombic *Fddd* Network in Diblock Copolymer Melts, *Macromolecules*, 査読有, 40, 2007, 4399-4402.
- ⑪ H. Kitano, S. Akasaka, T. Inoue, F. Chen, M. Takenaka, H. Hasegawa, H. Yoshida, H. Nagano, Control of Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films with Homopolymers for Lithographic Application, *Langmuir*, 査読有, 23, 2007, 6404-6410.

[学会発表] (計 76 件)

- ① H. Hasegawa, S. Akasaka, A. Mitani, T. Osaka, H. Iatrou, N. Hadjichristidis. Two-Step Microphase Separation of Triblock Terpolymers--A New Way to Create Complex Morphologies, Meeting to Celebrate the Barry Ninham Chair of Natural Science, Shine Dome, Australian Academy of Science, Australian National University, Canberra, Australia, December 8, 2008
- ② H. Hasegawa, S. Akasaka, T. Okamoto, V. H. Mareau, T. Osaka, T. Matsushita, Electron Tomography Study of the Ordering Process of Double-Gyroid Network Structures in Block Copolymer/Homopolymer Blends, MRS Fall Meeting 2008, Boston, USA, December 1 - 5, 2008.
- ③ H. Hasegawa, V. H. Mareau, S. Akasaka, T. Okamoto, T. Osaka, T. Matsushita, TEM Tomography Observation of the Defects and Grain Boundaries in Block Copolymer Double Gyroid Network Structures, 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9), ICC Jeju, Jeju, Korea, November 2-7, 2008.
- ④ S. Akasaka, A. Mitani, T. Osaka, H. Hasegawa, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, Novel

Network-Forming Microdomain Structures in ABC Triblock Terpolymers, MACRO 2008, Taipei, Polymers at Frontiers of Science and Technology Symposium 4. Nanostructured Polymeric Materials, Taipei, Taiwan, June 29-July 4, 2008.

- ⑤ H. Hasegawa, Control of Nanopatterns in Block Copolymer Systems, Chemical Congress - 2008 Chemistry for Sustainable Development, Nepal Chemical Society, Kathmandu, Nepal, May 23-25, 2008.
- ⑥ H. Hasegawa, V. H. Mareau, S. Akasaka, T. Okamoto, T. Osaka, T. Matsushita, Defects and Grain Boundaries in Block Copolymer Double Gyroid Network Structures, International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials Based on Self-Assembly and Self-Organization, Miraikan-national Museum of Emerging Science and Innovation, Tokyo, Japan, March 3-5, 2008.
- ⑦ H. Hasegawa, S. Akasaka, S. Nishitsuji, M. I. Kim, T. Wakada, H. Shimizu, K. Saijo, M. Takenaka, Complex Phases in Diblock Copolymer Systems, 11th International Seminar on Elastomers (ISE '07), Freiburg, Germany, September 23-27, 2007.
- ⑧ H. Hasegawa, H. Kitano, S. Akasaka, T. Inoue, F. Chen, M. Takenaka, H. Yoshida, Control of Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films for Lithographic Application, Seventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-7), Noyori Conference Hall, Nagoya University, Nagoya, Japan, January 23-25, 2007.
- ⑨ H. Hasegawa, S. Akasaka, T. Osaka, K. Yamauchi, T. Kaneko, Y. Nishikawa, H. Jinai, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, G. Schröder, S. T. Hyde, Structure Analysis of Complex Microdomain Structures of Block Copolymers by 3D Electron Tomography, International Symposium on Polymer Physics (PP'2006, Suzhou), Suzhou Hotel, Suzhou, China, June 1-5, 2006.
- ⑩ H. Hasegawa, Control of Block Copolymer Microdomain Structures for Nanopatterning, Symposium for the 21st Century COE Program "Global Renaissance by Green Energy Revolution", Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Japan, January 26-27, 2006.

[図書] (計 5 件)

- ①長谷川博一・他、共立出版、高分子先端材料 One Point 別巻 高分子分析技術最前線 (分担執筆)、2007、192(12)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ① 名称：高分子薄膜、パターン基板、磁気記録用パターン媒体及びこれらの製造方法
発明者：長谷川博一、竹中幹人、陳 楓、吉田博史
権利者：京都大学、日立製作所
種類：特願
番号：2007-072344
出願年月日：2007年3月20日
国内外の別：国内
- ② 名称：微細構造体、パターン媒体の製造方法_評価
発明者：長谷川博一、竹中幹人、陳 楓、吉田博史、長野秀樹
権利者：京都大学、日立製作所
種類：特開
番号：2007-313568
出願年月日：2006年5月23日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 博一 (HASEGAWA HIROKAZU)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60127123

(2) 研究分担者

竹中 幹人 (TAKENAKA MIKIHITO)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：30222102

西条 賢次 (SAIJO KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60115847