

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007 ~ 2008  
 課題番号：19340117  
 研究課題名 (和文) 電場下における高分子ブロック共重合体の秩序・無秩序相転移  
 ダイナミクス現象の解明  
 研究課題名 (英文) STUDIES ON ORDER-DISORDER PHASE TRANSITION DYNAMICS OF BLOCK  
 COPOLYMER MELT UNDER ELECTRIC FIELD  
 研究代表者  
 谷口 貴志 (TANIGUCHI TAKASHI)  
 山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：60293669

研究成果の概要： 高分子ブロック共重合体は、数十 nm サイズで均一なマイクロ相分離構造を形成するため、近年、この構造を制御する技術の確立が望まれている。その技術として電場による制御が期待されている。本研究では、電場下での高分子ブロック共重合体の相構造形成時のラメラの配向度の経時変化を、時分割小角 X 線散乱実験を用いて、また構造を原子間力顕微鏡像を用いて測定を行った。これらの実験と数値計算シミュレーションから「電場下での配向機構は電場下でのラメラ相グレインの回転運動に由来している」ことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理 化学物理

キーワード：高分子ブロック共重合体、電場、メソ構造、構造制御、配向、相転移ダイナミクス、コンピュータシミュレーション、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

高分子ブロック共重合体は、ある温度領域において数十 nm で層間隔が均一な相分離構造を形成するという他の材料にはない特異な性質を示す。このスケールは将来の集積回路パターンのスケールと一致するため、この高分子ブロック共重合体を用いたパターンニング技術の発展が注目されている。そこで必要となるのが、高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離構造、例えばラメラ状ドメインのラメラ面方向を人工的に制御する技術である。この技術として様々な外場（電場、磁場、音場、流動場等）による制御が期待される。中でも電場は、発生装置

や印加方法が簡単で、局所的な印加ができ、減衰もほとんど起こらないという特徴をもっている。そのため、電場印加による制御は高分子ブロック共重合体の構造制御方法として近年非常に期待されており、研究報告も増加してきている。しかしそれらの研究のほとんどが熔融はしているが相分離構造を形成している系に電場を印加し、ランダムなラメラ状ドメイン（ラメラ面が様々な方向を向いている）を電場方向に配列させるという方法を取っていた。このような方法で構造を電場方向に配向させるためには、数十 kV/mm という非常に高い電場強度が必要であることが報告されていた。そこで我々は、より低い電場強度でラメラ状ド

メインを配列させる方法がないか検討を行って行く中で、無秩序状態からランダムなラメラ状ドメインが形成される相転移現象に着目した。相転移に関する今迄の知見から秩序・無秩序相転移点（以下  $T_{ODT}$ ）近傍では状態が外部からの刺激に対して非常に大きな応答を示すことがわかっており、相転移点近傍のダイナミクスをうまく利用することで、低電場で容易に高配向の構造が得られるのではないかと考えた。そして、本研究者らの申請時までの予備的な研究により、 $T_{ODT}$  近傍では数 kV/mm という以前の約 10 分の 1 という低電場強度で電場方向へのラメラ状ドメインの配列を実現できることを確認していた。

## 2. 研究の目的

1. 研究の背景で述べたように、高分子ブロック共重合体の秩序・無秩序相転移点（ $T_{ODT}$ ）近傍で系に電場を印加すると、数 kV/mm という以前の研究で必要と報告された電場強度の約 10 分の 1 の低電場強度で、ラメラ状ドメインの電場方向への配列を実現できることを確認していた。しかし、なぜこのような低電場で配向が実現できたのか、また配向へ至る動的過程はどのようになっているかに関しては全く解明されていなかった。よって、本研究題目を「電場下における高分子ブロック共重合体の秩序・無秩序相転移ダイナミクス現象の解明」とし、「 $T_{ODT}$  近傍での低電場強度によるラメラ状ドメイン配向のメカニズムを実験と数値シミュレーションの 2 つのアプローチにより解明すること」を目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、研究方法の全体の流れを述べ、この詳しい研究方法について述べる。

当研究では、電場下での無秩序状態から秩序状態（或いはその逆）への構造変化の動的過程を実験と理論の比較から解明していく。数十 nm オーダーであるドメインの構造を本学既存の小角 X 線散乱（SAXS）装置で解析し、サブミクロン～数 mm オーダーであるグレインの構造を SAXS で解析する。またこれらの実験結果から構造変化のタイムスケールを割り出し、各時間にサンプルを急冷し、内部構造の変化の可視化を原子間力顕微鏡により行う。また、実験の状態を再現した数値計算シミュレーションを行い、理論的に実験と同様の解析を行っていく。得られた実験結果とシミュレーションの結果を比較し、電場下におけるブロック共重合体の秩序・無秩序相転移現象のメカニズムと構造形成の過程の解明を行う。

### (1) 試料の選定

サンプルはポリイソプレン（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)を使用する。これは研究目的で述べた当研究の予備実験で用いた試料であり、これまでの調査からこのポリマーは 90 付近で秩序相と無秩序相が共存する構造を形成することを確認している。また、この温度領域で電場を印加することにより、研究目的で述べた電場方向に配列したドメインを有するグレインが無秩序相に分散することを確認している。

### (2) 基礎物性測定

実験の状態を出来る限り再現した数値計算を行うため、選定したサンプルの粘性等の物性測定を行う。これらの測定は当研究室、及び本学に既存の装置により測定可能である。また、SAXS 測定により  $T_{ODT}$  を調査し、AFM による可視化からどのような相分離構造を示すか確認する。

### (3) 電場下での相構造の動的変化の調査

#### SAXS測定の温度プログラム

1. サンプルを加熱し、 $T_{ODT}$  よりも高い温度にする： $T_{ODT}$  を超えると、グレイン同士が接している界面（ディフェクト）から無秩序状態（相溶状態）へと転移していく。
2.  $T_{ODT}$  より高い温度で保持する：転移が進み、系全体が無秩序状態となる。この時点でサンプルへの電場印加を行う。
3.  $T_{ODT}$  近傍まで降温する：電場は印加させたまま保持する。無電場下であれば、秩序・無秩序相転移温度に至るとグレインの核が生成し、成長していく。
4.  $T_{ODT}$  近傍で保持する：電場は印加させたまま保持する。無電場下であれば、グレインの成長が進行し、グレイン同士の衝突が生じ、系全体にランダムな方向へ配列したミクロ相分離ドメインが形成される。温度によっては、グレイン（秩序相）と無秩序相が共存したまま保持される。

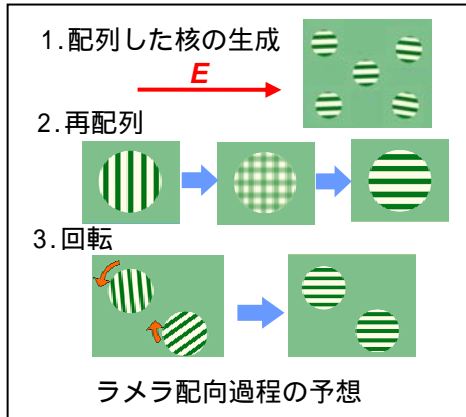
2. ~ 4. において時間分解 SAXS 測定を行い、構造変化ダイナミクスを明らかにしていく。

#### SAXS測定（ドメインの解析）

SAXS測定では、数十nmオーダーの構造、即ちドメインについての解析を行う。実験結果の解析により系が秩序構造、無秩序構造、もしくは秩序相と無秩序相が共存する構造のどの状態にあるのか、またドメインの電場方向への配列度合いを明らかにすることが出来る。上記の2. ~ 4. の過程で SAXS 測定を行うことにより、電場下における構造の経時変化を明らかにする。実験は本学の SAXS 装置により行う。この SAXS 装置は高輝度 X 線を発生し、数分単位での時間分解測定が可能である。この実験を遂行する上で必要となる温度制

御と電圧印加可能なサンプルホルダーを作製する。これは本学に既存の装置を改良することで作製可能である。

具体的にラメラ面の配向過程として次の3つが考えられる。



1. 配向したラメラが核生成する。
2. ランダムな方向を向いた多数のラメラグレインが出現し、その後、ラメラ間を電場方向につなぐ拡散過程により、ラメラが配向する。
3. ランダムな方向を向いた多数のラメラグレインが出現し、その後、各々のグレインが回転し、電場方向に配向する。

以上のうちどれが主要な配向過程かを散乱データの解析とシミュレーション結果との比較から解明していく。

#### (4) 内部構造の可視化

(3)において見積もられた構造変化のタイムスケールの範囲内での様々な時刻における内部構造の可視化を行う。その方法は $T_{ODT}$ 近傍の各温度で保持したサンプルを急冷しAFMにより測定する。(3)のSAXS測定とAFMの結果を照らし合わせ、電場下での構造変化を明確にする。

#### (5) 計算機シミュレーション

本研究での数値シミュレーションは熱揺らぎの効果と流体力学的効果を更に考慮し、秩序・無秩序相転移を擬一次相転移(ブラゾフスキー効果)として扱うことで、配列した核の生成やグレインの回転による配向の可能性について調べる。これにより、 $T_{ODT}$ 近傍の実際の系において起こるグレインと無秩序相の共存を再現することが可能になる。これに電場の効果を考慮し、 $T_{ODT}$ 近傍における電場下でのブロック共重合体の構造変化ダイナミクスの計算機シミュレーションを行う。これは実験と並行して行っていく。

理論モデルの構築、及びプログラムの開発は平成18年度から進めるが、平成19年度からは本格的な数値計算を行う。

#### (6) 実験とシミュレーションの結果の比較

得られた実験とシミュレーション結果を比較する。主に、温度、電場強度がグレインの形状、ドメインの配向性、構造変化様式、構造変化速度などへ及ぼす影響を調べ、最終的に $T_{ODT}$ 近傍における電場下でのブロック共重合体の構造変化メカニズムを解明する。

## 4. 研究成果

### 実験

試料として水素添加されたポリイソブレンとポリイソブチルメタクリレートのジブロック共重合体 P(I-b-iBuMA)を用いた。この試料は、 $M_n=15,800$ , PI/PiBuMA=52/48 (wt%)の成分で構成されるが、その中に $M_n=82,800$ , PI/PiBuMA = 10/90(wt%)の高分子量成分が9 wt%程度が混入されている。この試料に対して小角X線散乱(SAXS)測定および原子間力顕微鏡(AFM)による解析を行った結果、秩序-無秩序転移温度 $T_{ODT}$ は $92.5 \pm 2.5$  であることが分かった。また、AFMを用いた測定により、秩序状態ではラメラ状のミクロ相分離構造を形成することを確認した。以上を踏まえて $T_{ODT}$ 近傍で形成される構造解析、 $T_{ODT}$ 近傍で長時間電場を印加することにより形成される構造の解析を行った。

サンプルへ印加した温度履歴を図1に示す。

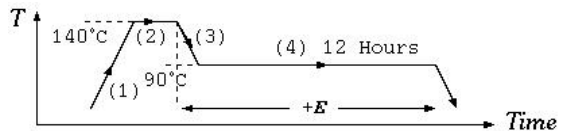


図1. サンプルの温度と電場履歴

まず、140 (無秩序状態)までサンプルを升温し(step(1)),1時間保持した(step(2)).その後、秩序-無秩序転移温度近傍である90 まで徐冷した(step(3)).90 に達したらその状態で12時間保持(step(4))した後、氷水の中にサンプルを入れ、構造を凍結させた。電場は140 から各温度への降温を開始する時刻から印加を始め、急冷する直前に除去した。上記の実験過程は窒素雰囲気にした減圧乾燥機中で行った。サンプルは約500  $\mu$ mの厚さのフィルム状であり、電場印加はこのフィルムをアルミニウムの電極板により挟みフィルム平面に対して垂直方向の電場(2.0 kV/mmAC)を印加した。作製したサンプルの内部構造解析は小角X線散乱(SAXS)および原子間力顕微鏡(AFM)により行った。AFMはサンプルフィルムを液化窒素中で破断し、その破断面を測定した。構造変化の動的過程の調査 SAXSにより構造変化の動的過程の調査を行った。熔融状態で電場印加可能なサンプルセルを作製し、図1の温度履歴のstep(4)において連続的にSAXS測定を行った。一回の測定につき露光時間を300秒とし、インターバルタイムは57秒とした。

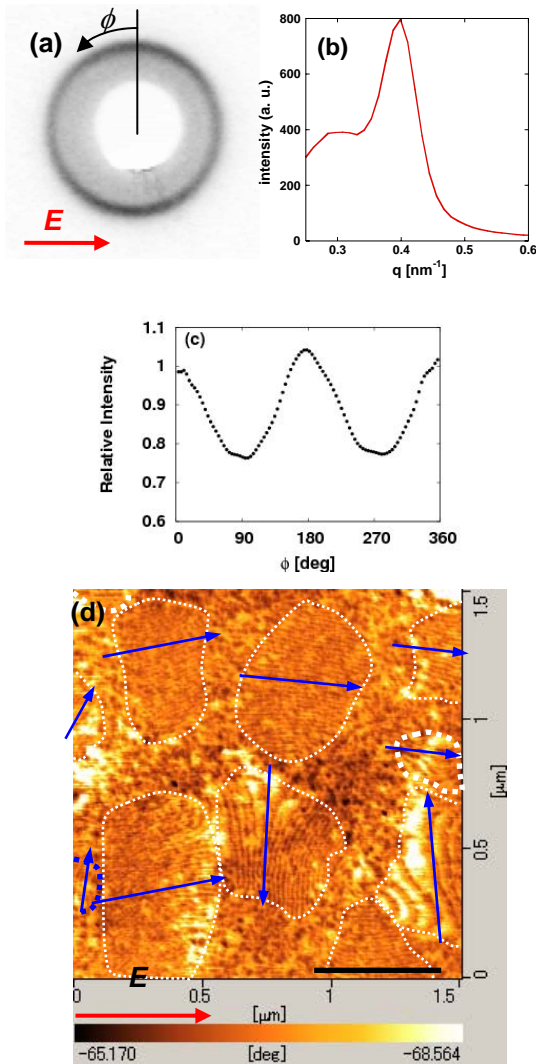


図 2 (a) 電場印加後 (90°) の SAXS パターン、(b) (a) の円環平均散乱関数 (c) 一次ピークの散乱強度の角度依存性 (d) AFM image.

$T_{OOT}$  近傍で形成される構造に関して、SAXS および AFM 測定を行った結果を図 2 に示す。Fig.2(a) は散乱像であり、(b) はその散乱像から得られた円環平均の散乱関数である。

(b) から散乱ベクトル  $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近にシャープなピークが存在し、それよりもさらに小角側の  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近にブロードなピークが存在することが分かる。図 2(a) の散乱像から一次ピークの散乱強度が水平方向よりも垂直方向の方が強いことが分かる。図 2(c) は一次ピークの散乱強度の円周角度 ( $\phi$ ) 依存性である。 $\phi = 0^\circ$  が (a) の散乱像における垂直方向上側、 $\phi = 90^\circ$  が水平方向右側に対応している。この結果からラメラ状ドメインの電場方向への配列が生じたと考えられる。この SAXS 結果の確認のため、AFM で観察されたドメインのラメラ面方向に着目した。また図 2(d) の AFM 像からラメラ構造のドメイン (点線で示した領域) が分散した構造が確認され

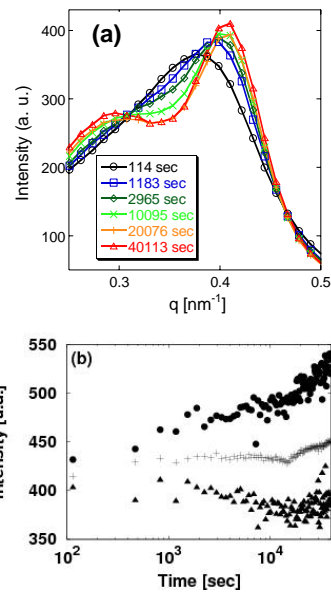


図 3 (a) 電場印加後の円環平均散乱関数の時間発展 (b) 電場印加後の散乱強度一次ピークの時間発展 ( $\bullet$ :  $\phi = 0^\circ$ ,  $\blacktriangle$ :  $\phi = 90^\circ$ ,  $+$ : 円環平均)

た。ラメラの層間隔が  $16 \text{ nm}$  程度であることから  $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$  付近のシャープなピークがラメラ間隔に起因する一次ピークであると考えられる。また  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近のブロードなピークがグレインに対する分散媒に起因するものと考えられる。この分散媒は無秩序相もしくはグレインから排出された少量混入した高分子量ブロック鎖と低分子量ブロック鎖により形成された相分離構造と考えられる。図 2(d) の AFM 像中の矢印は各グレイン中のドメインのラメラ面方向を示したものである。この結果から分かるように電場方向に配列したラメラから形成されるグレインが多数存在することが明らかになった。

次に構造変化の動的過程の調査を行った。円環平均した散乱関数を図 3(a) に示す。ブロードなピークが徐々にシャープなピークへと転移していることが分かる。また  $10,000$  秒付近から  $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$  付近のブロードなピークが明確になっていることが分かる。円環平均の散乱関数から得られた散乱強度に着目すると、 $3,000$  秒付近までに一次ピークの増加が起こり (領域 1)、その後、平衡状態に至る (領域 2) が、 $10,000$  秒過ぎから再び増加が起こる (領域 3)。この領域 3 の始めにブロードなピークが明確になり、一次ピークと同様の散乱強度の増加挙動を示していることが分かった。この結果から各領域で以下のような現象が起こっていると推測される。領域 1 ではグレインの生成・成長が起こり、領域 2 で平衡状態に至る。領域 3 においては、グレイン中からの高分子量ブロック鎖の排出が起こり、これに伴いドメインスペーシングの分布がよりシャープになっていく。また

マトリックス中に排出された高分子量ブロック鎖の濃度が高くなり、マトリックス中で相分離構造が形成されたためブロードなピークが現れたものと考えられる。次に、ドメインの配列挙動についての解析を行った。図3(b)に90°に到達してからの各時間における散乱強度の一次ピークの円環平均(+)と共に垂直方向( )と水平方向( )の散乱関数から得られた一次ピークの散乱強度の時間依存性を示す。これらを比較すると初期(<1000 秒, 領域1)においてはそれぞれの強度に大きな差はないが、1,000 秒付近から円環平均の値に対して垂直方向は増加し、水平方向は減少する挙動を示していることが分かる(領域2)。しかし、10,000 秒に近づくと、その挙動が平衡状態に至り、その後は各方向共に円環平均の値と同様の挙動を示していることが分かる(領域3)。この結果からラメラ状ドメインの電場方向への配列は主に領域1から領域2にかけて起こっていることが分かる。散乱強度の時間発展に対する解析から、電場により引き起こされるグレインの回転がラメラの配向に主要な寄与をしていると考えられる。

電場下における  $T_{ODT}$  近傍の挙動は以下のように考察される。電場下において、無秩序状態から降温され  $T_{ODT}$  に至ると無電場下同様にグレインの生成が起こる。そしてグレインの成長がつづき、サイズが大きくなるとグレインの回転が起こり、電場方向へのラメラ状ドメインの配列が生じる。このような挙動が起こったとすれば、図2(d)のAFM像および図3(b)の散乱強度の経時変化の説明ができる。

#### 数値シミュレーション

電場によるラメラの電場方向への配向が各グレインの回転によるものかどうかを確かめる為に、ブロック共重合体の電場下でのダイナミクスのシミュレーションを行った。図4(a)のようなラメラ(無電場下で形成させたもの)をもつグレインを初期構造として用意した。そして、電場を印加した。その後、しばらく時間が経過した時のグレインの配向の方向の様子をFig.4(b)にしめす。図4(b)から分かるように、グレインのラメラの方向は電場方向に沿っている。そして、その時の流動の様子をFig.4(c)に示す。Fig.4(c)

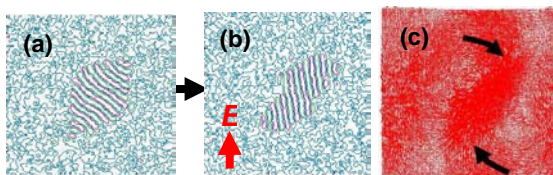


図4 (a) 無電場下で得られたラメラ構造を持つグレイン。(b) 電場印加後、暫く時間が経過した後のグレインとラメラ構造の配向の様子。(c) (b)の状態での流れ場の様子。

はグレインの回転を引き起こす流れが生じていることを示している。

#### 結論

本研究で用いたサンプルにおいて  $T_{ODT}$  近傍で長時間電場を印加することにより、電場方向に配列したラメラ状ドメインを有するグレインが分散した構造が形成された。この構造形成の動的過程の調査により、グレインの生成・成長過程において、電場方向以外にラメラ面を向けたドメインが減少し、電場方向にラメラ面を向けたドメインが増加することが分かった。この結果と数値シミュレーションの結果を考察した結果、本現象のメソ構造の配向がグレインの回転に由来すると結論付けた。

#### 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5件)

Masataka Sugimoto, Takashi Taniguchi, Yuji Aoki and Kiyohito Koyama, "Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS/Hydrocarbon Oil Blends", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol.47, pp.955-965, 2009. 査読有り

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Orientation Dynamics of Block Copolymer under an Electric Field" *AES Technical Reviews International Journal Part A : International Journal of Nano and Advanced Engineering Materials*, Vol.1, pp. 29-33, (2008) 査読有り

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Numerical and Experimental Studies on Alignment Dynamics of Lamellae of Block Copolymer under an Electric Field", *AIP Conference Proceedings*, vol. 982, pp. 482-485, 2008. 査読有り

Takashi Taniguchi, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "The effect of 1,3:2,4-*bis*-*O*-(*p*-methylbenzylidene)-*D*-sorbitol (PDTS) on uniaxial elongational viscosity of polypropylene", *Rheol. Acta*, vol.47, 237-242, 2008. 査読有り

Masataka Sugimoto, Hirokazu Hida, Takashi Taniguchi, Kiyohito Koyama and Yuji Aoki, "Rheological properties of poly(vinyl chloride)/plasticizer systems relation between sol gel transition and elongational viscosity", Rheol. Acta, Vol.46, 957-964, 2007 査読有り

[学会発表](計10件)

Takashi Taniguchi, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Dynamics of Block Copolymer under an Electric Field", IUMRS-ICA2008, The International Union of Material Research Societies (IUMRS) International Conference in Asia (ICA), 2008年12月12日, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan

Masataka Sugimoto, Yuji Aoki, Takashi Taniguchi and Kiyohito Koyama "Effect of Hydrocarbon Oil on Melt Rheology and Morphology of SEBS Triblock Copolymers", the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting (PPS-24), 2008年6月18日, Salerno, Italy

谷口貴志、杉本昌隆、小山清人, "電場を用いた高分子メソ構造制御", 第3回日本磁気科学会研究会, 2008年5月31日, 京大会館

Masataka Sugimoto, K. Sakai, Yuji Aoki, Takashi Taniguchi and Kiyohito Koyama, "Effect of paraffin oil on melt rheology of SEBS", Asian Workshop on Polymer Processing in Korea, 2007年10月22日, Daejeon, Korea

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Numerical Studies on Alignment Dynamics of Lamellae of Block Copolymer under an Electric Field", The 5th workshop on Complex System, 2007年9月26日, Sendai International Center, Sendai, Japan

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Orientation Dynamics of Block Copolymer under an Electric Field", International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications, 2007年8月8日, McGill University, Montreal, Canada

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Orientation Dynamics of Lamellae of

Block Copolymer under an Electric Field", Institute for Chemical Research International Symposium (ICRIS) 2007

--- The Science and Technology of Well-Controlled Polymer Assemblies ---, 2007年6月11日, Shiran Kaikan of Kyoto University, Kyoto, Japan

Takashi Taniguchi, Ryoichi Uchino, Masataka Sugimoto and Kiyohito Koyama, "Alignment of Lamellae of Block Copolymer under an Electric Field", The 23rd Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-23), 2007年5月29日, Salvador, Brazil

Hideyuki Uematsu, Masataka Sugimoto, Takashi Taniguchi and Kiyohito Koyama, "Effect of physical gelation structure on visco-elasticity in polypropylene", The 23rd Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-23), 2007年5月29日, Salvador, Brazil

Masataka Sugimoto, Yuji Aoki, Takashi Taniguchi and Kiyohito Koyama, "Rheological properties of poly(vinyl chloride) / plasticizer systems -Relation between sol-gel transition and elongational viscosity", Annual European Rheology Conference 2007, 2007年4月13日, Naples, Italy

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口貴志 (TANIGUCHI TAKASHI)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 60293669

### (2) 研究分担者 (2007年度)

小山清人 (KOYAMA KIYOHITO)  
山形大学・副学長  
研究者番号: 60007218

杉本昌隆 (SUGIMOTO MASATAKA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 10361271

### (3) 連携研究者 (2008年度)

小山清人 (KOYAMA KIYOHITO)  
山形大学・副学長  
研究者番号: 60007218

杉本昌隆 (SUGIMOTO MASATAKA)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 10361271