

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20750090
 研究課題名 (和文) ブロック共重合体膜表面におけるマイクロドメインの配向挙動の実空間観察
 研究課題名 (英文) Orientation of Microdomains of Block Copolymers at the Surfaces

研究代表者
 川口 大輔 (Daisuke Kawaguchi)
 名古屋大学・大学院工学研究科・講師
 研究者番号： 70362267

研究成果の概要 (和文) : ポリ(4-*tert*-ブチルスチレン)(B)とポリ(4-*tert*-ブトキシスチレン)(O)からなる新規なブロック共重合体を調製し、その膜表面における構造を評価した。その結果、両成分ともに自発的に表面に析出することを明らかにした。さらに、製膜後に膜表面で加水分解反応を行うと、親水性-疎水性のナノパターンを簡便に構築できることが明らかとなった。このナノパターンは生体分子やナノ粒子の配列制御に有用と考えられる。

研究成果の概要 (英文) : Poly(4-*tert*-butylstyrene-*block*-4-*tert*-butoxystyrene), BO, was prepared by a living anionic polymerization. The BO has very bulky and hydrophobic substituent in both components. The BO films with various thicknesses were prepared by spin-coating method from toluene solutions. An alternating lamellar structure oriented normal to the surface was observed at the surface of the BO film with thickness more than 150 nm, where the appearance of both B and O components were confirmed by XPS measurements. It is revealed that the ordered surface structure is caused by nanophase separation of BO clearly proved by hydrolyzed surface structures. Another aspect of this work is the structure of BO block copolymer after hydrolysis reaction. O component can be easily converted into poly(4-hydroxystyrene) which has an ability to form a hydrogen bond. Moreover, it has been turned out that the control of the hydrolyzed layer thickness is possible by choosing the solvents in the reaction. This hydrophilic-hydrophobic nanopatterning is expected to be useful in a template of assembling nanoparticles and peptides.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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、表面、原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

一般に、非相溶の二成分からなるジブロック共重合体の膜を調製すると、一方の成分の表面または基板界面に対する選択性が高く、偏析しやすいため、マイクロドメインは膜表面・基板界面に対して平行方向に配向しやすい。ブロック共重合体膜を高機能材料として応用する場合、機能性を付与させられるマイクロドメインは基板に対して垂直に配向している方が有利である。しかしながら、どのような分子設計を施せば自発的にドメインが垂直に配向するかは明らかにされていない。これまで、ざり流動、電場、磁場などの外場を印加することで、基板と平行に配向していたマイクロドメインを垂直方向に再配向させている。しかしながら、マイクロドメインの再配向機構およびそのダイナミクスは明らかにされていない。その理由は、マイクロドメインが再配向する過程を散乱実験による逆空間観察は行えても、実空間で観察できなかったためである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)表面に両成分ともに析出するジブロック共重合体膜を調製すること、さらに、(2)その膜表面と平行方向に電場を印加することで、面内にランダム配向したマイクロドメインが電場方向に再配向する過程を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) 試料の調製

リビングアニオン重合によりポリ(4-tert-ブチルスチレン)(B)とポリ(4-tert-ブトキシスチレン)(O)のブロック共重合体(BO)を調製した。光散乱測定により評価した試料の重量平均分子量は658kであった。BOをトルエンに溶解させた後、スピコーティング法により薄膜試料を調製した。膜厚は50 nm ~ 300 nm程度のさまざまなものを調製した。

(2) 試料の構造観察

バルクの構造は透過電子顕微鏡観察および小角X線散乱測定により評価した。膜表面の構造は原子力顕微鏡(AFM)観察により評価し、膜表面の組成はX線光電子分光法(XPS)測定により評価した。

4. 研究成果

(1) BO 膜表面の相分離構造

膜厚が約300 nm程度のBO膜を用いて、その表面構造について検討した。まず、X線光電子分光(XPS)測定により、膜表面近傍の組成分布について評価した。図1は、XPS測定により評価したO成分の体積分率(ϕ_O)のX線入射角(θ)依存性である。 $\sin \theta$ の値が大きいほ

ど、膜表面から深い領域の情報を反映しており、 $\sin \theta = 1.0$ で表面から約10 nm程度の情報を検知している。 ϕ_O の値が $\sin \theta$ によらずほぼ一定であったことから、BO膜の表面では一成分の偏析が起こっていないことが明らかである。

次に、膜表面のモルフォロジーを原子間力

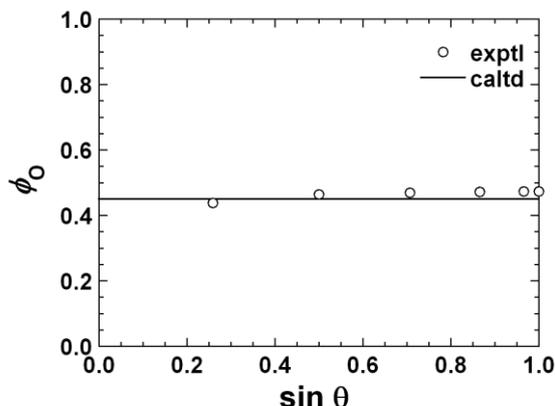


図1. BO膜表面におけるB成分の分析深さ依存性。

顕微鏡(AFM)観察により評価した。図2は、BO膜のAFM像、位相像およびその高さプロファイルである。74 nm周期の規則的な凹凸が観察された。これは、BO膜バルクにおけるラメラ構造のドメイン周期とよく一致している。これらの結果から、BO膜表面近傍では、両成分ともに表面に析出し、膜面に対して垂直方向に配向したラメラ構造を形成していることが示唆される。

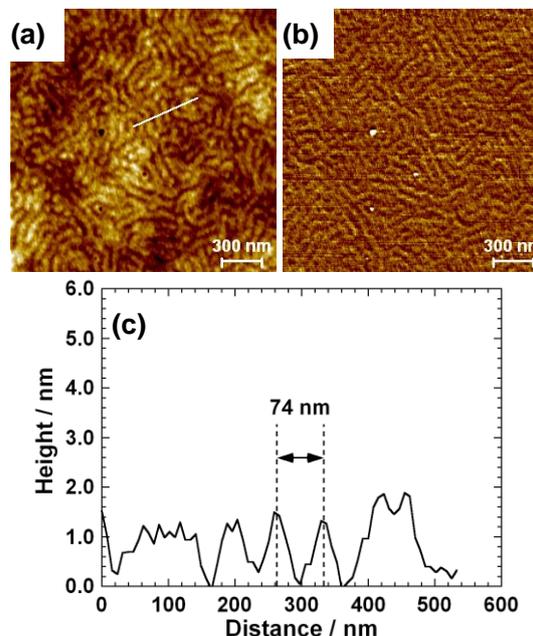


図2. BO膜の(a)形状像、(b)位相像、(c)高さプロファイル。

このBO膜表面をHCl水溶液により加水分解を行い、その表面構造の検討を行った。O成分は加水分解反応によりポリ(4-ヒドロキシスチレン)になる。図3は、HCl水溶液で加水分解した後のBO膜のAFM像である。凹凸の間隔は加水分解前とほぼ等しいが、高低差は3 nm程度に増加した。また、位相像にも明確なコントラストが現れ、高さの低い部分が位相像中では明るい部分に対応した。フォースカーブ測定の結果から、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)の凝着力はB成分、およびO成分よりも大きいので、この位相像中の明るい部分は、加水分解されたポリ(4-ヒドロキシスチレン)に対応する。さらに、XPS測定により、加水分解された層の厚さを見積もると、最表面の0.5 nmのみが加水分解されていることが明らかとなった。HCl水溶液の代わりに、HClのメタノール溶液を用いた場合には、メタノールがポリ(4-ヒドロキシスチレン)の良溶媒であるため、膜の深いところまで加水分解されることがわかった。

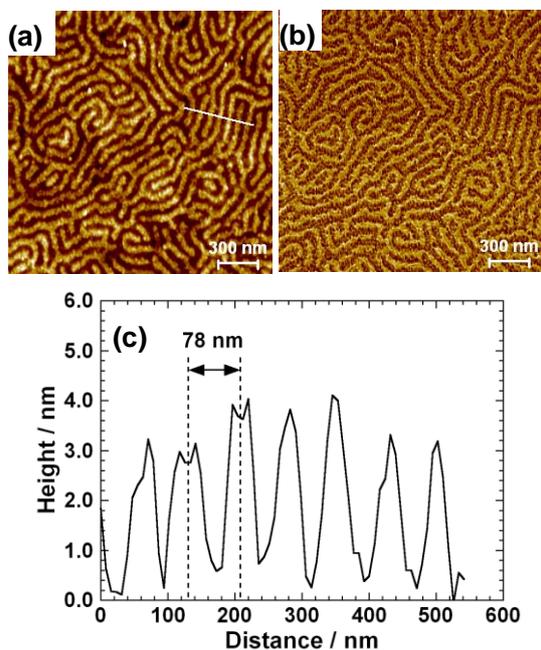


図3. HCl水溶液で加水分解したBO膜の(a)形状像、(b)位相像、(c)高さプロファイル。

(2) 電場印可によるマイクロ相分離構造の再配向過程の検討

ガラス転移温度以上の温度で電場を印可し、マイクロ相分離構造の再配向過程を原子間力顕微鏡観察に基づき評価した。電場は膜表面に対して平行方向に印可した。電場を印可する前には膜面に対して垂直配向したラメラ構造が観察されたが、印可後にはラメラ構造が膜面に対して平行方向に配向した。これは、膜面に対して平行方向に配向することにより、電場印可時の系の静電気エネルギーが

減少するためと思われる。したがって、面内方向のドメイン再配向過程は十分に検討できなかった。

(3) BO薄膜表面のマイクロ相分離構造に及ぼす膜厚の影響

BO薄膜表面におけるマイクロ相分離構造の膜厚依存性を走査電子顕微鏡(SEM)観察により評価した。図4は種々の膜厚を有するBO膜のSEM像である。用いた試料の膜厚が十分大きなバルク試料では、76 nmのドメイン間隔のラメラ構造を形成することを小角散乱および透過電子顕微鏡観察により確認した。膜厚が120 nm以上のBO膜表面では、ラメラ構造が膜面に対して垂直方向に配向していた。膜厚が98 nmの場合には、B成分が球状ドメインを形成し、O成分が連続相に転移した。膜厚が81 nmになると、膜厚が98 nmの場合と対照的に、O成分が球状ドメインを形成し、B成分が連続相に変化した。現在、この薄膜化による特異な構造変化の原因について検討を進めている。

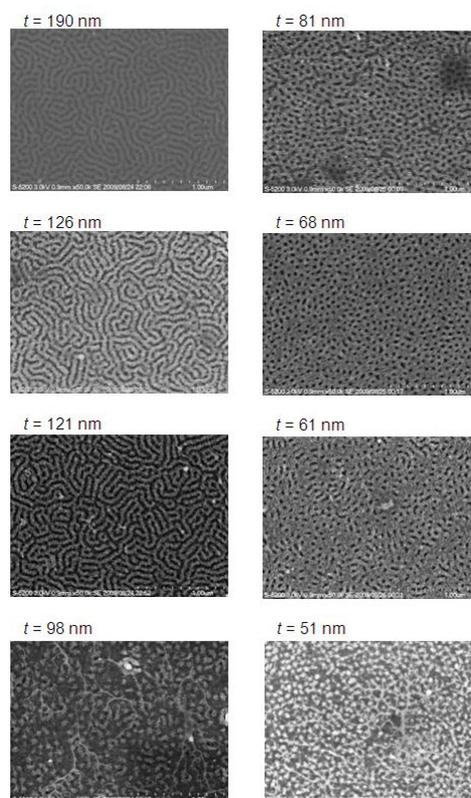


図4. 種々の膜厚を有するBO膜の表面のSEM観察像。像中明るい部分はB成分、暗い部分はO成分に対応する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① D.Kawaguchi, H.Nomura, Siti Sarah A.R., M.Nakayama, Y.Matsushita, "Spontaneous Appearance of Microdomains of Two

Components at Poly(4-*tert*-butylstyrene-*block*-4-*tert*-butoxystyrene) Film Surfaces”, *Macromolecules*, **42**, 2009, 8992-8997. 査読有.

- ② Siti Sarah A.R., D.Kawaguchi, D.Ito, A.Takano, Y.Matsushita, “Phase Behavior of Poly(4-*tert*-butylstyrene-*stat*-4-*tert*butoxystyrene)/ Polyisoprene Blends with Competitive Interactions”, *J. Polym.Sci. Part B.*, **47**, 2009, 2272-2280. 査読有.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 川口大輔、化学反応により偏析力が大きく変化するジブロック共重合体の凝集構造評価、つくば国際会議場エポカル、2010年3月9日
- ② 川口大輔、時分割中性子反射率測定による環状ポリスチレンの拡散挙動観察、第9回日本中性子科学会年会、2009年12月10日、いばらき量子ビーム研究センター
- ③ Siti Sarah, D. Kawaguchi, Y. Matsushita, Microphase-separated Structures of Diblock Copolymers Showing Changes in Segregation upon Chemical Modification, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009年10月21日、名古屋国際会議場 (名古屋市)
- ④ D.Kawaguchi, H.Nomura, Siti Sarah A.R. Y.Matsushita, Surface Structures of Self-Surface-Directed Diblock Copolymer Film by Surface Segregation of Side Chain Groups、IUMRS-ISA2008、2008年12月12日、名古屋国際会議場

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 大輔 (Daisuke Kawaguchi)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：70362267