

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 7 日現在

機関番号：16401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750252

 研究課題名（和文） 側鎖液晶型両親媒性マルチブロックコポリマー膜の開発と
マイクロ相分離構造評価

 研究課題名（英文） Synthesis of amphiphilic liquid crystalline multiblock copolymer
films and evaluation of their microphase separation structure

研究代表者 波多野 慎悟（HADANO SHINGO）

高知大学・教育研究部総合科学系・助教

研究者番号：70397157

研究成果の概要（和文）：疎水性かつ液晶性を有するポリマーAと親水性のポリマーBからなる両親媒性ブロックコポリマー薄膜(AB型)が形成するナノメートル周期の規則構造(マイクロ相分離構造)を、膜形状を保ちながらより微細化するために、“マルチ”ブロック構造(ABA, A₂B, A₂BA₂型)を提案した。合成したマルチブロックコポリマーのうち、ABA型のブロックコポリマーはA・B型と同程度の分子量で周期が1/2となる超微細構造を形成することが示された。

研究成果の概要（英文）：ABA-, A₂B-, and A₂BA₂ type “multi” block copolymers consisting of hydrophobic and liquid crystalline polymethacrylate as A-block and hydrophilic poly(ethylene oxide) as B-block were synthesized to make smaller microphase separation structure with keeping film forming ability of the resulting multiblock copolymers. As a result, ABA triblock copolymers exhibited a half-sized microphase separation structure when the total molecular weight and the molecular weight of B-block in ABA triblock copolymers were same to those in AB diblock copolymers.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 交付決定額 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：ナノ材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：両親媒性ブロックコポリマー、マイクロ相分離構造、熱物性、テンプレート、液晶

1. 研究開始当初の背景

サブミクロンオーダーの微細な規則構造体の作製において、光リソグラフィや電子線リソグラフィに代表されるトップダウン法で作製されるパターンは非常に規則的であるが、単位面積当たりの加工に要する時間やコストが大きく、大面積上を加工するには不向きである。一方、ボトムアップ法で得られる構造体の規則性はトップダウン法に比べて少し劣るが、低コストで大面積上に一度に作製可能である。また、トップダウン法で得られる構造体の最小パターン周期

は今のところ 32nm であるが、ボトムアップ法では 30nm 以下の周期構造体の形成が可能である。

ボトムアップ法の中でも、性質の異なる二種類のポリマーから構成されるブロックコポリマーマイクロ相分離構造は各ドメインの形状やサイズ、周期性を各ブロックの体積分率と重合度によって制御できるだけでなく、各ドメインの性質の違いを利用して金属や半導体のナノ粒子を選択的に配置することが可能であるため、近年特に注目を集めている。

申請者が当時所属していた研究室では、親水性のポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン分子を含む液晶性側鎖を持つ疎水性ポリメタクリル酸エステル(PMA(Az))から成る側鎖液晶型両親媒性ジブロックコポリマー(PEO_m-*b*-PMA(Az)_n)を開発し、様々な高規則性ナノアレイの作製に応用している。PMA(Az)セグメントのアゾベンゼン分子の液晶相転移がドメイン全体の配向駆動力となることで、加熱処理という非常に簡便な方法で PEO シリンダードメインが基板に対して垂直に配向し、かつ膜全体にわたって高規則的に六方配列する。この規則構造形成プロセスの簡便さは、このブロックコポリマーの最大の特長であり他にはない魅力である。

ブロックコポリマーをテンプレートとして用いる研究分野において、テンプレート中のシリンダーやスフィアの周期が 10nm 以下の領域ははまだ達成されていない。その原因は、ドメインサイズと周期を小さくするには親水性、疎水性ブロック共に重合度を小さくする必要があるが、分子量の低下によりテンプレートとして利用するための成膜性を失うためである。

2. 研究の目的

本研究課題では、ブロックコポリマーの構造をマルチブロック構造にすることによって、成膜性と微細周期構造が両立できる、すなわちブロックコポリマーテンプレート工学の指導原理を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、世界最小周期の実用的なブロックコポリマーテンプレートの開発を目指して、PEO と PMA(Az)ブロックを基本骨格とした、側鎖液晶型両親媒性マルチブロック共重合体の開発を行い、合成した各ポリマーの熱物性、マイクロ相分離構造を調査した。

具体的な方法としては、まず分子の両末端に水酸基を有する PEO を用いて臭素原子を各末端に 1 つ有する PEO 開始剤、塩素原子を各末端に 2 つ有する PEO 開始剤、一方の末端がメチル化された PEO を用いて片末端のみに塩素原子を 2 つ有する PEO 開始剤を合成し、それぞれの開始剤のハロゲン末端から PMA(Az)ブロックを生長させることにより、ABA 型トリブロックコポリマー、A₂BA₂型ペンタブロックコポリマー、A₂B 型トリブロックコポリマーの合成を試みた。(図 1)

得られたポリマーについて、示差走査熱量計 (DSC)を用いてマイクロ相分離構造中の PEO、PMA(Az)ドメインの熱物性を調査し、小角 X 線散乱法 (SAXS)、斜入射小角 X 線散乱法 (GISAXS)、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いてナノ構造 (マイクロ相分離構造) の解析を行った。

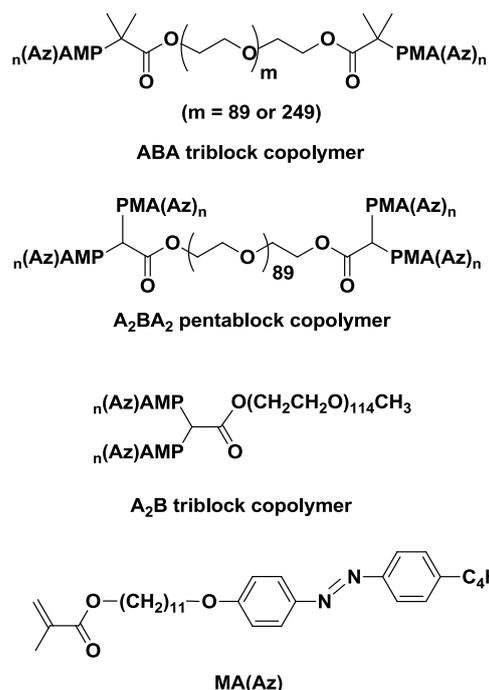


図 1. 目的とするマルチブロックコポリマーの構造

4. 研究成果

[マルチブロックコポリマーの合成]

ABA トリブロックコポリマーの合成は 1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン-銅(I)錯体を触媒に用いた従来の合成法で行うことができた。一方、A₂BA₂ペンタブロックコポリマーや A₂B トリブロックコポリマーの合成では PEO の末端に導入したジクロロアセチル基の塩素原子が開始末端であるため、重合溶媒や触媒系などの条件探索から始めた。その結果、2,2'-ビピリジン-銅(I)錯体を触媒として、DMF またはアニソールを溶媒として用いる系において、多分散度 1.3 以下の比較的分子量の揃ったブロックコポリマーを得ることに成功した。

[マルチブロックコポリマーの熱物性]

DSC 測定では、毎分 10°C の速度で室温から 150°C まで昇温した(1st heating) 後、-50°C まで降温させる過程を”1st cooling”、さらに-50°C から 150°C まで昇温させる過程を”2nd heating”として 3rd heating まで測定を行った。

得られた DSC チャートの形状や得られる熱物性値は冷却-加熱サイクルを繰り返しても同一のものであり、残存溶媒や測定中にポリマーの変性がないことが確認された。

表 1 に合成したマルチブロックコポリマーの構造、組成、各ポリマーの PEO ドメインの結晶化および融解温度と PMA(Az)ドメインのスメクチック相-等方相転移温度を示す。

PMA(Az)ブロックの重合度(n)の増加に伴

い液晶分子の相転移温度が上昇し、PEO ドメインの結晶化および融解温度が低下する傾向がみられた。これらの結果は従来の AB ジブロックコポリマー ($\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA(Az)}_n$) の場合にも同様に見られる現象である。液晶分子数が多いほど構築される液晶構造は安定化され、液晶相の安定化は PEO ドメインと PMA(Az) ドメインの界面の安定化をもたらすため、結果として PEO ドメイン中の PEO 分子鎖が結晶化しにくくなってしまうと予想される。

さらに、PEO の重合度が 90 の ABA トリブロックコポリマーと A_2BA_2 ペンタブロックコポリマーでは、PEO ドメインの融点の著しい低下が観測された。このことから、PEO 分子鎖の両末端が PMA(Az) ドメインとの界面に束縛されることにより、PEO ドメイン中の PEO の結晶性が著しく低下していることが示された。一方、PEO の重合度が 250 の ABA トリブロックコポリマーでは室温より

表 1. 側鎖液晶型両親媒性マルチブロックコポリマーの熱物性

| Type | DP _{PMA(Az)} (=n) | f _{PEO} (%) | 1 st Cooling ^{a)} | | 2 nd Heating ^{a)} | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | T _c ^{b)} (°C) | T _i ^{c)} (°C) | T _m ^{d)} (°C) | T _i ^{c)} (°C) |
| ABA (PEO90) | 15 | 22.6 | -27.1 | 104.9 | -0.8 | 99.7 |
| ABA (PEO90) | 27 | 13.9 | -30.0 | 110.8 | -8.4 | 106.1 |
| ABA (PEO90) | 35 | 11.1 | -31.0 | 112.0 | -10.0 | 108.6 |
| ABA (PEO90) | 78 | 4.9 | -31.3 | 116.1 | -15.5 | 115.1 |
| ABA (PEO250) | 14 | 44.4 | -26.3 30.8 | 110.5 | 12.2 42.8 | 107.9 |
| ABA (PEO250) | 39 | 22.3 | -18.3 | 116.5 | 6.9 37.5 | 117.8 |
| A_2BA_2 | 7 | 22.5 | -30.0 | 104.7 | 13.1 | 95.7 |
| A_2BA_2 | 15 | 11.9 | -32.4 | 106.5 | -9.7 | 98.3 |
| A_2BA_2 | 29 | 6.6 | -32.0 | 110.4 | -13.2 | 107.4 |
| A_2B | 13 | 28.1 | -17.2 | 114.9 | 40.4 | 113.2 |
| A_2B | 18 | 22.0 | -18.0 | 114.4 | 38.4 | 115.4 |
| A_2B | 23 | 18.1 | -24.2 | 114.1 | 34.1 | 114.3 |
| A_2B | 70 | 6.8 | -26.1 | 118.2 | 35.7 | 119.7 |

- a) DSC 測定により評価。昇温・降温速度：10°C/min。
b) PEO ドメインの結晶化温度。c) PMA(Az) ドメイン中の液晶分子のスメクチック相-等方相転移温度（冷却過程では等方相-スメクチック相転移温度に相当）。
d) PEO ドメインの融点。

も低い領域に一部だけ融解ピークが観測されていた。これは、PEO の分子量が大きい場合 PEO-PMA(Az) 界面における束縛が界面近傍でのみ影響を及ぼしており、ドメイン中心部では PEO の結晶化が進行していることを示唆している。PMA(Az) ブロックの重合度が増加し体積分率が増すことにより、束縛効果が増すだけでなく PEO ドメインのサイズも小さくなるため、重合度 250 の PEO の場合でも融点を室温以下にすることが可能であると考えられる。このような PEO ドメインの熱物性に関する結果は本来期待していなかったものであるが、この性質を上手く応用することで、今までよりも扱いが容易なテンプレート膜を開発できるようになると期待される。

[マルチブロックコポリマーのナノ構造]

ポリマーの本質的なマイクロ相分離構造を評価するために、ポリマー粉末を押し固めてペレットを作製し、120°C で 2 時間、真空条件下で加熱処理を行った後に SAXS 測定を行った。全てのサンプルにおいて得られた SAXS ピークからは周期構造を表すピークが 2 次または 3 次ピークまで現れ、1 次ピークと 2 次ピークの q 値はおよそ 1:3^{1/2} の関係であった (図 2 参照)。このことは合成したサンプルがシリンダーマイクロ相分離構造を形成していることを示している。また、全てのサンプルにおいて q = 2.05nm⁻¹ 付近に液晶層構

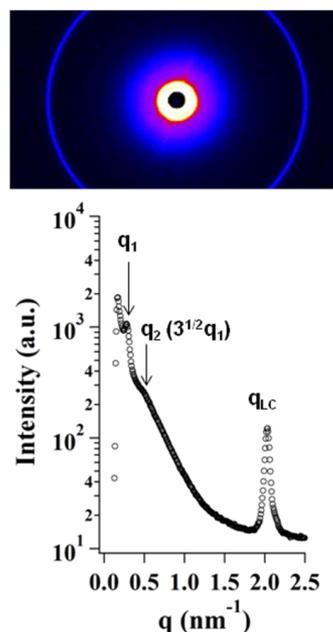


図 2. PMA(Az)₃₉-*b*-PEO₂₅₀-*b*-PMA(Az)₃₉ ペレットの SAXS 像(上)と SAXS プロファイル(下)。シリンダーマイクロ相分離構造を示唆する 1 次ピーク(q_1)と 2 次ピーク(q_2)および規則的な液晶層構造に起因するピーク(q_{LC})が確認できる。

造に起因するピークが確認され、加熱処理により全てのサンプル中でスメクチック相が形成されていることが示唆された。

次に、各ポリマーの薄膜を調製し、GISAXS測定を行った。ポリマーの4wt%クロロホルム溶液をシリコンウェハー上に2000 rpm、30秒の条件でスピコートして得られた薄膜試料を120°Cで2時間、真空条件下で加熱処理を行った後、PEOドメインとPMA(Az)ドメインのコントラストを明確にするために、酸化ルテニウムを用いたPEOドメインの染色を行った。

合成したマルチブロックコポリマーのうち、PMA(Az)₁₄-*b*-PEO₂₅₀-*b*-PMA(Az)₁₄以外のサンプルでは、面内方向(in-plane)のプロファイルにのみPEOの規則配列を示唆する周期ピークが観測され、PEOシリンダーが基板に対して垂直配向した状態で膜全面に渡って規則的に配列していることが示された。一方、PMA(Az)₁₄-*b*-PEO₂₅₀-*b*-PMA(Az)₁₄の場合、in-planeプロファイルにおいて垂直配向を示す周期ピークは観測されたがその強度は弱く、 $q = 2.05 \text{ nm}^{-1}$ 付近にもピークが観測された(図3)。In-planeプロファイル中に液晶層構造に起因するピークが観測される現象は、PEOシリンダードメインが基板に対して水平に配向していることを示唆しており、この薄膜中にPEOシリンダードメインが垂直配向している部分と水平配向している部分が混在していることを表している。この要因は、PEO

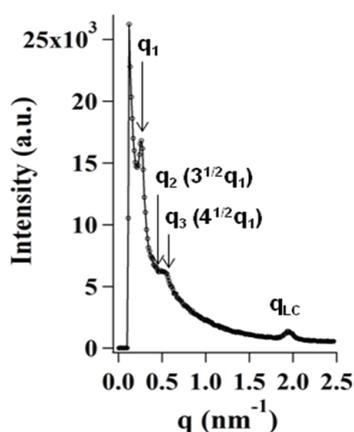
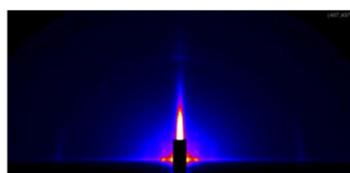


図3. PMA(Az)₁₄-*b*-PEO₂₅₀-*b*-PMA(Az)₁₄ ペレットの in-plane GISAXS 像(上)と in-plane プロファイル(下)。面内方向のプロファイルであるにもかかわらず液晶層構造に起因するピークも観測された。

の体積分率が高いことに加え、PMA(Az)ブロックの重合度が大きくないため、PMA(Az)ドメインの液晶相転移によるPEOドメインの強制的配向制御が十分にできなかったことによるものと推察される。

得られたポリマーのナノ構造に関するデータを表2に示す。ABAトリブロックコポリマーではPMA(Az)ブロックの重合度とシリンダー中心間距離の間に妥当な相関がみられた。一方、A₂BA₂ペンタブロックコポリマーでは成膜性を保ちながら10nm以下の構造を保つことができる可能性は示されたものの、観測されたシリンダー中心間距離は期待していた値(ABAトリブロックの約半分)よりは大きく、またPMA(Az)ブロックの重合度に関わらず類似した値を示した。A₂Bトリブロックコポリマーについても、研究計画当初はABAトリブロックコポリマーと類似のナノ構造を形成すると予想していたが、実際に観測されたナノ構造はABジブロックコポリマー薄膜のナノ構造に近いものであった。

また、A₂BA₂ペンタブロックコポリマーやA₂BトリブロックコポリマーではPMA(Az)

表2. 側鎖液晶型両親媒性マルチブロックコポリマー薄膜におけるシリンダーマイクロ相分離構造の配向・シリンダー径および中心間距離

| Type | DP _{PMA(Az)} (=n) | f _{PEO} (%) | Orientation ^{a)} | Cylinder diameter (nm) ^{b)} | c-to-c distance (nm) ^{b)} |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|---|---------------------------------------|
| ABA (PEO90) | 15 | 22.6 | ⊥ | 3.3 | 10.4 |
| ABA (PEO90) | 27 | 13.9 | ⊥ | 3.8 | 11.7 |
| ABA (PEO90) | 35 | 11.1 | ⊥ | 2.9 | 12.9 |
| ABA (PEO90) | 78 | 4.9 | ⊥ | 2.5 | 14.5 |
| ABA (PEO250) | 14 | 44.4 | ⊥, // | 10.6 | 24.1 |
| ABA (PEO250) | 39 | 22.3 | ⊥ | 9.7 | 25.9 |
| A ₂ BA ₂ | 7 | 22.5 | ⊥ | 2.1 | 9.9 |
| A ₂ BA ₂ | 15 | 11.9 | ⊥ | 2.5 | 10.1 |
| A ₂ BA ₂ | 29 | 6.6 | ⊥ | 2.2 | 10.0 |
| A ₂ B | 13 | 28.1 | ⊥ | 6.4 | 20.4 |
| A ₂ B | 18 | 22.0 | ⊥ | 6.7 | 20.7 |
| A ₂ B | 23 | 18.1 | ⊥ | 6.5 | 17.6 |
| A ₂ B | 70 | 6.8 | ⊥ | 2.6 | 24.2 |

a) GI SAXS 測定 of in-plane プロファイルより評価。 b) TEM 像から50ポイント計測し平均値を算出。

ブロックの重合度とシリンダー中心間距離に明確な相関が見られなかった。PMA(Az)ブロックの重合度は全ての重合開始末端から同じ速度で MA(Az)の重合が進行しているという仮定に基づいて¹H NMRの積分比から算出している。しかし、A₂BA₂ペンタブロックコポリマーや A₂B トリブロックコポリマーの合成に用いた PEO 開始剤の場合、同一炭素上に2つの開始末端があることに加えてモノマーである MA(Az)が嵩高い構造であるため、全ての重合開始末端（クロロ基）からの PMA(Az)ブロックの生長が等しく起こっていない可能性が考えられる。

本研究で得られた成果において、シングルナノメートル周期のテンプレート膜を作製できる可能性は十分に見出されたが、ABAトリブロックコポリマー以外のポリマーでは合成したブロックポリマーの構造が明らかになっていないことも事実である。この点について明らかにするため、重合開始末端が十分に離れ、互いの生長を阻害しないような PEO 開始剤を合成し、今後も A₂BA₂ペンタブロックコポリマーや A₂B トリブロックコポリマーの合成を継続していく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Shingo Hadano, Hiroshige Handa, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda, JingZe Li, Shigeru Watanabe, **Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Effect of Hexagonally Arranged Gold Nanoparticle Array with 29-nm Particles and 23-nm Gaps Using Liquid-crystalline Block-copolymer Template**, *Chem. Lett.*, 査読有, 42, 2013, pp. 71-73, DOI:10.1246/cl.2013.71.

[学会発表] (計 11 件)

- ① Shingo Hadano, Shigeru Watanabe, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, Fen Zhang, Wantai Yang, **Synthesis and Microphase Separation Structure of ABA-type Amphiphilic Triblock Copolymer Having a Liquid Crystalline Mesogene Pendant Group in the Monomer Unit of A-block**, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012. 12. 12, Kobe, Japan.
- ② 波多野 慎悟、渡辺 茂、半田 浩卯、長井 圭治、彌田 智一、Li Zingze、**ブロックコポリマーテンプレート法で作製した金ナノ粒子アレイの表面増強ラマン効果と分子センシングへの応用**、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日、名古屋工業大学（愛知県）。

- ③ 波多野 慎悟、田尻 亘、小村 元憲、彌田 智一、Zhang Fen、Yang Wantai、**側鎖液晶型両親媒性 ABA トリブロックコポリマーのマイクロ相分離構造とナノドメインの熱物性**、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋工業大学（愛知県）。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多野 慎悟 (HADANO SHINGO)

高知大学・教育研究部総合科学系・助教

研究者番号：70397157