

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20750176  
 研究課題名 (和文)  
 微小角入射広角・小角 X 線散乱同時測定法によるブロック共重合体薄膜の階層構造解析  
 研究課題名 (英文)  
 Hierarchical structures in block copolymer thin film analyzed by glazing incidence SAXS/WAXS simultaneously measurement  
 研究代表者  
 山本 勝宏 (YAMAMOTO KATSUHIRO)  
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

## 研究成果の概要 (和文)：

高分子材料が有する階層構造やその形成過程を幅広い空間スケールにわたって同一条件で解析するために、小角および広角 X 線散乱法を組み合わせた手法が有効である。また、近年のデバイス微小化に伴い、局所的且つ微小領域の構造や物性を知ることが極めて重要である。そのため、これらの要望に有効な手法として、高分子の薄膜の構造解析の手段として、微小角入射法による SAXS/WAXS 同時測定法の確立と、薄膜の階層構造解析を行なった。

## 研究成果の概要 (英文)：

Simultaneous small and wide angle X-ray scattering method is very useful technique to analyze a hierarchy structure in polymeric materials and formation mechanism in wide length scale. Recently, it is important to know physical properties and structures in a local and narrow region of polymeric material when various devices are required to be much smaller. Grazing incidence X-ray SAXS/WAXS technique as much useful method has been developed and the hierarchy structure in a thin polymeric film has been analyzed by GISAXS/WAXS.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：科学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子繊維材料

キーワード：ポリマーアロイ、高分子構造

## 1. 研究開始当初の背景

高分子材料が有する階層構造やその形成過程を幅広い空間スケールにわたって同一条件で解析するために、X線散乱法とともにその他のさまざまな測定法を同時に用いる同時測定法の開発や応用が、国内外において遂行されてきている。一方、高分子材料は、近年のデバイス微小化に伴い、局所的微小領域の構造や物性の解明が重要になってきている。これは、材料の比表面積が相対的に大きくなり、高分子の構造および物性が表面の影響を強く受けるようになり、そのような環境では、構造および物性はもはやバルクとは著しく異なるためである。

X線散乱法による高分子構造解析において、メソスコピックスケールの電子密度揺らぎの研究に大変有益な手法であることが示されてきた。表面近傍や表面に拘束されたナノメートルスケールの物体が観測対象であるときには、全反射臨界角近傍の微小角入射(Grazing Incidence: GI)法による回折・散乱法が有益であり、感度よく表面近傍の構造情報を取得することが可能である。

高分子化学の分野では、GIXDにより表面の結晶構造、GISAXSによりブロック共重合体の超薄膜における相分離構造についての研究例が幾つか報告されているものの、国内においては、GISAXSを用いた研究例はまだまだ少ないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

高分子薄膜の構造が微小領域の高分子材料物性に関係するという観点から、基板上の高分子薄膜が形成する階層構造の解析に焦点を当てる。特に、結晶性高分子ブロック共重合体が形成する階層構造に着目する。結晶性高分子ブロック共重合体の超薄膜におけるマイクロ相分離構造および結晶構造の形成過程・転移過程を幅広いサイズスケールにわたって同時に観察・解析するための微小角入射X線回折・小角X線散乱(Grazing Incidence X-ray Diffraction & Small Angle X-ray Scattering: GIXD/GISAXS)同時測定法を確立し、高分子材料の階層構造解析、構造形成および転移ダイナミクスを解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

GIXD/GISAXS同時測定可能なステーションとして、基本的には高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設のビームライン9Cを利用し、実験を遂行した。GIXD/GISAXS同時測定実験を遂行するためには、試料ス

ージの改良し、温度可変可能なヒーターブロックを設置したステージを設計することに加え、現状の傾斜ゴニオステージでは、角度調整制度の高いパルス制御によるステップングモーターを用いた。移動精度向上と測定毎の試料セットアップの効率化を図った。用いた高分子試料は、側鎖液晶性高分子、結晶-非結晶性ブロック共重合体、非晶性ブロック共重合体と結晶性高分子のブレンド系、非晶性ブロック共重合体と低分子化合物のブレンド系を用いて、それらの階層構造解析およびその形成メカニズムについて検討した。

## 4. 研究成果

側鎖液晶性の高分子薄膜においては、液晶形成とともにそのナノメートルスケールの板状構造が薄膜の面に対して平行配向することを明らかにし、GISAXS法の有効性を確立した。配向状態は同時にAFMなどの顕微鏡観察では表面近傍の状態のみしか見えないため、その状態は類推の域を超えないが、系全体の配向状態を明瞭に判断することが可能となった。

非晶性ブロック共重合体/低分子化合物ブレンドにおいては、ブロック共重合体の片方成分への低分子成分の選択的溶解する性質を利用した相分離構の転移挙動を利用したナノ構造の配向制御に関わる研究を行い、構造形成に配向性が出現することを見出した。完全な配向メカニズムについては、現状のセッティングでは完全解明にはいたらなかったが、測定中の試料周りを改良で成し遂げられる。

非晶性ブロック共重合体/結晶性高分子ブレンドにおいても、高分子を溶解させる溶液および薄膜形成後における適切な低分子化合物の気体雰囲気下にさらすことで高度に配向することを見出した。低分子量成分は用意に抜き出すことができ、これらの薄膜はボトムアップ手法のナノテンプレートとして応用も期待できる。

一般的な汎用高分子のブレンド系における配向制御方法についての研究例は国内外においても例は少ない。薄膜中の配向挙動のメカニズム解明は、その構造形成の普遍性を見出すためには重要で不可欠である。

## 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1件)

Katsuhiro Yamamoto, Eri Ito, Shuhei Fukaya, Hideaki Takagi, Phase-Separated Conetwork Structure Induced by Radical Copolymerization of Poly(dimethylsiloxane)- $\alpha,\omega$ -diacrylate and *N,N*-Dimethylacrylamide Macromolecules, 審査有, vol.42, No.24, 2009, pp9561-9567.

[学会発表] (計 11 件)

①松谷泰斗, 山本勝宏, 両親媒性ジブロック共重合体/親水性オリゴマーブレンド 薄膜のマイクロ相分離構造配向挙動の溶媒アニール効果  
第 27 回 PF シンポジウム, Mar 9-10, 2010, つくば国際会議場

②Naoya Umegaki, Katsuhiro Yamamoto, Shigeru Okamoto, Shinichi Sakurai, Orientation of microphase separated structure of block copolymer thin film coated from solution blended with nonvolatile selective solvent  
The 1st FAPS Polymer Congress, Oct 20-23, 2009, Nagoya

③Taito Matsutani, Naoya Umegaki, Katsuhiro Yamamoto, Shinichi Sakurai, Isamu Akiba, Orientational behavior of microphase-separated structure of amphiphilic diblock copolymer / water-soluble oligomer blend  
The 1st FAPS Polymer Congress, Oct 20-23, 2009, Nagoya

④梅垣 直哉, 山本 勝宏, 岡本 茂, 櫻井 伸一, 不揮発性選択溶媒ブレンドによるブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造の配向化  
第 58 回高分子討論会, Sep. 16-18, 2009. 熊本大学

⑤Katsuhiro Yamamoto, Naoya Umegaki, Shinichi Sakurai, Microphase Separated Structures of Block Copolymer in Thin Film with Nonvolatile Selective Solvent  
Synchrotron Radiation in Polymer Science IV (SRPS4) Sep 8-11, 2009, Rolduc Abby, Maastricht, Netherland

⑥Katsuhiro Yamamoto, Eri Ito, Shuhei Fukaya, Hideaki Takagi, Phase Separated Co-network Structure Induced by Radical Copolymerization of Poly(dimethylsiloxane)- $\alpha,\omega$ -diacrylate and *N,N*-Dimethylacrylamide

XIV International Conference on Small-Angle Scattering, Sep.13-18, 2009 Oxford, UK

⑦松谷泰斗・梅垣直哉・山本勝宏, 櫻井伸一, 秋葉勇, 両親媒性ジブロック共重合体/水溶性オリゴマーブレンドの相分離構造配向挙動  
第 58 回高分子学会年次大会 May 27-29, 2009. 神戸国際会議場

⑧梅垣 直哉, 山本 勝宏, 岡本 茂, 櫻井 伸一, 不揮発性選択溶媒添加による相転移に誘起されるブロック共重合体薄膜中のマイクロ相分離構造の配向化  
第 58 回高分子学会年次大会 May 27-29, 2009. 神戸国際会議場

⑨梅垣 直哉, 高木 秀彰, 山本 勝宏, GISAXS によるジブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造解析  
第 57 回高分子討論会 Sep 24-26, 2008. 大阪市立大学

⑩山本勝宏, フルオロアルキル側鎖を有するポリエチレンマレイミド薄膜の表面特性と凝集構造  
第 17 回繊維連合研究会 Aug 28-29, 2008. 奈良女子大

⑪山本 勝宏, 近藤 健司, 岡本 茂, エチレンマレイミド共重合体薄膜の凝集構造と表面特性—フルオロアルキル鎖含有量の効果  
第 57 回高分子学会年次大会 May 28-30, 2008. パシフィコ横浜

[その他]  
ホームページ等  
<http://yamamotolab.web.nitech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 勝宏 (YAMAMOTO KATSUHIRO)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 30314082

### (2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者  
該当なし