

ポリマーブレンドから階層ナノ構造の造形に成功

非平衡構造凍結に続くエピタキシャル結晶化による
高分子ブレンド薄膜中でのラメラ in ラメラ構造の形成

(東大生産研) ○江島広貴、Zhang Xin、吉江尚子

[2K17]

(03-5452-6310, hejima@iis.u-tokyo.ac.jp)

【本研究の概要】

東京大学生産技術研究所の江島広貴助教、Zhang Xin（大学院生）、吉江尚子教授らの研究グループは、ポリマーブレンドから階層ナノ構造の造形に成功した。当研究グループではこれまでにポリマーブレンドを誘導自己組織化させ、得られた非平衡構造を瞬間凍結させることでピッチ約 80 nm の層状ナノパターン（ラメラ構造）を作製することに成功している（図 1）。今回は誘導自己組織化凍結法に引き続きエピタキシャル結晶化を併用することで、ラメラパターンの中にさらにラメラを垂直配向させる（ラメラ in ラメラ構造、それぞれのピッチ約 80 nm と約 40 nm、図 2）ことに成功した。

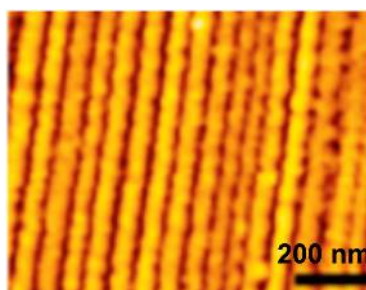


図 1. ポリマーブレンドから得られた層状ナノパターン（ラメラ構造）の原子間力顕微鏡写真。

ブロック共重合体の多彩で美しいナノ相分離構造は高分子科学者の興味をひきつけてきた。混ざり合わない二種類のポリマーを共有結合で連結した構造を持つジブロック共重合体はその組成比に応じて、スフィア、ラメラ、シリンダー、ジャイロイド構造などを形成する。さらに、片方のブロックに液晶性側鎖を組み込むことでラメラ構造の中にラメラ構造(ラメラ in ラメラ)を作製することもできる。このようなナノ構造体は、生物も巧みに利用しており、また産業的にもコンピューターの小型化、太陽電池、熱電変換デバイス、フォトニック結晶開発に寄与すると期待されている。しかしながら、用いられるブロック共重合体はリビング重合で合成されるため、合成には手間とスキルを必要とし、また適用可能なモノマーに制限がある。使用可能なモノマーは、ほとんどのケースでリビング重合が適用可能なビニル基をもち、また反応中にリビング末端を失活させてしまう官能基をもたないものに限られる。このような観点から我々はブロック共重合体ではなく、より単純なポリマーブレンドを用い

たナノパターニング手法の開発を目指してきた。

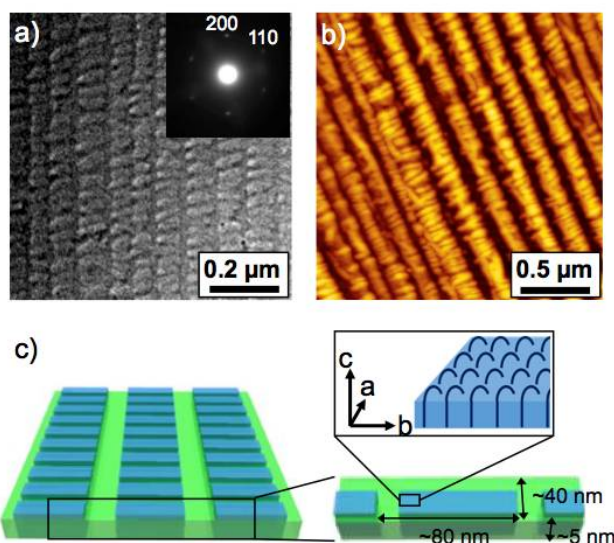


図 2. ポリマーブレンドから得られたラメラ in ラメラ構造。a) 透過型電子顕微鏡写真と電子線回折像、b) 原子間力顕微鏡写真、c) ラメラ in ラメラ構造の模式図。

ヘキサメチルベンゼンは融点が 164 °C の室温では結晶性の高い芳香族炭化水素であるが、融点以上で液体になると様々な疎水性ポリマーを溶かす有機溶媒として働く。我々はこの結晶化する有機溶媒ヘキサメチルベンゼンに着目し、ポリマーブレンドに以下のプロセスを適用することで簡単にピッチ約 80 nm の線状ナノパターン（図 1）を作製することに成功している：(1) 180 °C でヘキサメチルベンゼンにポリマーブレンドを溶解させる。(2) 温度勾配をかけて冷却することで、ヘキサメチルベンゼンを配向結晶化させる。(3) それに伴って溶媒が失われ、ポリマーブレンドも配向固化する。このプロセスは非常に早く、ポリマーブレンドがマクロな相分離を起こす前の非平衡状態を凍結することができるため、ピッチ 100 nm 以下の線状ナノパターンが得られる。今回はこのプロセスの後に、(4) 100 °C、1 時間の熱処理を加えた。するとポリマーのエピタキシャル結晶化が誘起され、ラメラパターンの中でさらに小さな結晶性ラメラが成長することを発見した。ポリマー種を選択幅が柔軟で、調製が簡便なポリマーブレンドからでも、階層ナノ構造体を調製できることが示された。本手法は、ナノ細線の中にさらにナノ構造を作り込むことが可能なため、各種デバイスのさらなる集積化をより安価に達成するための技術として発展することが期待される。

【研究成果の適用分野】

コンピューターの小型化、熱電変換デバイス、フォトニック結晶。