

研究報告書

「ブロックコポリマーテンプレートによる3次元ナノパーツの創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 横山 英明

1. 研究のねらい

ナノロボットやナノマシンを創り出すには様々なナノサイズの部品(ナノパーツ)が必要である。金属を始めとしたハードマターのナノパーツはもちろんのこと、動きが必要とされるロボットやマシンには、柔軟性や減衰特性を持ったソフトマターのナノパーツも同様に不可欠であることも明らかである。金属や半導体の加工にはリソグラフィに代表される微細加工技術を利用することができるが、ポリマーのようなソフトなナノパーツを創り出すには必ずしも適していない。リソグラフィのようないわゆるトップダウンの手法に代わり、自己組織化により形成される分子集合体を用いることは、ボトムアップの手法と呼ばれ、一度に大量の構造体を形成できることに繋がり、次世代の加工技術として注目されている。本研究では、ブロックコポリマーのマイクロ(ナノ)相分離構造を利用してこれらのナノパーツを創成する手法についての研究を行う。マイクロ相分離そのものは、物質中の組成分布であり、立体的な形状、すなわちナノパーツの形成には直接的に繋がらない。ナノパーツとして形体を形作るには、組成分布ではなく、物質の空間的な配置(言い換えれば空間の導入)の制御を達成しなければならない。このような試みは物体のサイズが縮小しナノスケールになることにより加速度的に難易度が増加する。本研究においては、ブロックコポリマーをテンプレートとして超臨界流体中で膨潤させることで、ブロックコポリマーの本来の相分離構造だけではなく、膨潤により Order-Order 転移を誘起させ、様々なモルフォロジーのナノ相分離構造を形成させ、その後超臨界流体を除去することにより形成している相分離構造を形体として取り出すことにより、様々な形態の3次元ナノパーツ(粒子・棒・ディスク・シート・3次元ネット等)を創成することを目標とする。そのためには、形成する3次元ナノパーツの形状の元となる超臨界流体中での膨潤構造・構造転移について理解は不可欠であり、高圧下での構造の解析・相転移についての基礎的な研究もあわせて行う。この研究の結果として、数ナノメートルから数十ナノメートルの大きさで、球・シリンダー・シート・ネット等のソフトナノパーツが創成され、近い将来実現するナノロボットやナノマシンの重要な部品として利用されるための基盤となることが期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

ブロックコポリマーの自己組織化は古くから知られ、二元的ブロックコポリマーの場合、ラメラ・ジャイロイド・シリンダー・球のドメインが規則的な周期構造を持った相分離構造を持つことが理論・実験により確認されている。本提案者らは超臨界二酸化炭素によってブロックコポリマーを膨潤させ、二酸化炭素の減圧除去により多孔体を創成できることを世界に先駆けて報告している。特に、球状の空孔の導入により超低屈折率を実現しほぼゼロ反射の反射防止膜として機能させた。本研究においては、これまでの研究を拡張し、ブロックコポリマー／超臨界

流体系において形成する構造を取り出すことにより固定化した、ナノパーツの創製について研究した結果、以下のことが明らかとなった。

1. ブロックコポリマー／超臨界流体系における構造形成について、その場解析を目的とした解析手法を開発し、高圧下である超臨界流体中での構造とその動的な変化を観測することに成功した。
2. 球状、シリンダー、ラメラ、共連続構造など典型的な相構造を鋳型としたナノパーツが超臨界流体の除去により得られた。
3. 1. の解析手法の確立により、狙った構造を鋳型としたナノパーツの創製が可能となった。
4. 上記の典型的な構造に加えて、波打つナノシートなど、非典型的なナノパーツの創製も可能であることが示された。

以下に詳細を記す。

(2) 詳細

(1) 超臨界二酸化炭素中におけるブロックコポリマーの秩序－秩序転移

予言されていた、超臨界二酸化炭素中のポリマーの濃度変化に誘起される OOT を直接観測することを目的として装置の開発及び実験を行った。相挙動に違いの有無を明らかにする為に、組成・分子量の異なる PS-PFMA を用意し、本研究にて開発したダイヤモンド窓付き高圧セル中で二酸化炭素加圧、加熱することで超臨界状態を実現した。放射光または中性子を用いて小角散乱(SAXS, SANS)を行い、モルフォロジーを解析した。また、反射率膜厚計により厚さの変化をとらえることで、膨潤率の測定を行い、二酸化炭素の加圧による膨潤率の変化を計算した。

加圧によって誘起されたOOTはすべて可逆で、履歴もほとんど見られなかった。逆相(CO₂とPFMAがマトリックスとなる相)に至っても、ここでの温度・圧力範囲ではPS-PFMAが溶出せず、CO₂を脱離させると初期の構造を再現した。発見されたHex+Lam相はブロック共重合体と有機溶媒の混合系において、メルトであればGyroidが形成される組成で代わりに出現することが報告されている。その場合は2元2相としてGibbsの相律を満たす。ところが、超臨界流体を用いたこの系ではHex相、Lam相の二相に加えて、圧力の維持・調節のためのCO₂のリザーバーが第三の相として二酸化炭素の化学ポテンシャルが釣り合っているため、2元3相となってGibbsの相律が破綻している。転移が完了していない可能性も考えられるが、この系ではいずれもOOTが10分程度で完了するにもかかわらず、数時間に及んで共相が観測された。したがって共相を可能している要因は何らかの熱力学的パラメタの揺らぎである可能性が高い。出現している温度・圧力範囲が広範なため温度と圧力の揺らぎより、むしろ温度・圧力一定下での超臨界流体の密度の揺らぎが支配的である可能性が考えられる。

初期構造として球状ドメインを形成する系においては、10MPaから30MPaまでの圧力範囲では明確なOOTを示さず、球状のドメインを維持していることが決定される。これは、広い範囲で球状の空孔が得られていることと良く一致している。OOTを起こさないことは、球ドメインがCO₂によって膨張していない可能性も否定できないため、膨潤度測定の結果を図3に示す。膨潤度からPolymer濃度が決まり、散乱実験でドメイン間距離が決まっている。その結果、初

期構造に関係なく膨潤は引き起こされるが、球状構造ではドメイン間距離が大きく変化し、逆にラメラの場合には膨潤によってドメイン間距離が増大していない。ドメインの膨張がPSとPFMAの界面に対して垂直方向には起こらず、専ら水平方向が主であることが考えられる。各ドメインの次元性を考えると、この膨潤の効果は一次元構造のラメラにおいて、その周期を維持したまま全体としては膨潤するという結果をもたらす。一方で、シリンダーと球では水平方向の膨潤とバルク全体の膨潤は分離することができないために、ドメイン間距離の増加は必然である。

(2) 超臨界二酸化炭素処理によるナノパーツの形成

(1)の結果で得た相図を用いて、より戦略的な新規多孔構造の作成が可能となった。球状ドメインから球状空孔が得られた。球状空孔のみが得られ、相図を裏付けた。シリンダードメインからは、シリンダー状の空孔のみならず、秩序-秩序転移を反映して様々なナノパーツが得られた。一方で、膨潤によるフラストレーションが強くなる逆相領域における新規構造については特異な現象が見られた。特に、薄膜特有の拘束が加わった場合には、新奇な構造が得られることも期待できるため、薄膜中におけるナノパーツの生成を狙った実験を行った。PS-PFMAをシリコン基板上スピコートして 100-200nm程度の薄膜のサンプルとし、超臨界二酸化炭素中で薄膜を選択膨潤させたまま、構造を凍結し、減圧・CO₂脱離をおこなうことで、PS-PFMAのナノスケールの相分離をテンプレートとした多孔構造を得た。多孔構造の解析のために射入射小角X線散乱と射入射超小角X線散乱(GISAXS&GIUSAXS)、SEM、AFMを用いた結果、Lam由来のシート状の多孔構造が基板に平行に積層していることが明らかとなった。一方で、30MPaの高圧で処理した場合には、中空の構造が表面に形成されていることが認められる。GIUSAXSにおいては基板平行方向に 300nm周期の構造由来のパターンがあらわれ、中空状のベシクルが基板上に配列しているものであると考えられる。

一方で、フッ素化ドメインの分率の高いPFMA分率が48wt%の試料では、60°C10MPaで処理した薄膜には基板に平行に積層したLam状の多孔構造が形成されたが、15MPaで処理した薄膜のGISAXSは60°C、120°Cともに10MPaでLamのスポットが現れていた所に、基板平行方向にスプリットしたパターンがあらわれた。このパターンはラメラが不安定化して波打ったundulated Lamに相当し、60°Cでは逆位相のegg cartonと呼ばれるモード、120°Cでは同位相のモードで揺らいでいることが示された。以上のように同様のLamの不安定化でも分子構造の違いにより異なったナノパーツが得られた。

(3) ブロックコポリマー/ホモポリマーブレンドによる構造転移制御

PS-PFMA単体のCO₂中60°Cにおける膨潤構造では、as cast状態のサンプルからは $1:\sqrt{3}:2$ とシリンダー由来のブラッグピークが観察され、10MPaでラメラへと変化し、OOTが誘起された。しかしながら、20MPa以上ではブラッグピークが弱まると同時に新たな構造に由来する形状因子が観察され、ラメラがさらに転移し、長距離秩序性が低い構造へと変化した。この構造は実空間観察により、PS-PFMAが二層膜を形成してできた100nmオーダーの閉じた“泡状構造”であることが明らかになった。ブロックコポリマーに特徴的で、構造として興味深いジャイロイドに代表される共連続空孔、あるいはネットワークは得られていなかった。そこで、PS-PFMAに短いhomoPS(Mn = 4,700 g mol⁻¹)をブレンドし、PFMA重量分率20%とした場合について検討した。高圧においてはブラッグピークが消滅しシート状構造に由来する形状因子

が出現し、シリンダー構造からの転移が示唆された。しかし転移後の構造は、共連続的なスポンジ構造となった。加えられたホモポリマーは単純に体積分率を変化させるのみではなく、偏在し、形成される構造そのものを大きく変化させることが明らかになった。)

3. 今後の展開

通常の有機溶媒の代わりに超臨界二酸化炭素を用いた、ポリマーの濃度変化誘起の OOT とモルフォロジーの観測及び解析の手法を確立した。共相はその密度の揺らぎから、界面水平への膨潤及び可逆的な濃度変化はその分子の移動度の高さからなど、超臨界流体特有の現象が確認された。以上で得た知見に基づき、ベシクルと Undulated Lamellae など新規ナノ多孔体の作製にも多数成功した。今後は超臨界流体にのみ出現する濃度変化誘起転移ダイナミクスの詳細な解析が期待される。この手法を確立したことにより、これまでに存在しなかった対称性とスケールをもつ構造のため、多様な機能性薄膜の形成が可能となることが期待される。

4. 自己評価

本研究で狙った、ブロックコポリマーの膨潤構造を鋳型としたナノパーツの創製が、可能であることを示すことができた。目的とした、典型的な構造を得ることに成功しただけではなく、研究開始時には予想しなかった非典型的な構造の形成が確認され、予想外の成果も得た。しかしながら、そのメカニズムについては、完全に明らかにしたとは言えず、今後の課題として残った。

5. 研究総括の見解

超臨界二酸化炭素流体中でブロックコポリマーの相分離ならびに Order-Order 転移を誘起させ、3次元ナノパーツ(粒子・棒・ディスク・シート・3次元ネット等)を創製することを目標とする。この研究により、数ナノメートルから数十ナノメートルのソフトナノパーツを作り、近い将来実現するかもしれないナノロボットやナノマシンの部品として利用されるための基盤を作ることが研究者のねらいである。

その結果、1)超臨界流体系におけるブロックコポリマーの構造とその動的変化を観測し、2)球状、シリンダー、ラメラ、共連続構造など典型的な相構造を鋳型としたナノパーツを作製した。本研究の狙いが、果たしてブロックコポリマーの膨潤構造を鋳型としたナノロボットやナノマシンのナノパーツの創製という位置づけが適切なのか疑問が残るものの、本法によって様々な2次元、3次元形態を有する材料合成が可能であることを示したことは高く評価される成果である。その形成メカニズムは学術的に興味あるところであり、今後の成果に期待したい。ユニークで有用な反応系であるがゆえに、基礎研究を進展させて、より一般的な系として発展してほしい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. T. Shinkai, M. Ito, K. Sugiyama, K. Ito, and H. Yokoyama "Ordered and foam structures of semifluorinated block copolymers in supercritical carbon dioxide" *Soft Matter* 8, 5811-5817 (2012).

2. C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito and H. Yokoyama “Nanocellular foaming of fluorine containing block copolymers in carbon dioxide: the role of glass transition in carbon dioxide” RSC Adv. 2 (7), 2821–2827 (2012).
3. R. Zhang, C. Dutriez, K. Sugiyama, T. Ishizone and H. Yokoyama, “Thermally robust nanocellular thin films of high-Tg semifluorinated block copolymers foamed with supercritical carbon dioxide”, Soft Matter, 7, 4032–4038 (2011)
4. R. Zhang, H. Yokoyama, “Fabrication of Nanoporous Structures in Block Copolymer Using Selective Solvent Assisted with Compressed Carbon Dioxide” Macromolecules 42, 3559–3564 (2009).
5. H. Yokoyama, “Small angle X-ray scattering studies of nanocellular and nanoporous structures” Polymer Journal 45, 3–9 (2013)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演 FAPS Polymer Congress 2009 H. Yokoyama “Nanocellular and nanoporous structures templated from Block copolymer self-assembly”

招待講演 Japan-Taiwan bilateral symposium of neutron and X-ray scattering 2010 H. Yokoyama “Block copolymer self-assembly in supercritical carbon dioxide”

招待講演 Pacific Polymer Conference, Korea 2011 H. Yokoyama “Order-order Transition of Block Copolymers in Carbon Dioxide and Formation of Nanopores”

受賞 2011年 Wiley 賞受賞講演、高分子討論会 横山英明 “ブロックコポリマー/超臨界流体系における相転移とナノ多孔体創製”

など