両親媒性液晶型ジブロック共重合体の急速熱的誘導自己組織化による 準長距離配向秩序を持った2次元垂直シリンダ列の形成

Rapid Thermally Directed Self-Assembly of Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock

Copolymer into Quasi-Long-Range-Ordered 2D Vertical Cylinder Arrays

^O山口 徹^{1,2},小村元憲³,長井圭治²,藤原 聡¹,山口浩司¹,彌田智一²

(1.NTT物性基礎研, 2.東工大資源研, 3. 沼津高専)

^oToru Yamaguchi^{1,2}, Motonori Komura³, Keiji Nagai², Akira Fujiwara¹, Hiroshi Yamaguchi¹, and

Tomokazu Iyoda² (1. NTT BRL, 2. Tokyo Inst. Tech., 3. NIT, Numazu College)

E-mail: yamaguchi.toru@lab.ntt.co.jp

両親媒性液晶型ブロック共重合体は、高解像性及び長距離並進配向秩序の観点から、シングル ナノリソグラフィを実現するブロック共重合体材料として優れた特性を有している。我々はこれ まで、本両親媒性ブロック共重合体に対し、グラフォエピタキシ法を適用し、垂直シリンダ相の 配向制御について報告してきた¹。本研究では、これらの垂直シリンダ相の並進秩序及び隣接配向 秩序を画像解析により抽出し、配向特性を定量的に評価したので報告する。

両親媒性液晶型ブロック共重合体として、ポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン液晶分子 を側鎖エステル基に含むメタクリル酸誘導体(PMA(Az))からなる非対称ジブロック共重合体 PEO₁₁₄-b-PMA(Az)₄₈を用いた。水素化シルセスキオキサン(HSQ)レジストパターンを電子線リソグ ラフィにより Si 基板上に形成し、配向ガイド基板(ガイド幅: ~12 nm, ガイド間隔: 2 μm)として用

いた。本配向ガイド基板上に、PEO₁₁₄-b-PMA(Az)₄₉ を堆積した後、大気下ホットプレート加熱を行い、 ミクロ相分離及び配向を同時に誘起し、試料表面を 原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。取得した AFM 像から画像解析により、配向秩序解析を行った。

ブロック共重合体薄膜表面の AFM 位相像(配向ガ イド: a)無し, b)有り)、及び AFM 位相像より得られた 局所格子方向の疑似カラー地図(配向ガイド: c)無し, d)有り)を Fig.1 に示す。配向ガイドの無い平坦面領域 (Fig.1a,c)では、ドメイン界面が明瞭に観察され、複 数のドメインが形成されるが、配向ガイド領域 (Fig.1b,d)では、単一ドメインが形成された。

勤径方向距離 r (単位:シリンダ間距離 D_{cc} = 23.3 nm)に対する二体分布関数 g(r)を Fig.1e に示す。g(r) の包絡曲線の減衰の度合より、並進秩序相関長は配向ガイドの有無にかかわらず 3~4 D_{cc} で、ともに短距離並進秩序を示す。一方、隣接配向相関関数 g₆(r)(Fig.1f)の包絡曲線の減衰の度合より、配向ガイド領域の配向秩序相関長は、410 D_{cc} (9.6 µm)となり、平坦面領域での相関長(48 D_{cc} , 1.1 µm)と比較して、10倍程度配向秩序が向上し、準長距離配向秩序を示すことが分かった。グラフォエピタキシにより形成された垂直 PEO シリンダ相の単一ドメインは、短距離並進秩序及び準長距離配向秩序を持つことから、結晶相ではなく、ヘキサチック相であると同定される。

以上より、短時間の大気下熱処理により、完全単結晶ではないものの、垂直シリンダ相の単一ドメインをミクロン領域にわたって形成可能であることが分かった。このことは、本両親媒性ジブロック共重合体が10nm以下のドメインからなる高密度大面積単結晶の形成に非常に有利であることを示している。

[1](a)山口 他: 第 71 回応用物理学会学術講演会 14a-ZA-11 (2010). (b)山口 他: 第 72 回応用物理学会学術 講演会 30a-ZL-14 (2011).



Fig.1. Typical AFM phase images of a PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₉ film on a flat substrate a) w/o guides and b) with guides. The FFT of the corresponding image is superimposed. c, d) False color orientation map of the local lattice corresponding to the images in a) and b). e) Pair distribution function g(r) and f) bond-orientation correlation function $g_6(r)$ are presented for the images in a) and b).