

加湿アニール法を用いた非晶性高分子ブロックからなる 両親媒性高分子によるナノ相分離構造薄膜の作製

Humid annealed method to prepare nano phase separated film using amphiphilic diblock copolymer with amorphous blocks

山形大院理工¹, 山形大理², 東北大多元研³, 名大VBL⁴

○松永 康平¹, 松井 淳², 山本 俊介³, 三ツ石 方也³, 永野 修作⁴

Grad. Sch. of Sci. & Eng., Yamagata Univ.¹, Fac. of Sci., Yamagata Univ.²,

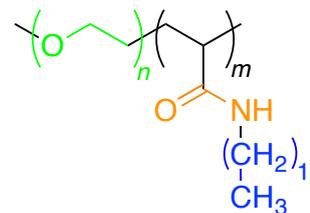
IMRAM, Tohoku Univ.³, Nagoya Univ. VBL⁴

○Matsunaga Kohei¹, Matsui Jun², Yamamoto Shunsuke³, Mitsuishi Masaya³, Nagano Shusaku⁴

E-mail: s16c321m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】 液晶ブロック共重合体が形成する高い長距離秩序を駆動力としたマイクロ相分離は、従来のブロック共重合体に比べて極めて高い規則性と配向性をもつ垂直配向したシリンダー型ナノ相分離膜が作製できることを報告している^[1]。一方、我々は非晶性高分子であるポリ(*N*-ドデシルアクリルアミド) (pDDA) を水存在下でアニール(加湿アニール)することで自己組織化し、高度なラメラ構造を形成することを報告してきた^[2]。そこで本研究では pDDA の構造化を駆動力としたナノ構造を発現させ、新たな機能性材料の作製手法の確立を目的とした。

【実験】 PEG を末端とした連鎖移動剤(PEG macro-RAFT 剤)と AIBN を用いた DDA の可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により、両親媒性ジブロック共重合体である pDDA-*b*-PEG を合成した (scheme 1)。合成した高分子をシリコンウェーハ上にスピコートし、薄膜化した。作製した薄膜はアニール (真空下, 70 °C, 1 h) を行った後、加湿アニール (80 °C, 24h) を行うことで構造化した薄膜を得た。



Scheme1. Chemical structure of pDDA-*b*-PEG diblock copolymer

【結果・考察】 加湿アニール後の薄膜の斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定および原子間力顕微鏡 (AFM) 測定を Figure 1 に示す。GI-SAXS 測定 (Figure 1a) から面外および面内方向に pDDA ブロックがラメラ構造化したことを示す散乱ピーク ($q=1.89 \text{ nm}^{-1}$) の出現を確認した。また、面内方向にブロック間のマイクロ相分離による散乱ピーク ($q=0.37 \text{ nm}^{-1}$) が示された。一方、AFM 位相像 (Figure 1b) から六角形に配置されたナノオーダーのドット構造が確認された。以上より、このような配向は熱アニールのみでは発現しないことから pDDA ブロックがラメラ構造を形成することを駆動力とし、新たなパターンが形成されたと考えられる。

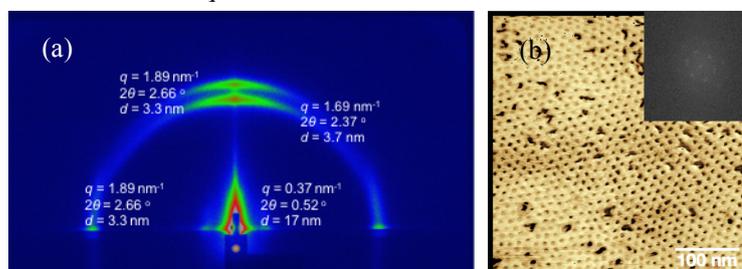


Figure1. Structure characterization of humid annealed pDDA-*b*-PEG thin film by (a) 2D GI-SAXS pattern and (b) AFM phase image. Inset in (b) is a 2D Fourier transformed image.

[1] T. Iyoda, *Macromolecules*, **35**, 3739-3747, (2002) [2] Y. Hashimoto et al., *RSC Adv.*, **7**, 6631-6635, (2017)