

ラメラ構造の構築および配向制御

(1名大院工 2名大 VBL) ○東 瞭太¹・原 光生¹・永野 修作²・関 隆広¹

【緒言】

誘導自己集合技術は、ブロック共重合体が形成するナノスケールの規則構造(ミクロ相分離)の利用が主流となっている。しかし、PS-*b*-PMMA に代表されるブロック共重合体のミクロ相分離構造は、重合度が低い場合、明確な相分離構造を示さなくなるため、近年のリソグラフィ技術がターゲットとする 10 nm 以下のパターンニングは困難となっている。

我々は、液晶基と非液晶基の互いに非相溶な側鎖を持つランダム共重合体が、側鎖の相分離により、液晶相と非液晶相からなるヘテロな液晶ラメラ構造(ヘテロスメクチックラメラ構造)を形成することを報告している¹⁻²⁾。このヘテロスメクチックラメラ構造は、主鎖を介して形成することから、そのラメラ長は側鎖の分子長に応じ、10 nm 以下の規則構造が容易に形成する。本研究では、このヘテロスメクチックラメラ構造の非液晶基の側鎖長を任意に設計できる構造として、ブラシ型ポリマーである(P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA)))) (Figure 1)を提案し、相分離構造を評価した。

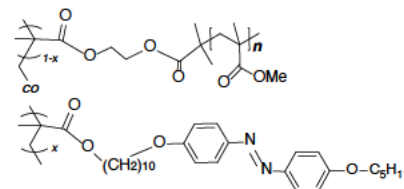


Figure 1. Chemical structure of P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA)))

【実験】

アゾベンゼンモノマーと Br 基を持つモノマーを可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT)重合し、マクロイニシエーターを合成した。続いて、マクロイニシエーター中の Br 基を開始点とした原子移動ラジカル重合(ATRP)法によって、MMA モノマーをグラフトし、オリゴ MMA 側鎖の重合度 *n* が異なった3つの P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA)))を合成した。これらのポリマーについて、示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡(POM)観察および X 線散乱測定(XRS)を行い、液晶相を同定した。また、スピんキャスト法によりブロック共重合体を添加した P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA))) / PDMS-*b*-PAz 膜を調製し、光配向制御を行った。この薄膜の液晶配向構造及び、酸素プラズマエッチング処理前後の配向構造の変化を、斜入射 X 線散乱測定により評価した。

【結果と考察】

DSC 測定より、3つの P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA)))はいずれも、2つの相転移温度を持ち、温度変化に応じて3つの相を示すことがわかった。また、POM 観察からいずれのポリマーにおいても、高温側の相転移温度より高い温度域では暗視野であったが、それより下の温度域では複屈折性を示しており、液晶性を発現していることがわかった。さらに、室温での XRS 測定による構造解析を行った。得られた異なる重合度(*n*)のポリマーの散乱プロファイルをそれぞれ、(Figure 2(b),(c),(d))に、比較のための PAz ホモポリマーの SmB 相を (Figure 2(a))にそれぞれ示す。2θ が約 20°にアゾベンゼンのメソゲン間隔由来のピークが比較的シャープに観察された。これは、いずれのブラシ型ポリマーもホモポリマー同様 SmB 相をとっていることがわかる。また、小角側にはスメクチック相のラメラ構造由来の散乱が観測でき、その間隔は *n* に応じて、線形的に増加していることがわかった。当日は、P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA)))を用いて調製した薄膜のラメラ構造を、PDMS-*b*-PAz 添加膜を用いて配向制御を行い、この配向構造に対し、Ru 染色と酸素プラズマ照射を組み合わせた処理を行った結果も報告する。

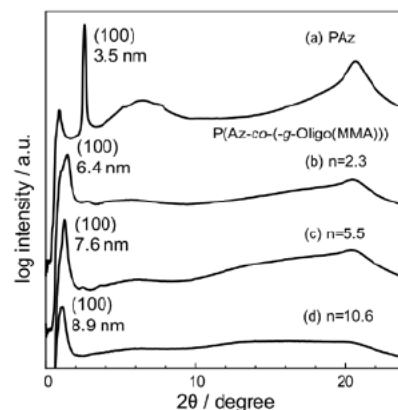


Figure 2. XRS and profiles of PAz homopolymer at 25 °C (a) and P(Az-co-(*g*-Oligo(MMA))) at 25 °C (b),(c),(d)

- 1) 野田ら, 第 65 回高分子討論会予稿集, 2L02 (2016)
- 2) 永井ら, 第 65 回高分子討論会予稿集, 2F10 (2016)