

(様式第5号)

## PS-b-PI ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造評価 Micro-phase Separation Structure of polystyrene-block-poly (1,4-isoprene)

宮崎 康次, 加藤 邦久, 畑迫 芳佳  
Koji Miyazaki, Kunihisa Kato, Yoshika Hatasako

九州工業大学 機械知能工学専攻  
Department of Mechanical and Control Engineering  
Kyushu Institute of Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本研究では、polystyrene-block-poly(1,4-isoprene)薄膜(PS-b-PI 薄膜)、PS-b-PI 薄膜を相分離させた膜、相分離した PS-b-PI 薄膜の PI 部分を選択的にエッチングした薄膜の熱伝導率を  $3\omega$ 法で測定し、それぞれ異なる熱伝導率が得られた。このメカニズムを調べるため、電子顕微鏡では観察できない薄膜の微細構造の違いを小角 X 線散乱測定 (GI-SAXS) によって測定し、相分離して分子配向させた膜では poly-isoprene 部分がシリンダー構造を形成し、相分離させていない薄膜ではマイクロ構造が形成されていないことが示された。相分離した薄膜の poly-isoprene 部分を選択的にエッチングした薄膜では、走査型電子顕微鏡観察結果と併せて、球状の微細孔が形成されていることが示された。このように GI-SAXS 測定による薄膜構造分析から、同一材料からなる薄膜の熱伝導率がマイクロ構造で制御できることが示された。

### (English)

We prepared microphase-separated structures and porous thin film using polystyrene-block-poly (1,4-isoprene). We measured the cross-plane thermal conductivities of the prepared thin films, such as the as casted, solvent annealed, ozone treated, washed hexane films, homopolymer thin film, and non-oriented thin film by  $3\omega$  method. Thermal conductivity of non-oriented thin film was as low as that of homopolymer thin film. Thermal conductivity of micro-phase separated thin film was 0.38 W/(m·K), the value was twice higher than that of non-oriented thin film. We investigated the micro-structure in the films by GI-SAXS measurements, and the cylinder structures were measured in the phase separated thin film. Thermal conductivity of the micro-phase separated film was higher than that of the non-oriented film because of the reduction of phonon scattering due to the higher orientation of the phase separated film. Thermal conductivity of the porous thin film was lower than that of the non-oriented thin film. It is shown that the thermal conductivity can be controlled by micro-structures using the block copolymer.

### 2. 背景と目的

電子回路の高集積化、高性能化とともに半導体パッケージの小型化、薄膜化が進められている中、デバイス動作時における半導体装置内部で発生する熱の蓄積や、デバイス内部での発熱量の増加が開発ス

ピードを向上させるうえで問題となっている。解決手法のひとつとして、高熱伝導率材料をデバイス部材（放熱シート）や絶縁層に用いることで、蓄積される熱を放熱する方法がある。例えば、金属微粒子や無機フィラーを高分子中に分散させた複合材料や高分子フィルムに延伸加工を施した部材などを用いることが一般的であり<sup>(1)</sup>、さらなる高性能化のための研究も行われている<sup>(2)</sup>。その中でも、延伸材料による高熱伝導率化のメカニズムは、高分子フィルムを延伸することでフィルム内のポリマー鎖の配向を制御し、平均フォノン速度に異方性を生じさせることによって熱伝導率を制御している<sup>(3)</sup>。このように熱の伝わり方は配向性や結晶性に大きく依存する点から、様々な構造を形成する材料を用いることによって、熱伝導率制御の指針を得ることができると考えられる。微細化加工や延伸処理による分子配向の制御は、膜厚方向、膜面方向といった一方向での分子配向の制御は可能であるが、同一材料においてこれらプロセスにより、膜厚方向、膜面方向に配向制御することは困難である。一方、ブロックコポリマー（BCP）のマイクロ相分離は、同一材料でも分子量や組成を変えることによって、ラメラ構造、シリンダー構造、球状構造などといった多種多様な分子構造を形成することが知られている<sup>(4)</sup>。マイクロ相分離構造の中でも、ラメラ構造は膜面方向への分子配向が制御され、シリンダー構造では膜厚方向に分子配向が制御可能であり、同一材料で膜厚方向、膜面方向への配向制御が可能なプロセスのひとつである<sup>(5)</sup>。例えば、PS-*b*-PMAPOSS や PMMA-*b*-PMAPOSS といった報告例の多い BCP を用いたマイクロ相分離構造作製手法では、酸素プラズマエッチングや UV 照射によってライン構造やポーラス構造などの構造体が生成され、透過型電子顕微鏡（TEM）や小角 X 線散乱（SAXS）により膜内の構造が詳細に評価されている<sup>(6)</sup>。これに対して、polystyrene-block-poly(1,4-isoprene) は、オゾン分解によってポリイソプレンユニットをエッチングし、膜内に空気層を有する構造を作製することが可能であり、このエッチング方法は、表面上の処理のみを行う UV-照射などとは異なり、膜厚方向に三次元的な空孔を形成することができる<sup>(7)</sup>。これらの構造は表面観察によってシリンダー構造やラメラ構造が規則的に配列することが報告されているが、ポリスチレンとポリイソプレンの密度差が非常に小さく TEM などによる構造評価が困難なため、これまでに膜内の構造を詳細に評価した研究例はほとんどない。本研究では、上記のマイクロ相分離構造による熱伝導率制御を目的とし、polystyrene-block-poly(1,4-isoprene) を用いて様々な構造を有する薄膜を作製し、構造を加味した熱伝導率測定と膜内の構造を評価した。3 $\omega$ 法<sup>(8)</sup>による膜厚方向の熱伝導率測定と GI-SAXS 測定による膜内の構造評価によって、熱の伝わり方が構造の配向性に大きく依存することを示した。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

25 mm 角のガラスもしくは片面鏡面アルミナ基板（京セラ株式会社，A473T）を基板として、ブロックコポリマー polystyrene-block-poly(1,4-isoprene)（PS-*b*-PI）をスピコート法で塗布した。PS-*b*-PI の構造式は図 1 のように表され、分子量と組成の異なるブロックコポリマー（BCP）を BCP1, 2, 3 とした（表 1）。熱伝導率の比較対象として、ホモポリマーにポリスチレン（PS）とポリイソプレン（PI）を使用した（表 1）。BCP1, 2, 3 を質量パーセント濃度 1 wt% となるようにシクロペンタノンで希釈してスピコート法で成膜し、それぞれ回転数 1200 rpm, 1000 rpm, 1400 rpm で 1 分間回転させ、膜厚 60 nm, 50 nm, 60 nm の薄膜とした。成膜した薄膜の相分離構造を基板垂直方向に誘起するため、BCP1 と BCP2 薄膜をトルエンとヘキサンの混合溶媒（7/3 vol/vol）雰囲気下に 30 分間静置してソルベントアニール処理し、BCP3 薄膜をトルエンの溶媒雰囲気下で 1 時間ソルベントアニール処理した。さらにオゾン分解による選択的エッチングを行い、PI ユニットのみを分解した。その後、PI の良溶媒であるヘキサンで薄膜リンス処理し、分解した PI ユニットを除去することで周期的な空孔を有する薄膜を作製した。膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜生成には、BCP3 を質量パーセント濃度 2 wt% になるようにベンゼンで希釈し、スピコート法により回転数 1200 rpm で膜厚 200 nm で成膜した。作製した薄膜をヘキサンの溶媒雰囲気下で 1 時間ソルベントアニール処理した後に、100 °C

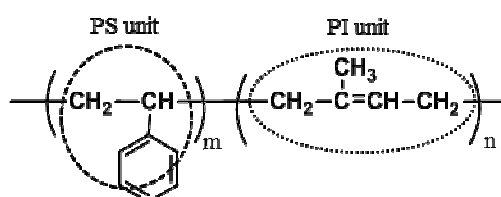


Fig. 1 Chemical structure of PS-*b*-PI.

Table 1 Molecule weight and weight distribution of BCPs.

| sample | m : n   | $M_n$ [g/mol] | PI content[%] | PDI  |
|--------|---------|---------------|---------------|------|
| BCP1   | 78 : 22 | 85000         | 15            | 1.05 |
| BCP2   | 64 : 36 | 44000         | 27            | 1.05 |
| BCP3   | 45 : 55 | 73000         | 45            | 1.07 |
| PS     | 100 : 0 | 35000         | 0             | 1.06 |
| PI     | 0 : 100 | 400000        | 100           | -    |

に加熱したホットプレートで 1 時間処理することで配向性を乱した. PS と PI のホモポリマーはそれぞれ質量パーセント濃度 1 wt%になるようにシクロペンタノンとトルエンで希釈し, スピンコート法によって回転数 1000 rpm で膜厚 300 nm で成膜した. BCP1, 2, 3 薄膜の成膜後, 相分離後の薄膜表面を AFM 観察し, UV-オゾン後, リンス後の表面形状を SEM 観察で評価した. さらに構造評価した薄膜の膜厚方向の熱伝導率を  $3\omega$ 法により測定した. 特に熱伝導率の差が顕著に表れた膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜, 相分離後の薄膜, オゾン分解後の薄膜を小角 X 線散乱測定 (GI-SAXS) によって配向性を評価した.

#### 4. 実験結果と考察

作製した BCP 薄膜の成膜後と相分離後の代表例として, BCP3 の表面 AFM 像を図 2 に示す. 成膜後の BCP3 薄膜は図 2 (a)に示すように, ポリマーの相分離に基づく部分的なナノ構造は見られるものの, 規則性や周期性に欠けていた. 一方, 相分離後の BCP3 薄膜は図 2 (b)に示すように, 周期的な構造が観察された. BCP1, 3 薄膜では, それぞれ直径が 50 nm, 160 nm の周期的なシリンダー構造が形成された. 相分離した BCP1,2,3 薄膜の PI 部分をオゾン分解することによってポーラスフィルムを作製した. その SEM 画像を図 3 に示す. それぞれの表面 SEM 画像より, 空孔が周期的に形成していることがわかり, 空隙率は 22 %, 20 %, 28 %であった.

生成した薄膜の熱伝導率を測定し, 膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜は, ホモポリマーと非常に近い値を示し, 熱伝導率は  $0.20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となった. 各工程の BCP1, 2, 3 薄膜の熱伝導率を比較すると, BCP3 薄膜の各工程において熱伝導率の差が顕著に表れた. その中でも, 相分離後の BCP3 薄膜 (図 2(b)) の熱伝導率が  $0.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となり最も向上した. ホモポリマーや膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜の熱伝導率と比較すると約 2 倍である. これは, BCP3 薄膜をソルベント

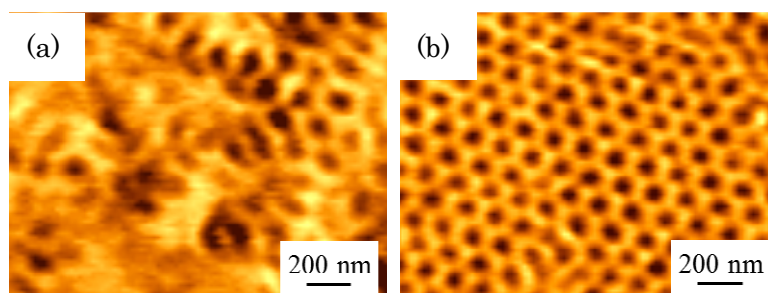


Fig. 2 AFM images of PS-*b*-PI thin films, (a) BCP3 as cast, (b) BCP3 thin film solvent annealed toluene for 1h.

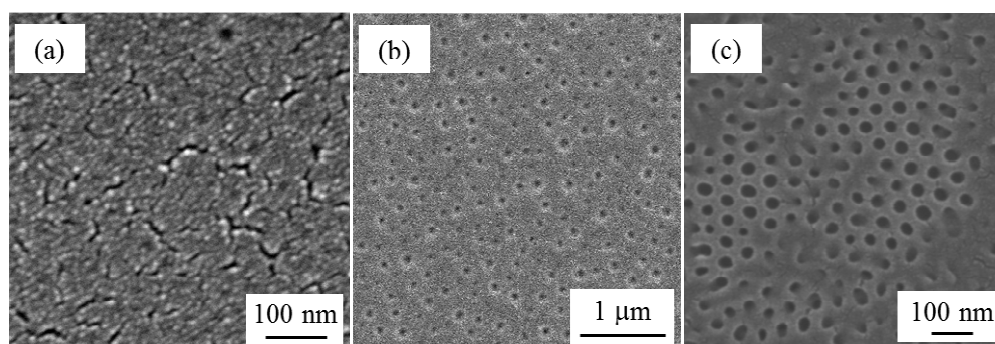


Fig. 3 SEM images of after ozone treated (a) BCP1 thin film, (b) BCP2 thin films, (c) BCP3 thin film.

アニール処理することによって膜厚方向に配向性が向上したため、熱伝導率の差が顕著に表れたと考えられる。オゾン分解後(図 3(c)), リンス後のポーラス状 BCP3 薄膜に関しては、熱伝導率が  $0.15 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  となり、膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜の熱伝導率よりも低い値となった。

このように熱伝導率の差が顕著に表れた BCP3 薄膜に対して GI-SAXS 測定により膜内の構造を評価した。その回折像を図 4 に示す。膜厚方向にシリンダー構造が配向していない薄膜は、相分離構造に基づく回折ピークは見られなかった。それに対して相分離後の薄膜は、PS および PI ユニットの相分離構造に基づく回折ピークが見られ、構造が均一に配向していることが確認できた。一方、オゾン分解後の薄膜では、強い回折ピークが測定された。これは、PI ユニットの除去したことにより、膜内に空気層が形成され、構造由来の密度差が大きくなったためであると考えられる。さらに、構造が三次元的に形成されていることがわかった。回折像より読み取った膜面方向のプロファイルを図 5 に示す。グラフの各ピーク値における傾きから膜内に形成された構造を確定することができる。無配向薄膜では構造によるピーク値が存在せず、相分離後の薄膜では回折強度曲線の傾きが波数ベクトル  $q \text{ [nm}^{-1}\text{]}$  の $-2$ 乗であることが測定され、膜厚方向にシリンダー構造が配向していることがわかった。オゾン分解後の薄膜は回折強度が波数ベクトル  $q^{-4}$  に比例しており、球状の空孔が三次元的に配置されていることがわかった。相分離後の薄膜がシリンダー構造であったのに対して、オゾン分解後は球状の空孔を示した。これは、相分離構造は一層ではなく層状に形成されるため、層によってシリンダーのずれが生じたためであると考えられる<sup>(9)</sup>。

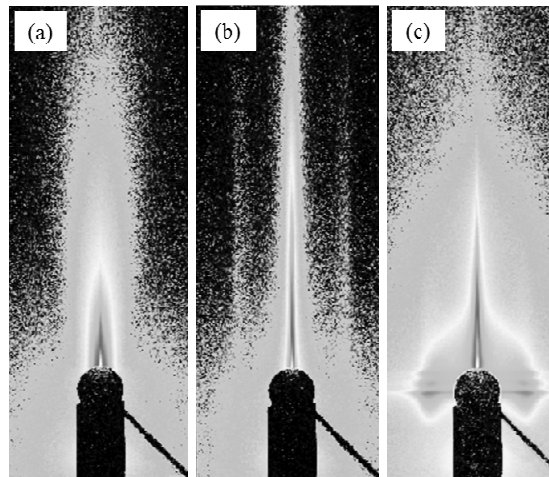


Fig. 4 GI-SAXS patterns from PS-b-PI (a) BCP3 thin film orientation is disturbed (b) solvent annealed toluene for 1h of BCP3 thin film (c) ozone treatment of BCP3 thin

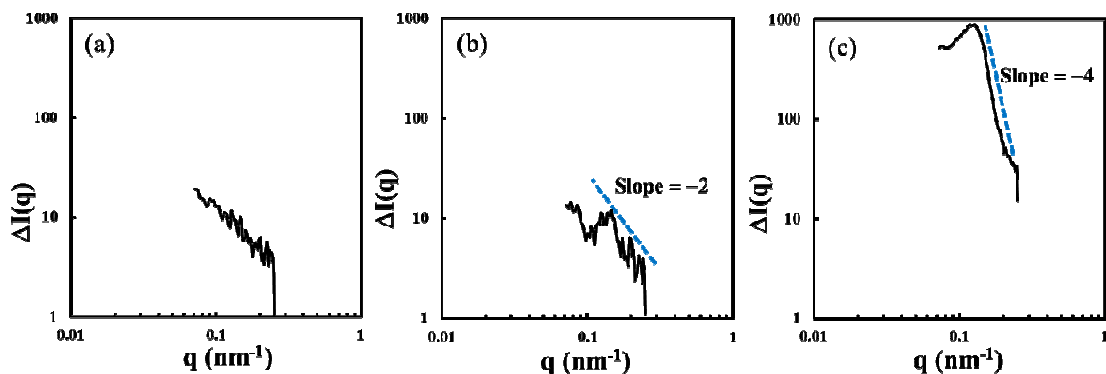


Fig. 5 GI-SAXS profiles (a) BCP3 thin film orientation is disturbed (b) solvent annealed toluene for 1h of BCP3 thin film (c) ozone treatment of BCP3 thin film.

## 5. 今後の課題

限られた時間内で GI-SAXS 測定に取り組み、後日、データ処理する作業の中で図 5(b)の回折像がやや弱かったことがわかるなど、X 線の照射量の最適化にまで作業が及ばなかった。薄膜内の球やシリンダー周期構造の詳細な解析が今後の課題である。

## 6. 参考文献

- (1) Choy, C. L. Luk, W. H. and Chen, F. C., Thermal conductivity of high oriented polyethylene, POLYMER, Vol. 19 (1978) pp. 155-162.
- (2) Yorifuji, D. and Ando, S., Enhanced Thermal Diffusivity by Vertical Double Percolation Structures in Polyimide Blend Films Containing Silver Nano Particles, Macromolecular Chemistry and Physics, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 211 (2010) pp. 2118-2124
- (3) Akatsuka, M. and Takeawa, Y., Study of High Thermal Conductive Epoxy Resins Containing Controlled High-Order Structures, Vol. 89 (2003) pp. 2464-2467.
- (4) Guarini, K. W. Black, C. T. and Yeung S. H. I., Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly, Advanced Materials, Vol. 14 (2002) pp. 1290-1294.
- (5) Park, C. Yoon, J. and Thomas, E. L., Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns, Polymer, Vol. 44 (2003) pp. 6725-6760.
- (6) Hirai, T. Leolukman, M. Jin, S. Goseki, R. Ishida, Y. Kakimoto, M. Hayakawa, T. Ree, M. and Gopalan, P., Hierarchical Self-Assembled Structure from POSS-Containing Block Copolymer Synthesized by Living Anionic Polymerization, Macromolecules, Vol. 42 (2009) pp. 8835-8843
- (7) Lee, J. S. Hirao, A. and Nakahama, S., Porous Membranes with Controlled Microstructures, Macromolecules, Vol. 22 (1989) pp.2602-2606.
- (8) Cahill, D. G., Thermal Conductivity Measurement from 30 to 750 K : the  $3\omega$  Method, Review of Scientific Instruments, Vol. 61 (1990) pp.802-808.
- (9) Hayakawa, T. and Horiuchi, S., From Angstroms to Micrometers : Self-Organized Hierarchical Structure within a Polymer Film, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 42 (2003) pp. 2285-2289.

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

・畑迫芳佳, 加藤邦久, 宮崎康次, ミクロ相分離構造による薄膜の熱伝導率制御, 第51回日本伝熱シンポジウム, D213 (2013).

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

ブロックコポリマー, 相分離, 薄膜,  $3\omega$ 法

## 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。)

(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年 12月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 年 月)