

ナノインプリント法による微細加工した
高分子ブラシ薄膜の分子鎖凝集状態の解析
**GISAXS Studies on Molecular Aggregation States
of Nano-imprinted Polymer Brush Thin Films**

高原 淳^a, 佐々木園^b, 山本和弥^a, 増永啓康^b, 小林元康^a, 本田幸司^a,
寺山友規^a, 山口央基^a

**Atsushi Takahara^a, Sono Sasaki^b, Kazuya Yamamoto^a, Hiroyasu Masunaga^b,
Motoyasu Kobayashi^a, Koji Honda^a, Yuki Terayama^a, Hiroki Yamaguchi^a**

^a九州大学, ^b高輝度光科学研究センター

^aKyushu University, ^bJASRI

側鎖が結晶性のポリ（パーフルオロオクチルエチルアクリレート）を基板から直接重合したポリマーブラシ薄膜を調製し、ナノインプリント前後でのブラシ薄膜表面の分子鎖凝集構造を微小角入射小角 X 線散乱/広角 X 線回折（GISAXS/GIWAXD）により評価した。GIWAXD では、ナノインプリント前後で、散乱パターンに大きな変化はなく、配向が維持されていることが確認された。GISAXS では、ナノインプリントしたパターンに起因すると考えられる散乱パターンの変化が確認された。

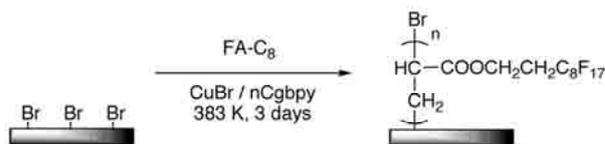
Surface-initiated atom transfer radical polymerization of 2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate (FA-C₈) was carried out to give a hydrophobic PFA-C₈ brush thin films with 8 ~ 50 nm thick on a silicon wafer. Nanostructures (500 nm line patterns) were fabricated by nano-imprinting lithography (NIL) on PFA-C₈ film surface. The surface ordered structure of fluorooctyl groups in PFA-C₈ brush film before and after NIL was characterized by grazing-incidence small angle X-ray scattering / wide angle X-ray diffraction (GISAXS/GIWAXD). These results indicated that the orientation of R_f groups was kept after NIL.

キーワード：ナノインプリント、フルオロアルキルアクリレート、微小角入射小角広角 X 線散乱

背景と研究目的： ナノインプリント技術は、高分子固体表面への大面積・短時間での微細加工を可能とする技術であり、次世代記録媒体・バイオデバイスなどの様々な分野での応用が期待されている^{1,2)}。しかしながら、微細加工と材料物性の関係に関しては未解明な部分が多く、特に表面構造に及ぼす影響に関しては、測定が困難であることから未知な研究領域であると言える。本研究では、側鎖が結晶性のポリ（パーフルオロオクチルエチルアクリレート）（PFA-C₈）を基板に直接結合させたポリマーブラシ薄膜を用い、その表面にナノインプリント法によりナノスケールのパターンを形成し、ナノインプリント前後での表面の結晶状態および高次構造を微小角入射小角 X 線散乱 / 広角 X 線回折（GISAXS/WAXD）同時測定により評価し、ナノインプリントが表面構造に及ぼす影響を検討した。

実験： 臭化アルキルシランを固定化したシリコン基板に、臭化銅、4,4'-ジノニル-2,2'-ビピリジル、FA-C₈ モノマー、臭化イソブチル酸エチルを順次加えアルゴン気流下 383 K

にて数日間反応させることで、数平均分子量 10000~30000、膜厚 3~50 nm の PFA-C₈ ブラシ薄膜を調製した (**Scheme 1**)。作製した PFA-C₈ ブラシ薄膜上にモールド（ラインパターン）を静置し、温度 298 K（室温）、押付力 6000 N（60 MPa）の条件で転写を行った。ナノインプリント前後の薄膜に関して、GISAXS/GIWAXD の同時測定を行った。測定条件は、BL40B2 ビームラインを用いて行った。波長 0.1 nm、GIWAXD/GISAXS をそれぞれ 92.0/1930 mm のカメラ長で、イメージングインテンシファイアと CCD を組み合わせた検出器を用いて同時に検出した (Figure 1)。



Scheme 1

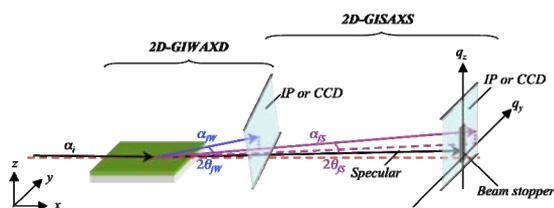


Figure 1. Schematic geometry of GISAXS/GIWAXD measurement.

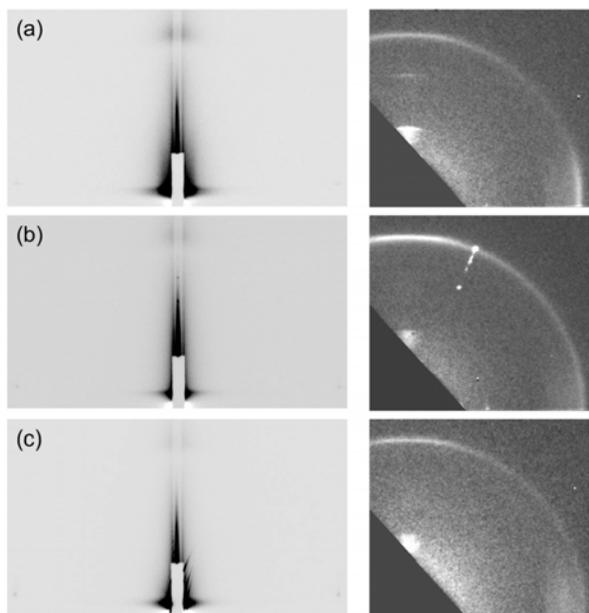


Figure 2. GISAXS (left) and GIWAXD (right) patterns of PFA-C₈ brushes. (a) before nano-imprinted, (b) incident X-ray was parallel to lines, (c) incident X-ray was perpendicular to lines.

結果および考察： 入射 X 線に対してラインが平行か垂直かで、散乱パターンに変化がある可能性があったため、両方向から測定を行った。Fig.2(a)にナノインプリント前の、Fig.2(b)にラインに平行な方向から X 線を入射した場合の、Fig.2(c)にラインに垂直な方向から X 線を入射した場合の GISAXS (左) と GIWAXD (右) パターンを示す。まず、ナノインプリント前の GIWAXD において、R_f 基

のパッキングと R_f 基が二分子膜状に重なったラメラ構造に由来すると思われる回折が確認された³⁾。ナノインプリント後も、僅かな変化はあるものの、大きな乱れは観測されず、配向がほとんど維持されている事が確認された。これはスピんキャストにより作製した薄膜と同様であり、これらの結果は、PFA-C₈ 薄膜において、室温でナノインプリントが可能である事と関連があると考えられる⁴⁾。次に、GISAXS においては、平行な方向から入射した場合、ナノインプリント前と比べて散乱パターンに大きな変化は確認されなかったが、垂直な方向から入射した場合には、ナノインプリント前に比べて散乱パターンに変化が観測された。結晶構造は殆ど変化していない事から、この変化は、ラインパターンに起因するものであると考えられる。今後種々の線幅のラインパターンでも測定を行い、系統的に評価する必要がある。

今後の課題： 今回の実験でナノインプリントに用いたモールドのパターンは 500 nm のラインパターンであり、比較的大きいサイズである。今後はさらに小さなパターン (200 nm, 100 nm ラインパターン) を形成し、分子鎖凝集構造に及ぼす影響を GIWAXD/GISAXS により評価する。

参考文献

- 1) M. Kondo, H. Yasuda, K. Kubodera, Japanese Patent, 1979-22389.
- 2) S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3114.
- 3) (a) K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, A. Takahara, Macromolecules **38** (2005) 5699. (b) K. Honda, H. Yamaguchi, M. Kobayashi, M. Morita, A. Takahara, J. Phys. Conf. Ser. **100** (2008) 012035.
- 4) K. Honda, M. Morita, A. Takahara, Soft Matter, in press.