

視斜角入射小角 X 線散乱による球状ミクロ相分離構造の表面誘起 FCC 相の検出

(京工織大院) 鄭桓然、(高輝度光科学研究センター) 増永啓康、佐々木園

(京大国際融合) 奥田浩司、(京工織大院) 櫻井伸一

連絡先：〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
TEL: 075-724-7864、FAX: 075-724-7800、e-mail: shin@kit.jp

1. 緒言

ブロック共重合体は、ナノメートルスケールで相分離して構造を形成する。これはミクロ相分離構造と呼ばれており、球状、棒状、ラメラ状、あるいはジャイロイド状の構造が知られている。ブロック共重合体を形成している成分の体積分率(組成)によって、モルホロジーが決まり、ミクロ相分離構造の大きさがそろっているばかりでなく、空間的に規則的配列を示すという特徴がある。球状構造の場合、体心立方格子(bcc)を組むことが知られている。しかしながら、球の充填個数密度を考えると、bccではなく、面心立方格子(fcc)配列の方が理に叶っているはずである。にもかかわらず、fcc配列の存在を実験で立証した例は皆無に近い。唯一の例外は、我々の結果である [1]。一方、理論的な考察では、fcc配列の存在が予言されている [2]。これによると、やはりブロック共重合体単独系では大部分の領域で bcc 配列が予想されており、fcc 配列は極めて狭い領域(特に秩序-無秩序転移領域のごく近傍)に限定されている。したがって、理論の予測を実験で実証するには、かなり厳密で注意深い実験が必要である。

本科研費特定領域研究では、なぜ fcc の配列が不安定なのか、その理由を鎖状高分子の特徴に立脚して理解し、それを克服して fcc 配列の実現を果たす。それにより、球状ミクロドメインの配列を支配する物理を見極める。さらに、鎖状高分子の最大の特徴である分子鎖の絡み合いが、球状ミクロドメインの配列に与える影響(球状ドメインの配列規則性が乱れる温度や時定数に与える影響)を系統的に明らかにすることを目標にしている。

我々がこれまでに行なった研究によって、球状ドメインを形成しているブロック共重合体試料の表面では、球構造の配列は fcc 配列になることが、原子間力顕微鏡(AFM)観察によって示唆されている [3]。今回、表面誘起 fcc 相を視斜角入射小角 X 線散乱(GISAXS)測定によって明確に捉えることができたので報告する。

2. 実験

用いた試料は、スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合(SEBS-8)であり、数平均分子量: $M_n = 6.7 \times 10^4$ 、分子量の多分散指数: $M_w / M_n = 1.04$ 、ポリスチレン(PS)の体積分率: $\phi_{PS} = 0.084$ である。こ

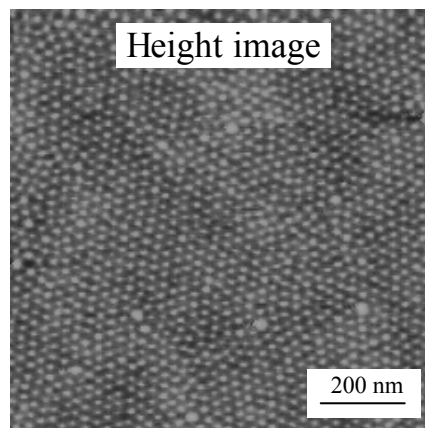


Figure 1 AFM (tapping mode height image) for a thick film of the SEBS-8, which was cast from toluene solution and then thermally annealed at 140 for 10 hours [3].

の試料をトルエンに溶解し、ポリマー濃度：1 wt%，10 wt%の溶液を作製した。これをシリコンウェハ上にスピんキャストした。GISAXS 測定は、SPring-8 の 40B2 で行なった。測定温度は室温、測定時間は 180 秒である。

3. 結果と考察

図 1 は Tapping mode 測定によって得られた AFM 画像である [3]。試料の 5wt% 溶液から溶媒を蒸発させて得られた厚膜（厚みは 0.3~0.5mm 程度）を 140°C で 10 時間熱処理したものである。最表面で球状ドメインがヘキサゴナル配列していることがわかる。次にシリコンウェハ上にキャストした薄膜を 140°C で 8 時間アニールした試料の GISAXS 結果を示す。膜厚は正確に測定できていないが、図 2 (a)はかなり薄い膜についての結果、図 2 (b)は、比較的ぶあつい膜についての結果である。また、図 2 (c)と(d)に示したプロ

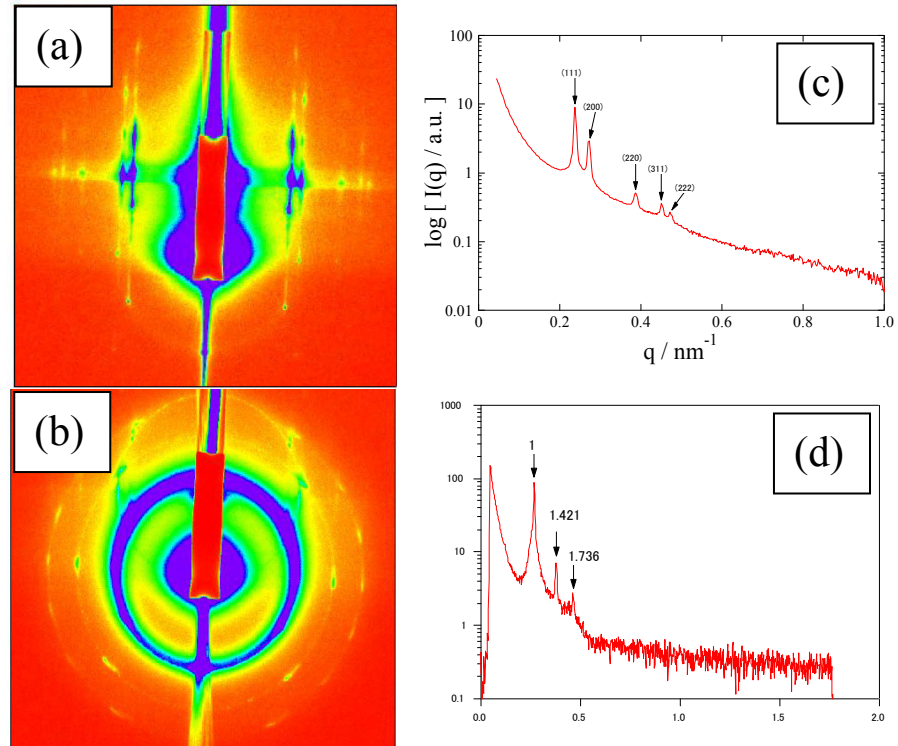


Figure 2 GISAXS results for a thin film (a) and for a relatively thick film (b), spin-cast on the silicon wafer from toluene solution and then thermally annealed at 140 °C for 8 hours. The SAXS profiles (c) & (d) were extracted from the pattern (a) and (b), respectively.

ファイルは各々図 2 (a)と(b)から得られたものである。詳細は省略するが、図 2 (c)に現れている全てのピークが fcc の反射面に帰属できるのに対して、図 2 (d) に現れている 3つのピークは bcc の反射面に帰属できた。前者は、かなり薄い膜についての結果であるので、内部構造に由来する情報が得られにくい。一方、後者では逆に、比較的ぶあつい膜についての結果であるので、内部構造に由来する情報が支配的である。

そこで、それらの膜厚の中間の厚みの試料について GISAXS 測定を行なったところ、図 3 に示す結果が得られた。この結果には、内部構造からの散乱パターンと表面構造からの散乱パターンが重畳して記録されている。前者は図 3 の下半分の領域に、後者は上半分の領域に各々現れており、それぞれ bcc 構造と fcc 構造を反映している。このことから、試料内部では球は bcc 配列しているが、表面付近では fcc 配列、すなわちヘキサゴナル配列していること（表面誘起 fcc 相の形成）が疑いの余地なく確認できた。

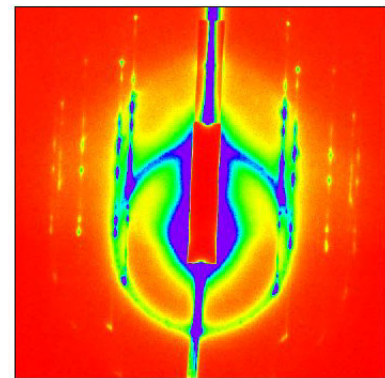


Figure 3 GISAXS result for a film having intermediate thickness. The sample was spin-cast on the silicon wafer from toluene solution and then thermally annealed at 140 °C for 8 hours.

References

1. K. Imaizumi, T. Ono, T. Kota, S. Okamoto, S. Sakurai, *J. Appl. Cryst.*, 36, 976 (2003).

2. M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, 29, 1091 (1996).
3. S. Sakurai, A. Sakamoto, A. Itaya, K. Yamada, E. Mouri, H. Matsuoka, *Int. J. Appl. Chem.*, 1, 1 (2005).