

GISAXS 法による多成分系高分子薄膜の構造解析

濱本博己・山本勝宏

名古屋工業大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

高分子薄膜の高機能化を達成するために、その内部構造や構造の配向性を詳細に解析することは必要不可欠である。高分子薄膜材料の構造・配向を解析する手法の一つとして、斜入射小角 X 線散乱法(GISAXS)は非常に優れた測定法である。しかし、多成分で構成される高分子薄膜において、その散乱プロファイルから複雑な構造を解析することは容易ではなく、実際に GISAXS による構造解析は二成分系から成る高分子薄膜に対して適用された例が多い。一方で、X 線に対する原子散乱因子が吸収端近傍で大きく変化する現象(異常分散効果)を利用した異常 X 線散乱法 (AXS)によって、多成分から成る高分子ミセル溶液やバルク材料の詳細な構造が明らかにされている。本研究では異常分散効果を利用した GIASAXS によって、三成分から成る高分子薄膜材料の詳細な構造解析を行うことを目的とした。

Polystyrene-*b*-poly(4-hydroxystyrene) (PS-*b*-PHS) ($M_n=4.8\times 10^4$, PDI=1.06, $f_{PS}=0.85$)の 10wt.%トルエン溶液と poly(4-hydroxystyrene) brominated (Br-PHS)の 10wt.% トルエン/メタノール混合溶液(重量分率:トルエン:メタノール=9:1)をそれぞれ調製し、PS:PHS:Br-PHS=75:12.2:12.8 となるようにブレンドした。この溶液をシリコン基板上に 3000rpm で 30 秒間スピんキャストすることで、高分子ブレンド薄膜を作成した。その後、すべての成分に対して良溶媒である THF で溶媒アニール処理を 6 時間行った。GISAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory (BL10C)で行った。入射 X 線エネルギーは 13.2, 13.45, 13.47keV を用い、臭素原子の K 吸収端は 13.471keV とした。

GISAXS 測定よりブロック共重合体は六方充填したシリリンダー構造が基板に対して高度に垂直に配向した構造であることがわかった。各エネルギーによる GISAXS 測定から得られた *In-Plane* 方向の散乱プロファイルをは X 線のエネルギー依存性 (エネルギーに応じてピーク強度比が変化) を有していることが確認できる。これは異常分散効果によって電子密度プロファイルが変化したためであり、コア-シェル型のシリリンダー構造の形成を示唆している。詳細な解析により Br-PHS はシリリンダードメイン (PHS) とマトリックス (PS) ドメインの界面に局在していることが明らかになった。つまりコア-シェル型のシリリンダーのシェル部が Br-PHS であることに対応する。

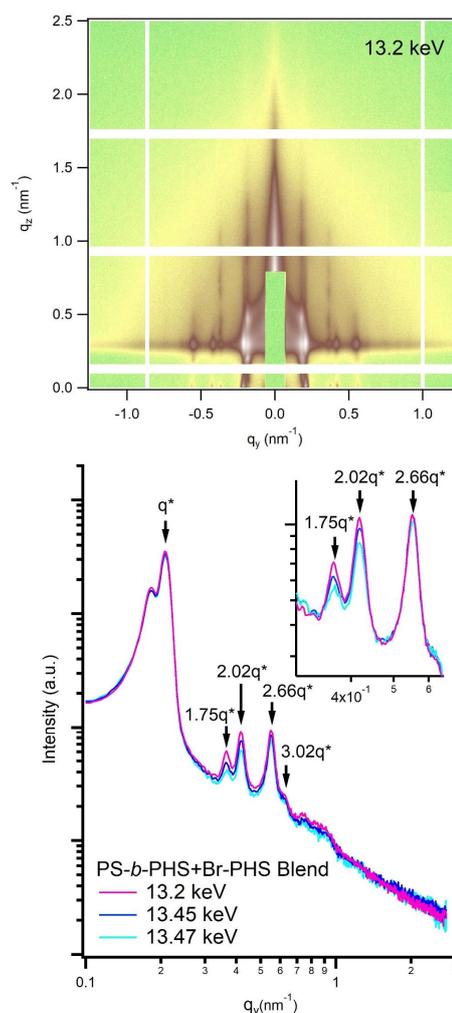


Figure 1. GISAXS pattern observed at 13.2 keV of PS-PHS/BrPHS thin film (top). Energy dependent *in-plane* GISAXS profiles (bottom) at near the K-edge of Br.