

ブロックコポリマー試料の最表面での自発的垂直配向ナノシリンダーの形成過程に関する微小角入射 X 線小角散乱法による研究
Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering Studies on Evolution of Perpendicularly-Oriented Nano-Cylinders at the Free Surface of a Block Copolymer Film

下島琢磨^a, 木村剛^a, 水野陽平^a, 増永啓康^b, 佐々木園^b, 櫻井伸一^a
 Takuma Shimojima^a, Go Kimura^a, Yohei Mizuno^a, Hiroyasu Masunaga^b, Sono Sasaki^b,
 Shinichi Sakurai^a

^a京都工芸繊維大学大学院, ^b高輝度光科学研究センター
^aKyoto Institute of Technology, ^bJASRI

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の配向を制御することは、材料の物性を制御する際に非常に重要であるばかりでなく、新規ナノ材料開発の観点からも注目されている。フィルム状の材料では、延伸や流動場の印加によってシリンダー構造を膜面に平行に配向させることができるが、垂直に配向させることは容易ではない。我々は球状マイクロ相分離構造がシリンダー構造に転移する過程で、自発的にシリンダーが膜面に対して垂直に配向することを発見した。ブロックコポリマー試料の最表面での自発的垂直配向ナノシリンダーの形成過程を明らかにするため、2次元微小角入射 X 線小角散乱測定を行なった。

We conducted the grazing-incidence small-angle x-ray scattering (GISAXS) measurements to reveal a mechanism of perpendicular orientation of nano-cylinders at the free surface of a block copolymer film. The sample used is a triblock copolymer ($M_n = 6.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.03$, volume fraction of PS is 0.16, PS: polystyrene, PEB: polyethylenebutylene). Selective solvents *n*-heptane and dichloromethane were used for the solution casting, where *n*-heptane is good for PEB and poor for PS and dichloromethane is good for PS and poor for PEB. The as-cast films on the Si wafer were thermally annealed at 230°C for 3 hours in a silicone oil. The GISAXS measurements were performed at room temperature at BL40B2, SPring-8. The time-resolved GISAXS measurements were also conducted. Based on these results by the GISAXS measurements, we can discuss mechanism of spontaneous homeotropic orientation in the bulk and in the vicinity of the surface of the thin film.

キーワード: ブロックコポリマー、自発的垂直配向、ナノシリンダー、微小角入射 X 線小角散乱法

背景と研究目的: 化学的に異種の高分子AとBが互いの鎖末端で化学結合された構造を有するブロックコポリマーは、相分離してナノメートルスケールで凝集構造を形成する。その基本構造は数十ナノメートル程度のサイズであり、球、シリンダー、ジャイロイド、ラメラ状の形態が知られている。これらの形態は、AとBの成分比(組成)を変えて制御できる。それらの基本構造のサイズの分布が狭いだけでなく、自発的に規則正しい空間配列を示す。このような特徴がゆえに、近年、高機能ナノ材料開発の観点から注目を集めてい

る。

我々はこれまでに、非平衡な球構造が合体してシリンダー構造に転移する過程において、フィルム面の法線方向にのみ球が合体し、それゆえ、形成されるシリンダー構造が自発的にフィルム面に垂直に配向することを発見した(Sakurai, Polymer, 49, 2781, 2008)。本研究では、熱処理前の試料に形成されている非平衡な球構造が、熱処理時間の経過にともなって合体して垂直配向シリンダーへ変化して行く過程を、微小角入射 X 線小角散乱(GISAXS)測定によって定量的に

解析し、試料最表面でのシリンダー構造の配向状態の変化を調べた。

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体 (SEBS) である。試料のキャラクタリゼーションは、ポリスチレン (PS) の体積分率が 0.16、数平均分子量 (Mn) が 66000、分子量分布の多分散指数 (Mw/Mn) が 1.03、ポリエチレンブチレン (PEB) 鎖中のブチレン鎖のモル分率が 0.41 である。PEB に対して選択的に良溶媒である *n*-ヘプタンと PS に対して選択的に良溶媒である塩化メチレンの体積比 1:1 の混合溶媒を用いて、ポリマー濃度が 5wt% となるように溶液を調製した。その後、溶媒を蒸発させて as-cast 試料 (フィルム) を作製し、230°C のシリコンオイル中で 3 時間熱処理を行い、膜面に垂直にシリンダー構造が配向しているサンプルフィルムを作製した。GISAXS 測定は、SPring-8 の BL40B2 にて室温で行った。X 線の波長は 0.1 nm。

結果と考察: 図 1 は、厚み 0.2mm の試料の透過法の X 線小角散乱 (SAXS) の結果である。エッジ像の子午線方向にのみ、六方格子に配列したシリンダー状マイクロドメインからの反射ピークが見られている。このことから、シリンダー状マイクロドメインは膜面に垂直に配向していることがわかる。一方、スルー像は全ての反射ピークは Debye-Scherrer リングであり、膜の法線方向から見れば、六方格子の *a*, *b* 軸は膜面内に等方的に存在していることを示している。

図 2 には、GISAXS 測定 (室温) の二次元像を示す。(a) には、as-cast film の結果を、(b) には熱処理後の結果を示している。最初の as-cast film では楕円形の一次ピークが見られるのに対して、

熱処理後には、六方格子の反射面からのピーク水平方向に一系列に並んで出現している。このことから、垂直配向したシリンダーの存在が明白に確認できる。時分割 GISAXS 測定を行ったが、その結果については紙面の都合で省略する。

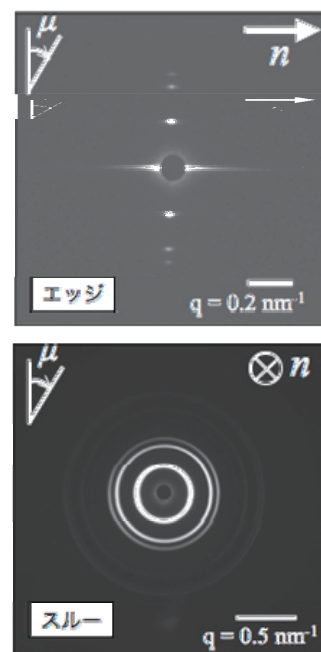


Fig.1 2d transmission SAXS patterns for edge and through views.

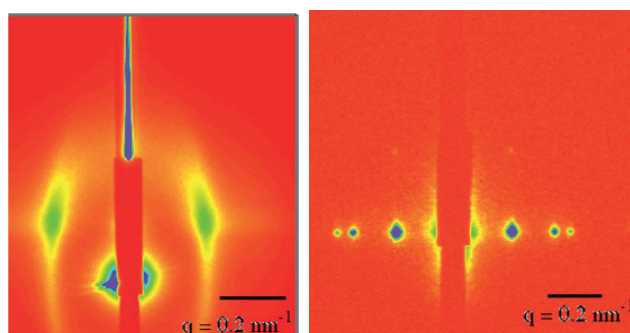


Fig.2 2d GISAXS patterns for as-cast and annealed films on Si wafer.

期待されること: 時分割 GISAXS 測定を綿密に行うことによって、薄膜ではなく、通常膜厚の試料の最表面でのシリンダーの自発的配向についても検討することができるものと期待される。

今後の課題: 適切なモデルを用いてシミュレーションを行い、図 2 のような GISAXS パターンの時間変化から、構造変化の様子を可視化することが今後の課題である。