

膜面に対して垂直方向に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有する ブロック共重合体フィルムの表面でのグレイン成長

Grain Growth on the Surface of a Thin Film of a Block Copolymer Having Cylindrical Microdomains Oriented Perpendicular to the Film Surface

大野木博¹, 原田俊昌¹, 佐々木園¹, 清水伸隆², 五十嵐教之², 櫻井伸一^{1,*}

¹ 京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

² 放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi Ohnogi¹, Toshimasa Harada¹, Sono Sasaki¹, Nobutaka Shimizu², Noriyuki Igarashi², and Shinichi Sakurai^{1,*}

¹Department of Biobased Materials Science, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

ブロック共重合体が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造は六方格子を構成して規則配列する。この構造を有する膜状試料の原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察において、試料表面上にグレインと呼ばれる領域が表れた。グレインとは、その内部でシリンダーが一様に配向している領域のことである。本研究では、この試料の表面でのグレインサイズを評価し、また、小角 X 線散乱法によって試料内部におけるグレインサイズも定量し、熱処理時間を変化させた場合のグレインサイズの増大の様子 (成長) を議論する。

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体(SEBS16)である。そのキャラクターゼーションは数平均分子量(M_n)が 6.6×10^4 、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)が 1.03、ポリスチレン(PS)の体積分率(ϕ_{PS})が 0.16 である。この試料を PS に選択的に貧溶媒である n-ヘプタンを用いて溶液キャストすると非平衡な球状マイクロ相分離が形成される。これを PS のガラス転移温度以上で熱処理すると球が膜面に対して垂直方向に優先的に合体してシリンダーが形成され、その結果、シリンダーが必然的に膜面に対して垂直に配向する[1]。本研究では、この溶液をシリコン基板に張り付けたカ

プトンテープ上に塗付して溶媒を蒸発させ as-cast フィルムを作製した。さらに時間を変えて as-cast フィルムの熱処理を行い、得られた試料の表面を AFM 観察した。また、それらの試料の小角 X 線散乱測定 (エッジ像) を行った。

3 結果および考察

図 1 は 55 分間熱処理した試料の表面の AFM 観察結果 (位相像) である。図 1 より、膜面に垂直に配向した PS シリンダーが六方格子を構成していることが分かった。また図中に格子の配向方向が異なるグレインが見られる。これらのグレインを特定するため、位相像のフーリエ変換を行なった。図 2 はそのフーリエ変換像である。六方格子の場合、フーリエ変換像は 6 点スポットを呈するが、図 2 は 2 組の 6 点スポットが現れていることがわかる。そこで、2 組の 6 点スポットを用いて別々にフーリエ逆変換を行なって実空間像を仮想的に構築した。図 3 はその結果である。2 つの大きいグレインは図 1 の各領域の規則性を再現している。さらに画像処理を行うと、図 3 の中央右側に小さいグレインも特定可能となった。図 4 は、この操作により得られたグレインサイズ (面積) と熱処理時間の関係を示している。黒丸は特定できた複数のグレインのうちの最大のものの面積である。なお、この図には示していないが、小角 X 線散乱測定によって得られたグレインの大きさ

も、AFM で定量化した値とほぼ同程度であった。図4に示した結果は、50分まではグレインは緩やかに成長し、それ以降は急に大きく成長することを示している。この特徴的な挙動を考察するため、2次元小角X線散乱測定による試料の内部構造の解析を行った。これにより得られた垂直配向したシリンダーの配向係数（白丸）も図4に示した。この結果、配向係数は熱処理時間が長くなるにつれ増加したが、50分以降は一定（あるいは少し減少）となった。つまり50分間熱処理を行なうと、ほぼ完全にシリンダーが膜面に垂直（90%程度）に配向したと結論できる。熱処理を行なう過程で、試料内部でシリンダーの垂直配向が進行している間は、表面のグレインはあまり成長しないが、シリンダーの垂直配向が進まなくなった後は、表面のグレインの成長が加速することが示唆された。

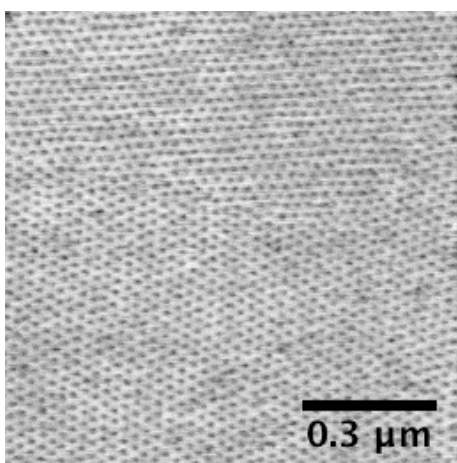


図1：55分間熱処理した試料の表面のAFM観察結果（位相像）

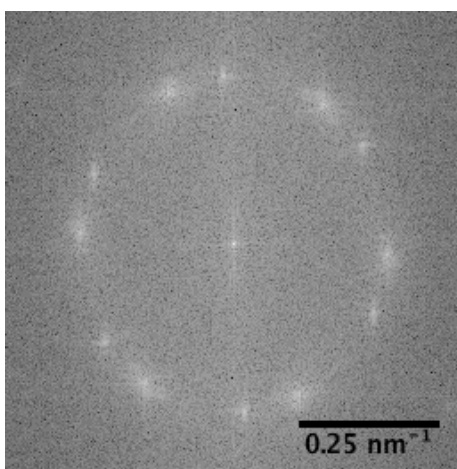


図2：図1に示したAFM観察像の画像フーリエ変換結果（2次元パワースペクトル）

参考文献

[1] S. Sakurai, H. Bando, H. Yoshida, R. Fukuoka, M. Mouri, K. Yamamoto, S. Okamoto, *Macromolecules*, **42**, 2115 (2009)

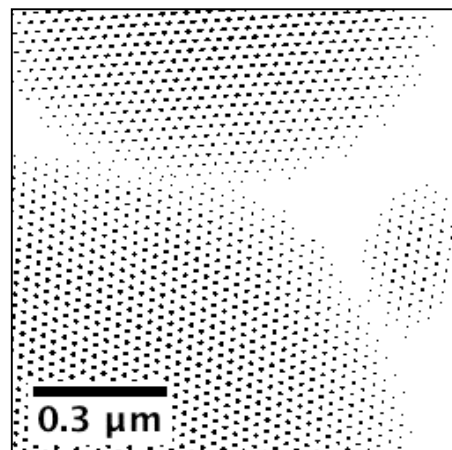


図3：図2に現れている2組の6点スポットを用いて別々にフーリエ逆変換を行なって構築した実空間像

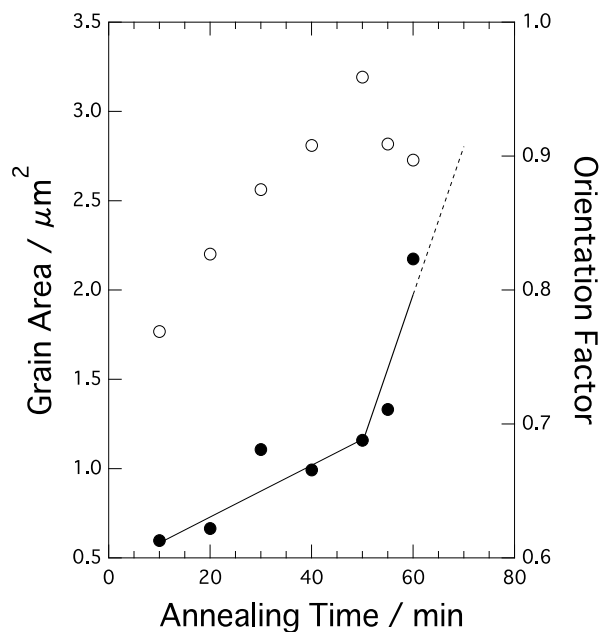


図4：グレインサイズ（面積）と熱処理時間の関係。小角X線散乱測定によって得られた試料内部でのシリンダーの垂直配向度もあわせて示されている。

* shin@kit.ac.jp