

# 異常分散効果を利用した斜入射小角散乱法によるブロック共重合体薄膜中の ホモポリマーの分布

## Homopolymer Distribution in Block Copolymer / Homopolymer Blend Thin Film revealed by Grazing-incident Anomalous X-ray Scattering

山本勝宏\*, 濱本博己

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Katsuhiko YAMAMOTO\* and Hiroki HAMAMOTO

Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

Nagoya Institute of technology,

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

### 1 はじめに

高分子薄膜の多成分化による新たな機能発現や複雑な構造形成が報告されている。高分子材料において物性・機能と内部構造の相関を解明することは非常に重要であり、多成分系薄膜においてその構造解析手法が課題である。高分子薄膜の構造解析手法の一つとして、斜入射小角 X 線散乱法 (GISAXS) は非常に優れた測定法である。しかしながら、多成分で構成された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性質(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 AGISAXS によって、三成分から成る高分子薄膜材料の構造解析を行った。

### 2 実験

Polystyrene-*b*-poly(4-hydroxystyrene) (PS-PHS) (Mn = 4.8×10<sup>4</sup>, PDI=1.06, PS = 0.85)と poly(4-hydroxystyrene) brominated (Br-PHS)をトルエン溶液中で PS:PHS:Br-PHS=75:12.2:12.8 となるようにブレンドし、シリコン基板上にスピんキャストすることで、高分子ブレンド薄膜を得た。その後、THF で溶媒アニールを 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)で行い、X 線エネルギーは臭素の吸収端以下である 13.2~13.47 keV を用いた。

### 3 結果および考察

吸収端近傍の原子散乱因子は次式で表される。

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E) \quad (1)$$

ここで  $f_0$  は X 線エネルギーに依存しない項であり、小角散乱では電子数に対応する。 $f'(E)$  と  $f''(E)$  はエネルギー依存項の実部と虚部を表す。

散乱強度は次式で表される

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (2)$$

ここで  $N$  は X 線照射単位体積当たりの散乱粒子数、 $P(q)$  は粒子の形状因子 (粒子内干渉因子)、 $S(q)$  は構造因子 (粒子間干渉因子) である。また、 $P(q)$  は以下のように表される

$$P(q, E) = F(q, E)F^*(q, E) \quad (3)$$

ここで  $F(q, E)$  は散乱振幅であり、 $F^*(q, E)$  はその共役複素をあらす。 $F(q, E)$  は (1) 式より

$$F(q, E) = F_0(q) + [f'(q, E) + if''(q, E)]V(q) \quad (4)$$

と書け ( $F_0(q)$  は非共鳴項、 $V(q)$  は臭素原子からの散乱振幅)、最終的に散乱強度は

$$I(q, E) = NS(q)\{F_0^2(q) + 2f'(q, E)F_0(q)V(q) + [f'^2(q, E) + f''^2(q, E)]V^2(q)\} \quad (5)$$

で与えられる。右辺第 3 項は臭素元素の空間分布から与えられる共鳴項となる。この式を解くためには、臭素吸収端近傍の少なくとも 3 つのエネルギーでの  $I(q, E)$  を測定する必要がある。その解は下式の通りである。

$$I_{reso}(q) = NS(q)V^2(q) = \frac{1}{K} \left[ \frac{\Delta I(q, E_1, E_2)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_2)} - \frac{\Delta I(q, E_1, E_3)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_3)} \right] \quad (6)$$

K

$$= f'(q, E_2) - f'(q, E_3) + \frac{f''^2(q, E_1) - f''^2(q, E_2)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_2)} - \frac{f''^2(q, E_1) - f''^2(q, E_3)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_3)} \quad (7)$$

Figure 1に13.4keVで測定したBr-PHS/PS-b-PHS薄膜のGISAXSパターンを示す。図から、薄膜中のブロック共重合体のマイクロ相分離構造はシリンダー状ドメインが六方格子状に配列した構造を形成したことがわかる。さらに散乱スポットは、in-plane (面内) 方向に集中 (ここでは $q_z = 0.28 \text{ nm}^{-1}$ ) していることから、シリンダードメインの大部分は基板表面に対して垂直配向していることになる。13.4keVは臭素の吸収端 (13.473keV) から本実験では最も離れているエネルギーで測定したものである。散乱スポットが集中してin-plane方向に切り取った1次元プロファイルを図6に示す。同時に他のエネルギーで測定したプロファイルも示している。詳しく見ると散乱ピークに、エネルギー依存性があることがわかる。この散乱プロファイル変化を解析することで

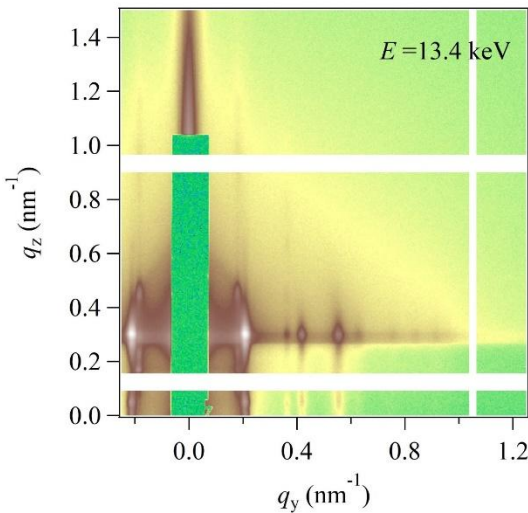


Figure 1. GISAXS pattern of PS-PHS/Br-PHS blend thin film at 13.4 keV

Br-PHSの存在領域を明らかにすることが可能となることが期待出来る。

次に得られた散乱パターンから構造解析するためのフィッティングモデルについて述べる。シリンダー状粒子の形状因子は次式で表される。ただし、シリンダーは一方方向にすべて配向したモデルとし、シリンダーがコア-シェル型の構造をしているとした。

$$F_{cylinder}^2(q) = \left\{ (\rho_{e_{core}} - \rho_{e_{shell}}) V_c \frac{2J_1(qR_c)}{qR_c} \exp\left(-\frac{q^2 \sigma_{core}^2}{2}\right) + (\rho_{e_{shell}} - \rho_{e_0}) V_s \frac{2J_1(qR_s)}{qR_s} \exp\left(-\frac{q^2 \sigma_{shell}^2}{2}\right) \right\}^2 \quad (8)$$

ここで、 $R_c$ はシリンダーコアの半径、 $R_s$ は全市シリンダーの半径、 $\rho_{e_{core}}$ 、 $\rho_{e_{shell}}$ 、 $\rho_{e_0}$ は各ドメインの電子密度、 $J_1$ は一次のベッセル関数、 $\sigma_{core}$ と $\sigma_{shell}$ は、コアとシェル、シェルとマトリックスの間の界面厚みである。コアの半径にのみ分布を考慮し次式でモデル散乱関数を計算した。

I(q)

$$= \langle |F_{cylinder}^2(q)| \rangle + \langle |F_{cylinder}(q)| \rangle^2 (S(q) - 1) \quad (9)$$

Figure 3に示すコア-シェルモデル二つを構築し、実験散乱プロファイルの再現ができるかどうかを検討した。実験プロファイルと計算プロファイルを図4に示す。Figure 4aはモデル1で計算した結果であるが、広角側が若干合わない。Figure 4bはモデル2を用いて計算した結果であり、広角側までよく一致することがわかる。これだけでは本当にどちら

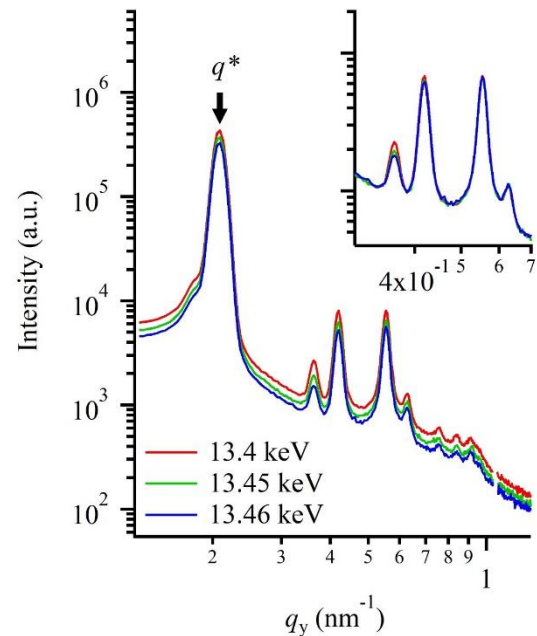
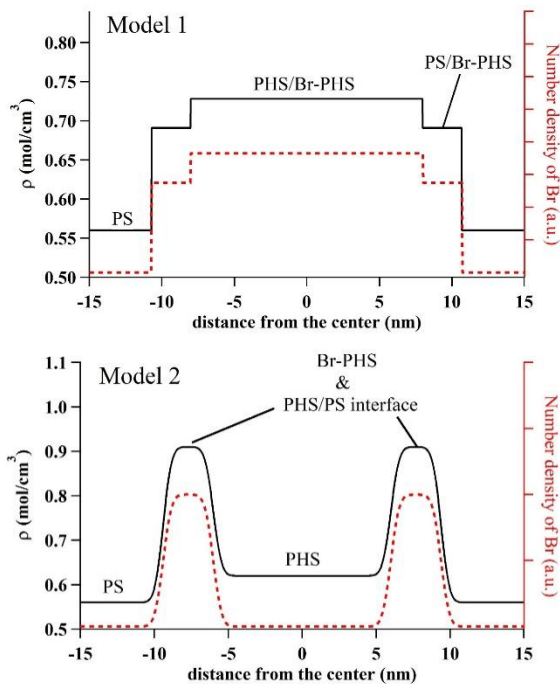


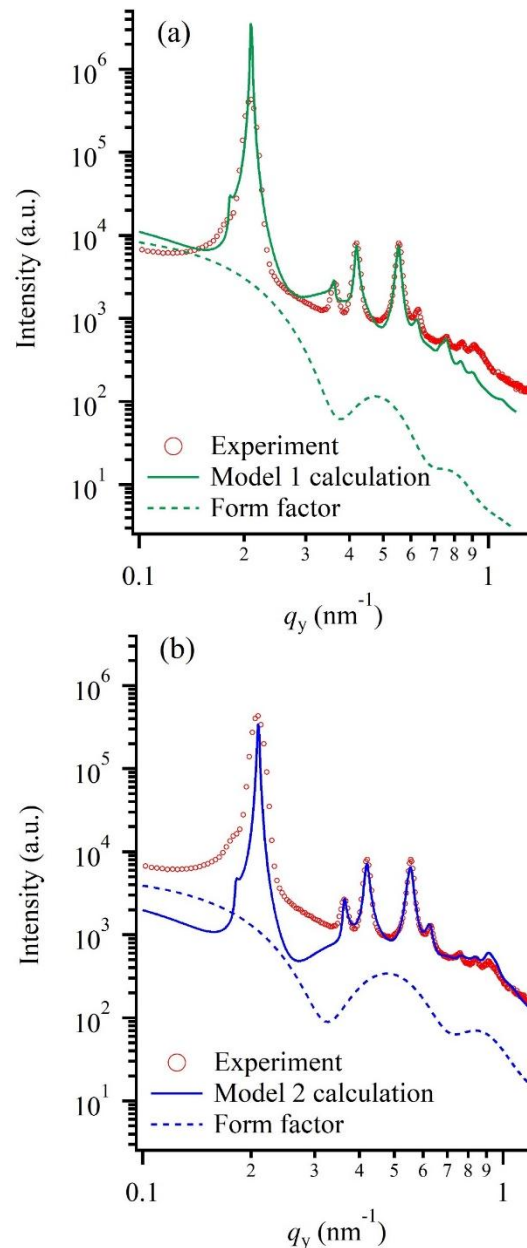
Figure 2. Incident X-ray energy dependency of the in-plane GISAXS line profiles near the Br K-edge. The inset magnifies the part around the  $q$  region from 0.3 to 0.7  $\text{nm}^{-1}$ . Each profile in the inset was vertically shifted as the fourth peak intensity ( $7^{1/2}q^*$ ) was coincident with each other in order to compare easily the peak intensity differences between each profile.

のモデルが正しいか判断するには難しいところもあるため、Figure 2で示した散乱ピークのエネルギー依存性の挙動をどちらのモデルで説明可能か検討した。



**Figure 3.** The two fitting models. Model 1 represents the Br-PHS, which was located in the PHS core and infiltrated to the PS matrix. Model 2 represents the Br-PHS, which segregated the PS-PHS interfacial region. The structural parameters were obtained by comparison with the experimental profiles

Figure 5に計算によるエネルギー変化に伴う散乱プロファイルの変化を示す。モデル1では第2ピーク ( $3^{1/2}q^*$ : 第1ピーク位置を $q^*$ とした) に位置のピーク強度がエネルギーの増加に伴い上昇し、第3ピーク ( $2q^*$ ) の強度が減少した。一方、モデル2では、第2ピークおよび第3ピークともにエネルギー上昇とともに減少することがわかる。実験結果の挙動はモデル2で再現されることが明らかとなることから、モデル2の構造が妥当であると思われる。モデル2からBr-PHSはPSドメインとPHSマトリックスの界面に局在化しているモデルである。式(6)から得られる散乱関数 $I_{reso}(q)$ はBr-PHSの分布している領域のみからの散乱である。Figure 6に13.4keVで得られたプロファイルと $I_{reso}(q)$ をプロットした。実線はモデルによる計算した結果を示す。黒丸プロットの $I_{reso}(q)$ は第3ピーク強度に比し、第2、第4ピークは強度が小さい。13.4keVでは第3第4ピーク強度の高さはほぼ等しいことがわかる。計算プロファイルは完全に $I_{reso}(q)$ を

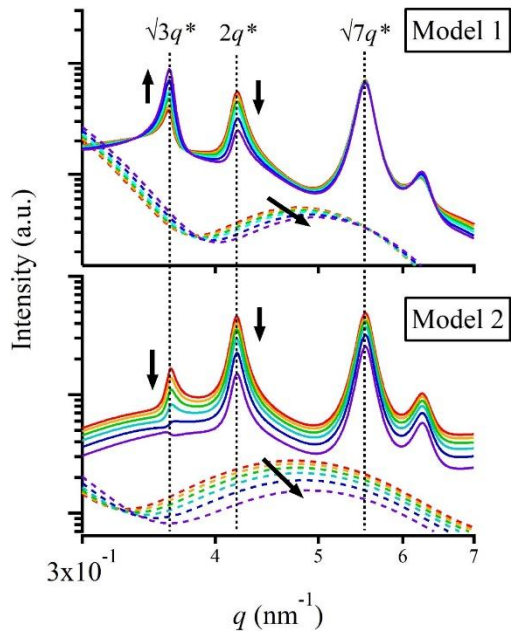


**Figure 4.** GISAXS in-plane profile at 13.4 keV and calculated profiles ( $I(q)$  and  $P(q)$ ) using (a) model 1 and (b) model 2.

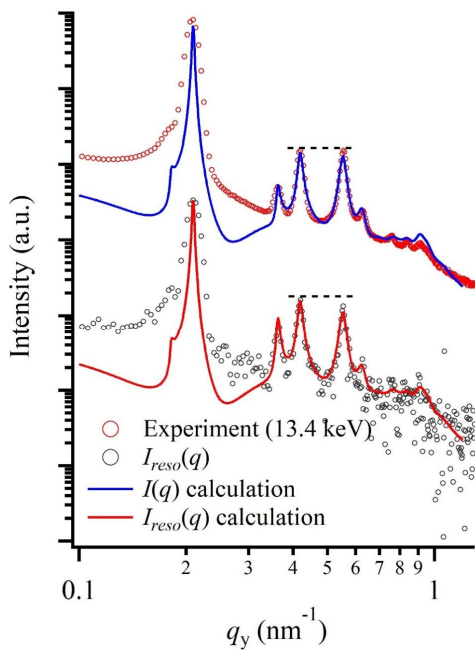
再現していることがわかる。Figure 6の計算プロファイルは構造は同一で電子密度コントラストのみを買いえるのみで説明できるため、想定したモデルは正しいと判断できる。

#### 4. さいごに

臭素の吸収端近傍のエネルギーでの異常分散効果を用いた元素選択的構造解析を行った例を示した。いずれも放射光X線利用の特長である波長可変測定に基づく解析である。



**Figure 5.** The energy dependency of calculated profiles illustrated in the range of the second ( $3^{1/2}q^*$ ) to the fourth peaks ( $7^{1/2}q^*$ ) using model 1 (top) and model 2 (bottom). The solid lines represent theoretical  $I(q)$ , and the broken lines represent the theoretical form factor  $P(q)$ .



**Figure 6.** GISAXS in-plane profile at 13.4 keV (red marks), resonant term (black marks), and calculated profiles.

\* yamamoto.katsuhiro@nitech.ac.jp