

高分子溶液蒸発過程での構造形成のその場観測

村上大樹¹, 松隈大輔¹, 星野大樹¹, 村瀬浩貴², 船城健一², 小川紘樹³, 陣内浩司¹, 高原 淳¹
¹JST, ERATO, 高原ソフト界面プロジェクト²東洋紡績株式会社, ³JASRI/SPring-8

【緒言】 機能性高分子を数十～数百ナノメートルの厚みでコーティングした薄膜は液晶ディスプレイや電子回路基板などに多く用いられている。そのコーティング過程での構造形成過程を明らかにすることは、機能性フィルムの性能向上のために極めて重要な課題である。今回我々はそのためのモデル系として、機能性高分子として近年盛んに用いられているブロック共重合体を選択した。斜入射小角X線散乱法（GISAXS法）を用いてこの溶媒蒸発過程の「その場観測」を行い、その構造形成過程を直接観察することを目的とした。

【実験】 試料としてPolystyrene-*block*-polybutadiene（分子量PS:19900, PB:22000）を用いた。常温・常圧下、シリコンウエハ上にこのブロック共重合体のトルエン溶液（ポリマー濃度5重量%）100 μ lを滴下し、波長0.1 nmのX線を入射角0.16°で試料に照射、カメラ長1170 mmでX線散乱強度の時間変化を記録した。検出器はイメージインテンシファイア付きCCDカメラ(浜松ホトニクス製)を用い、時分割測定における一回の露光時間は300 msとした。

【結果】 溶液を基板に展開後90秒, 10分, 30分, 50分での散乱プロファイルを示した。溶液展開直後には顕著な散乱は見られなかったが、その後、時間経過とともに散乱強度が増し、50分経過後にはラメラ構造に由来すると思われるピークを3次の高次ピークまで観測することができた。CCD上で観察された散乱パターンは等方的であることから、ラメラがランダムに配向した状態（無配向状態）であることが分かる。また、散乱ピークの q 位置（1次ピーク $q = 0.19 \text{ nm}^{-1}$ ）より、ラメラ構造の構造周期は33nm程度と見積ることができた。時分割GISAXS散乱測定終了後、同一サンプルを原子間力顕微鏡（AFM）により実像観測した（位相像：Figure 2）。その結果、膜表面に対し垂直配向したラメラ構造が観察できる領域と、（ラメラ構造が膜表面に平行配向しているために）構造が確認できない領域が共存している様子が見られ、上述のGISAXS観察による無配向ラメラ構造の存在を裏付ける結果を得た。また、AFMにより見積もられた周期構造の間隔はGISAXS観察によるそれと良い一致を示していた。

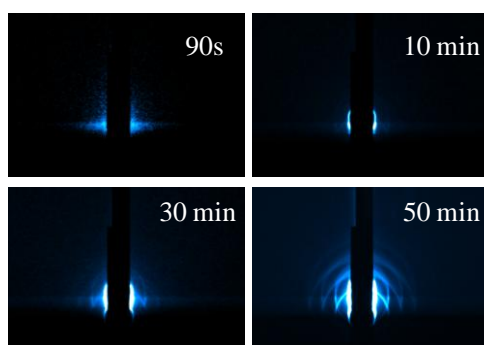


Figure 1. Time evolution of GISAXS pattern from solvent-cast PS-*b*-PB copolymer during the solvent evaporation process.

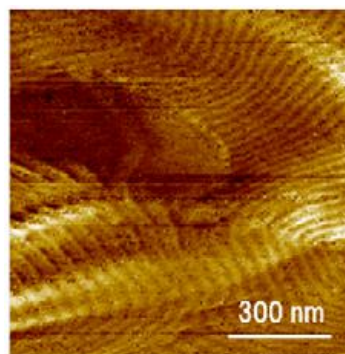


Figure 2. Phase image of atomic force microscope (AFM) for the thin film of PS-*b*-PB after the evaporation of solvent.