

< 小角散乱 >

熱処理および溶媒接触によるブロック共重合体薄膜の界面挙動

鳥飼直也・山田悟史・川口大輔¹・高野敦志¹・松下裕秀¹・奥田浩司²

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

¹名古屋大学大学院工学研究科化学生物工学専攻

²京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

互いに非相溶な成分から構成されるブロック共重合体は、バルク中で凝集し、分子オーダーで規則正しく配列したミクロ相分離構造を形成することが知られる。本研究では、ブロック共重合体薄膜が示す複雑な構造変化のメカニズムを明らかにするために、ラメラ構造を溶媒と接触させることにより生じる構造変化を NR 測定により、また熱処理による薄膜中の非層状構造の構造形成過程を放射光 X 線による斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 法により in-situ 観測した。

試料はポリスチレン (PS) とポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP) を成分とする二元および二成分三元ブロック共重合体を用いた。いずれも分子量は 100k 程度で、NR 測定には PS ブロック鎖が重水素化され、その分子中の体積分率 ϕ_{PS} が 0.53 の二元ブロック共重合体、一方の GISAXS 測定には組成が非対称な二元および三元ブロック共重合体を用いた。測定用の薄膜試料は、ブロック共重合体の p-ジオキサン溶液をシリコンあるいは石英の基板の上にスピコートすることにより調製した。NR 測定は米国 LANSCE の SPEAR で行い、予め熱処理により膜中にラメラ構造が形成されたブロック共重合体薄膜を固液界面セルにより溶媒 (重水、重水素化トルエン) と接触させ、生じる薄膜構造の変化を観察した。また、GISAXS 測定は KEK-PF の BL15A の小角散乱ビームラインで行い、減圧下で室温から 200 °C の昇降温過程における薄膜中の非層状相分離構造の形成プロセスを追跡した。

ラメラ状の相分離構造を呈するブロック共重合体薄膜を重水と接触させた場合、両成分に対し貧溶媒であるにも関わらず重水は薄膜中に浸透し薄膜構造が変化した。乾燥させると溶媒接触前の状態に戻ることが判った。一方、PS に対する選択良溶媒であるトルエンを用いた場合には、薄膜中に溶媒が浸透し、時間と共に薄膜が溶解していく様子が観測された。また、熱処理過程における GISAXS 測定により、三元ブロック共重合体では熱処理前には明確な構造の配向性は見られなかったが熱処理によって薄膜の面内方向に相関を持つ構造が形成されたのに対し、二元ブロック共重合体では熱処理前から面内方向の相関構造がみられ、それが熱処理により成長する様子が観測された。