

【緒言】

近年、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。

【実験】

Polystyrene-*b*-poly(4-hydroxystyrene) (PS-PHS) ($M_n=4.8 \times 10^4$, PDI=1.06, $f_{PS}=0.85$) 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。

【結果と考察】

Fig.1 に PS-PHS/Br-PHS ブレンド薄膜の臭素 K 吸収端近傍の GISAXS *in-plane* プロファイルを示す。ピーク位置よりシリンダー構造が基板に対して垂直に配向していることが分かった。一次元プロファイルのピーク強度比がエネルギーに依存して変化していることがわかる。臭素の吸収端近傍での測定のため、吸収端のエネルギーに近づくにつれ臭素の原子散乱因子が小さくなることから電子密度分布が変化することとなる。Br-PHS が PS マトリックスあるいは PHS ドメインに選択的に均一分布しているとする(或いは全体に均一に分布)、単純な 2 成分系となるため、プロファイルは平行移動することとなる。

したがって、単純な 2 成分系のシリンダー構造ではなく、Core-Shell 構造が形成されていることが示唆される。理論モデルを用いてシリンダー構造内の Br-PHS 分散状態の解析を行ったところ、Br-PHS はシリンダードメイン内に均一に分布しているモデルでは説明できず、マトリックスの PS と PHS シリンダードメインの界面に局在化しているモデルを考えることで、実験散乱プロファイルを説明できることが分かった。Br-PHS の溶解度パラメーターを濁度的低方から求めたところ、PS と PHS のちょうど中間の値をとることが分かった。Br-PHS が界面に局在することで、PS と PHS の接触エネルギーを減らす役割を果たしたと考えられる。

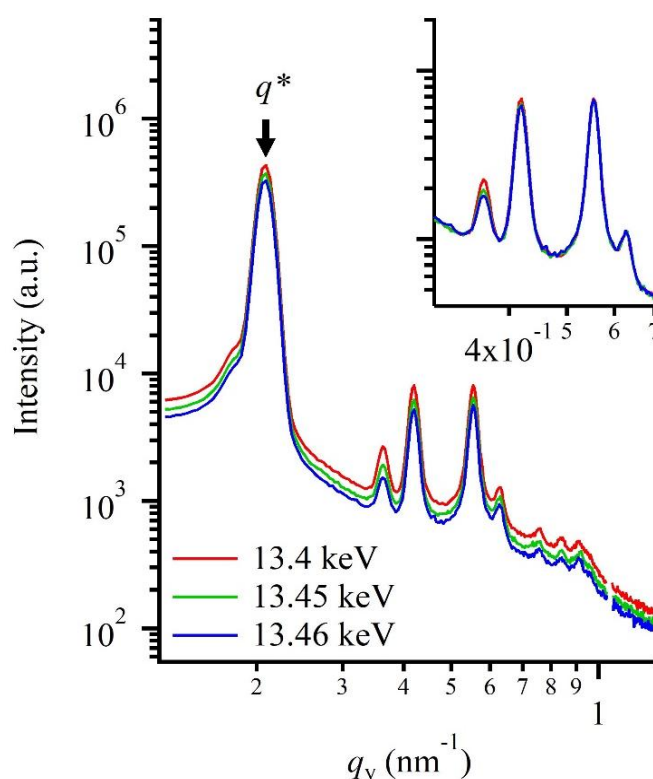


Fig.1 Energy dependence of GISAXS *in-plane* line profiles near the Br K-edge.