

テンダー領域 GISAXS 測定を用いた PS-*b*-P2VP 薄膜の相転移中の深さ依存性観察

(京大院工) ○氷上裕一、(京大化研) 小川紘樹、竹中幹人、(高エネ機構) 高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之

[緒言]

斜入射小角 X 線散乱法 (GISAXS) は、入射 X 線の侵入角を変えることによって X 線の侵入の深さ (侵入長) を変化させて構造を観測できるため、ブロック共重合体 (BCP) 薄膜内部におけるマイクロ相分離構造の深さ依存性を調べる手法として有用である。Fig. 1 に、代表的な BCP であるポリスチレン-*b*-ポリ (2-ビニルピリジン) (PS-*b*-P2VP) 薄膜への X 線の侵入長の入射角依存性を、Tender 領域 2.1 keV と硬エネルギー領域 12.40 keV の場合について示す。Tender 領域 (1-5 keV) の X 線の侵入長は、入射角に対して比較的緩やかに変化する。このため、入射角の制御が容易で、構造の深さ依存性が観察できる。本研究では Tender エネルギー領域の X 線を用いた GISAXS 測定により、BCP 薄膜の深さ方向の相分離構造の測定を試みた。

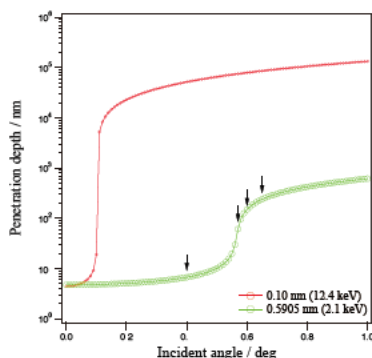


Fig. 1. Penetration depth for the present PS-*b*-P2VP film for different X-ray energies: 2.1 (green) and 12.40 keV (red).

[実験]

PS-*b*-P2VP ($M_n = 40000$ - b - 40500 , $M_w / M_n = 1.08$) のトルエン溶液を調製し、スピンキャスト法により薄膜試料を作製した。また、試料をガラス転移温度以上の 115°C で様々な時間でアニールした。得られた各試料に対して GISAXS 測定を行った。測定にはフォトンファクトリー (PF) におけるビームライン BL15A2 を利用した。

[結果・考察]

PS-*b*-P2VP 薄膜試料の異なるアニール時間における 2 次元 GISAXS 像の X 線侵入長依存性を Fig. 2 に示す。as-cast 状態の試料から得られた二次元像では、左上図の矢印の位置で面内方向に散乱ピークが観察された。これは、膜面方向に対して垂直なシリンダー構造間の相関長に対応している。浅い侵入長においては、アニール時間が長くなるほど散乱ピークは消失していった。一方で深い侵入長では、散乱ピークが残存しており、長時間のアニール後では右下図の矢印の位置でリング状の散乱と面間方向の散乱ピークが発現していた。以上より、ガラス転移温度以上の温度でアニールを施すと、表面側からシリンダー構造は崩れてラメラ構造に転移していき、また、長時間のアニールで基板界面側ではシリンダー構造の配向性が低下していることが示唆された。これは、P2VP と基板の間の affinity が PS のよりも大きいため基板表面に P2VP が偏析することによる構造変化と考えられる。

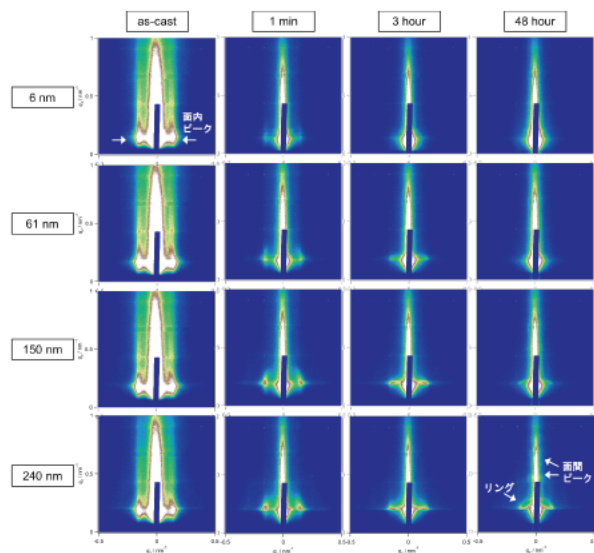


Fig. 2. Two-dimensional GISAXS images for as-cast and various annealed films at penetration depths of 7, 61, 150 and 240 nm.

Depth-dependent structural analyses in PS-*b*-P2VP thin films as revealed by Grazing incidence small angle scattering with tender region energy

Hikami Yuichi (Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto daigaku-katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530, Japan, Tel: +81-(0)-774-38-3142, Fax: +81-(0)-774-38-3146, E-mail: hikami.yuichi.85u@st.kyoto-u.ac.jp); Hiroki Ogawa, Mikihito Takenaka (Institute for Chemical Reserch, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan); Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi (High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 300-3256, Japan)