

1. 実施課題番号：2006A0167

2. 実施課題名：

GI-SAXS によるブロック共重合体の自己組織化過程の評価

3. 実験責任者所属機関及び氏名

所属機関：(株)東レリサーチセンター

氏名：岡田 一幸

4. 使用ビームライン：BL40B2

5. 実験結果：

自己組織化を利用したナノファブリケーション技術は、次世代の IT 材料、バイオツールを設計するためのキー技術となると考えられている。溶媒中での流れを利用したブロックコポリマーの自己組織化は、高いポテンシャルを有する技術のひとつとして研究が進められている。自己組織化の速度論は工業化の上で非常に重要な因子となっているが、自己組織化の過程を空間的、動的に研究した例は少なく、ナノスケールの組織化を微小領域で、時分割に調べる手法の確立が望まれている。本研究では、SPring-8 の強力な放射光を利用し、PS-PBD(ポリスチレン-ポリブタジエン)ブロックコポリマー溶液の乾燥過程における相分離に伴う構造形成の経時変化を明らかにすることを目的として、時分割 GI-SAXS の測定を行った。

PS-PBD 共重合体の 1 wt% MEK 溶液を Si 基板上に滴下し、溶媒である MEK の蒸気で満たされた試料セルの中で徐々に乾燥させながらポリマーの相分離構造を形成させた。液滴は、滴下後完全に乾燥するまでに 10 数時間以上を要する。今回の実験では、構造形成初期の構造変化について測定を行った。

GI-SAXS の測定は、SPring-8 BL40B2 で実施した。ビームサイズは、液滴の場所による構造形成の違いが考えられるため、試料位置で約 0.2mm  $\phi$  となるようにした。また、液滴を滴下した後の経時変化を捉えるため、検出器には I.I.+CCD を用い、1 分間隔で 10~30 秒積算して測定を行った。Fig.1 に試料セルを、Fig.2 に測定に用いた実験配置を示す。測定中、液滴の変化の様子を、試料セルの上に設置した CCD カメラを用いて観察した。

Fig.3 にポリマー溶液を滴下した後、25 分、30 分、35 分後の液滴中央付近における GI-SAXS パターンを示す。また、Fig.4 に  $q_y = 0.19\text{nm}^{-1}$  における  $q_z$  に平行な方向に伸びた散乱の強度プロファイルを示す。また、Fig.5 に  $q_z = 0.28\text{nm}^{-1}$  における  $q_y$  方向の強度プロファイルを示す。測定の結果、初め無色透明であった液滴に干渉色が観察され始めた頃に急激にピーク強度が強くなることがわかった。また、 $q_z$  方向ではピークとして観察される以前、ピークの位置よりやや高い  $q_z$  で散乱強度が強くなり、ピークとして観察されてからは位置の変化はほとんどなかった。これに対し、 $q_y$  方向では時間経過に伴い、ピーク位置が若干小さく変化していることがわかった。

今回初めてブロックコポリマーの相分離構造の形成過程を GI-SAXS で捉えることができた。また、散乱パターンの変化から、形成過程における構造変化を調べることができると考えている。今後、更に液滴乾燥に至るまでの変化や定量性の高い強度データを取得し、より詳細な構造解析を行っていききたい。

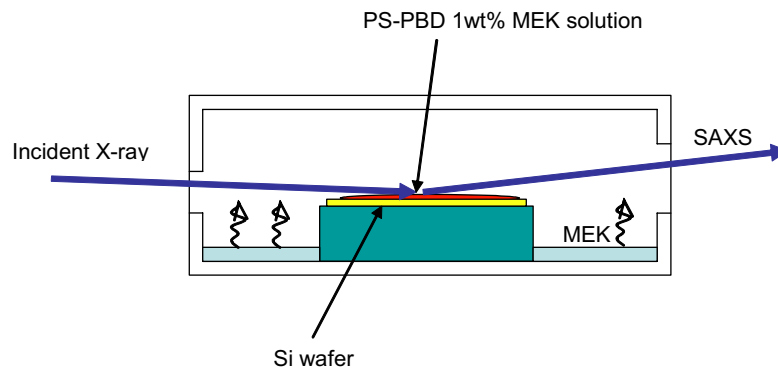


Fig.1 試料セルの模式図

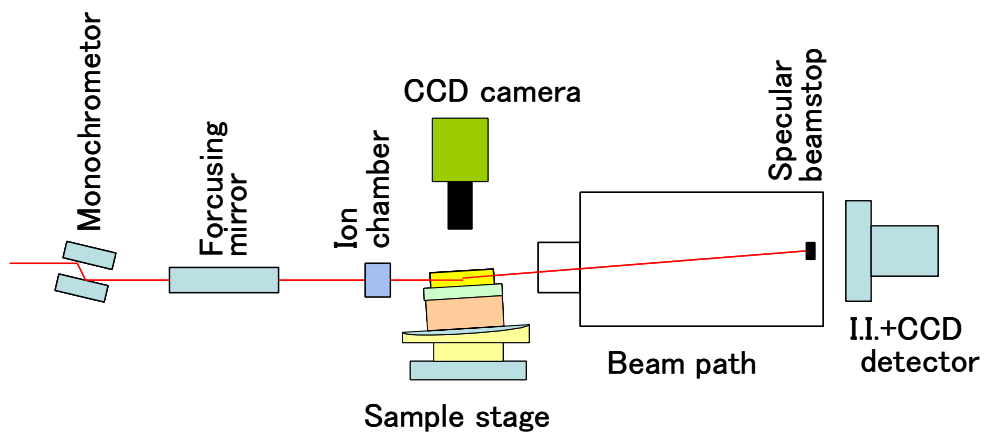


Fig.2 GI-SAXS の実験配置 (SPring-8 BL40B2)

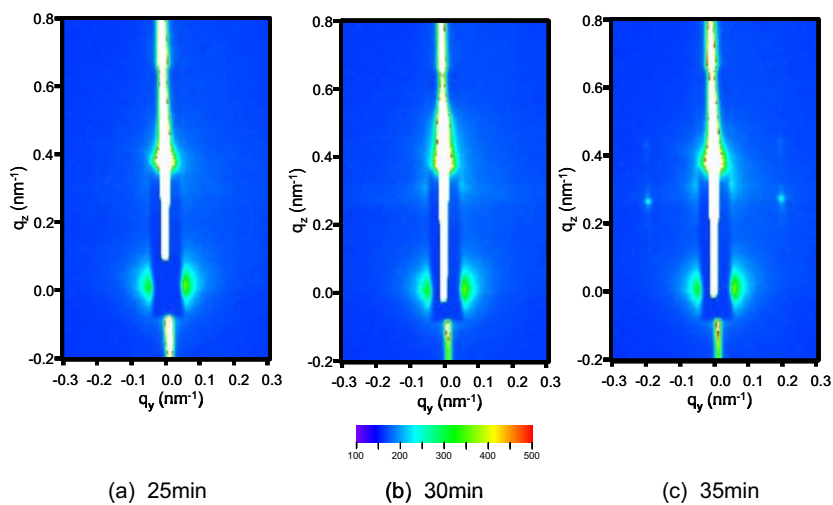


Fig.3 Si 基板上的 PS/PBD ブロックコポリマー溶液の液滴乾燥過程における GI-SAXS パターン

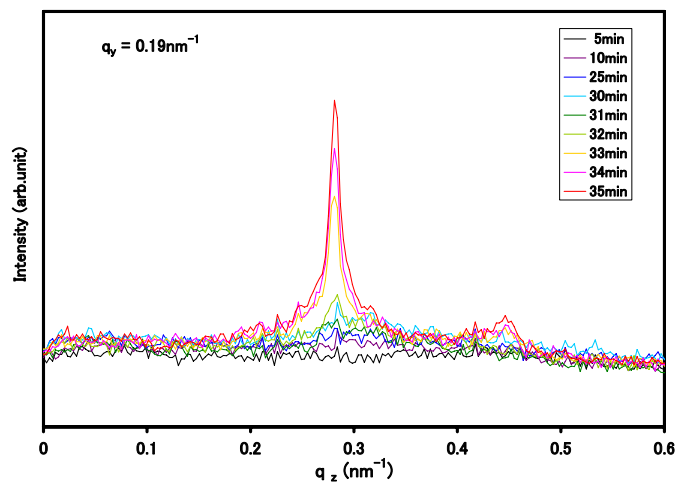


Fig.4  $q_y = 0.19\text{nm}^{-1}$  における散乱プロファイルの経時変化

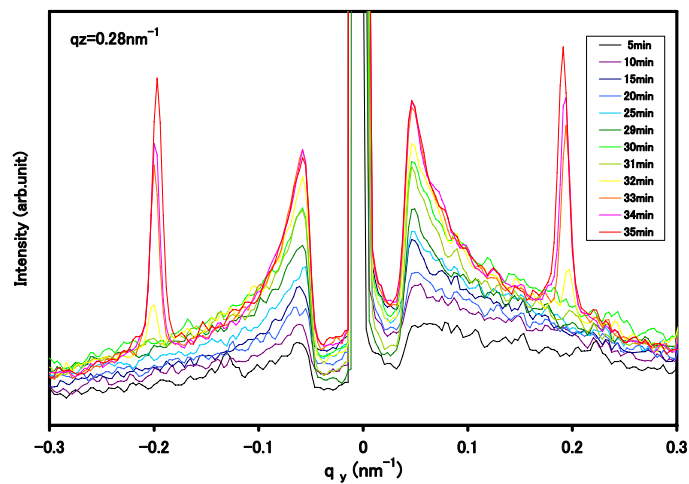


Fig.5  $q_z = 0.28\text{nm}^{-1}$  における散乱プロファイルの経時変化