

表面改質基板上における PS-*b*-P2VP 薄膜の ミクロ相分離構造とその深さ依存性

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻竹中研究室 ○板東秀輔、中西洋平、
小川紘樹、竹中幹人、高木秀彰、清水伸隆

[緒言]

対称組成のポリスチレン-*b*-ポリ 2 ビニルピリジン(PS-*b*-P2VP, $M_n = 40000$ - b - 40500 , $M_w / M_n = 1.08$)のトルエン溶液からスピんキャストによりシリコン基板上に PS-*b*-P2VP 薄膜を成膜すると、そのミクロ相分離構造は平衡状態である基板に対して平行なラメラ構造とは異なり、溶媒の選択的揮発により基板に対して垂直配向した準安定なシリンダー構造が形成されることが報告されている [1]。この成膜の非平衡過程においては、溶媒の選択的揮発のみならず、基板との相互作用の影響もあると考えられる。そこで本研究では、基板表面上を高分子吸着層による表面改質した基板を用いて、表面の相互作用がミクロ相分離構造に与える影響を調べた。特に Tender X 線(1-5 keV)による入射 X 線小角散乱(GISAXS)を用いてミクロ相分離構造の深さ方向依存性を精密に調べ、PS-*b*-P2VP のミクロ相分離構造に与える影響を、深さ方向に対して定量的に評価することを目的とした。

[実験]

ポリスチレン ($M_n = 50700$, $M_w / M_n = 1.01$)のトルエン溶液、ポリ 2 ビニルピリジン ($M_n = 40600$, $M_w / M_n = 1.09$) のパラジオキサン溶液をそれぞれ 1 wt%で調製した。各溶液をシリコン基板上に滴下後、スピんキャスト法(回転速度 1500 rpm)により膜厚約 50 nm の薄膜を製膜し、150 °Cの真空アニールを 12 時間行った。アニール後、ポリスチレン薄膜をトルエンで、ポリ 2 ビニルピリジン薄膜をパラジオキサンで洗浄することで、ポリスチレン吸着基板(adPS 基板)、ポリ 2 ビニルピリジン吸着基板(adP2VP 基板)を作製した。吸着方法に関しては過去の文献を参考にした [2]。また、比較のための未処理のシリコン基板(Native 基板)も準備した。これらの基板上に PS-*b*-P2VP ($M_n = 40000$ - b - 40500 , $M_w / M_n = 1.08$) のトルエン溶液を用いてスピんキャスト法 (回転速度 1500 rpm) により厚さ 250 nm となるように薄膜を成膜した。Tender X 線 GISAXS 測定は、フォトンファクトリー (PF) におけるビームライン BL15A2 にて 2.1 keV の X 線で実施した。Tender X 線を用いると、侵入深さは入射角に対して比較的緩やかに変化するため、侵入深さの制御が容易で構造の深さ依存性を精密に観察することが可能である。

[結果・考察]

図 1 に Native 基板(a)-(c), adPS 基板(d)-(f)及び adP2VP 基板(g)-(i)上での PS-*b*-P2VP 薄膜試料の 2 次元 GISAXS 像の侵入深さ依存性を示す。侵入深さ 10nm (a), (d), (g), 90nm (b), (e), (h)では、どの基板においても q_y 方向においてスポットが観察されかつストリークが q_z 方向にのびており、膜表面及びその近傍ではシリンダー構造が基板に対して垂直方向に配向しているのがわかる。また、侵入深さが膜厚と同じ 250nm においては、いずれの基板においてもアーク状のパターンが発現しており、表面の相互作用の変化に依存せず垂直なシリンダー構造が基板表面近傍で乱れているのが見出された((c),(f),(i))。これらの結果から、トルエン溶液のスピんキャスト法による形成されたシリンダー構造およびその深さ依存性は、基板表面の相互作用に依存しないことがわかった。この原因として、基板との相互作用よりもスピんコート中における急激な選択的揮発の方がシリンダー構造の形成に支配的であるためと考えられる。

[1] Ogawa, H. et al., *Macromolecules* **2016** 49, 3471

[2] Naisheng, Jiang. et al., *Macromolecules* **2014** 47, 2682

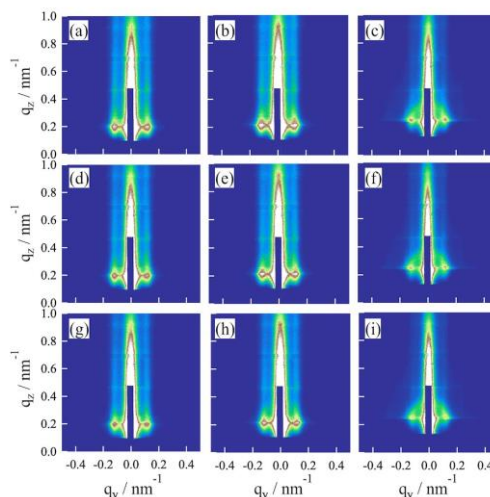


Fig. 1. 2D GISAXS images of PS-*b*-P2VP thin films on (a-c) Native, (d-f) adPS, and (g-i) adP2VP substrates at penetration depths of 10 nm, 90 nm, and 251 nm, respectively.

Depth dependence of microphase separation structure of PS-*b*-P2VP thin films on surface modified substrates

Shusuke Bando^{1,2}, Yohei Nakanishi², Hiroki Ogawa^{2,3}, Mikihito Takenaka^{2,3} (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto daigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530, Japan ²Institute for Chemical Reserch, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan ³RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0106, Japan)

¹Tel: +81-(0)-774-38-3145, Fax: +81-(0)-774-38-3146, E-mail: bando.shusuke.87n@st.kyoto-u.ac.jp