

専用ビームラインの研究から

～BL03XU (フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体)～

## 斜入射異常小角 X 線散乱による多成分高分子薄膜の構造解析

名古屋工業大学 大学院工学研究科

山本 勝宏、濱本 博己

### Abstract

二元ブロック共重合体 (二成分の高分子からなる共重合体) と第三成分であるホモポリマーをブレンドした薄膜を作成し、この多成分系薄膜が形成するマイクロ相分離構造の構造解析として、斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 法および異常小角散乱法を組み合わせた手法を紹介する。ホモポリマーには臭素化高分子を用いて、臭素 K 吸収端付近のエネルギーを用いた異常斜入射小角 X 線散乱 (AGISAXS) によって、ブロック共重合体/ホモポリマーブレンド薄膜中のマイクロ相分離構造における臭素化ホモポリマー分布状態を明らかにした。さらに薄膜中の厚み方向に対する構造の不均一性についても明らかになった。

### 1. はじめに

軽量で柔軟な特徴を持つ有機薄膜は、太陽電池やナノリソグラフィ、ナノ分離膜など、多くの分野で新規機能性材料として注目を集めている。多くの場合、これらの機能は薄膜内部および表面・基板近傍のナノメートルスケールの構造と相関する。ナノ構造を制御する方法の一つとして、ブロックコポリマーの自己組織化を利用した研究があるが、それは、ブロック共重合体のナノメートルスケールで様々な形態のマイクロ相分離構造を形成するためである。特殊な構造形成やその配向制御のために、ブロック共重合体のみではなく、さらに別の成分を添加した多成分系 (ポリマーブレンド、ナノコンポジット) での様々な方法が試みられている。薄膜のナノスケールの構造解析には X 線散乱法として、斜入射小角 X 線散乱法が用いられるが、多成分からなる構造は解析が複雑化する。多成分系において、例えばある成分にマーカー元素を結合させ、その元素の吸収端近傍の X 線エネルギーを利用する手法 (異常散乱<sup>1-4)</sup>) を用いることで、マーカー元素の結合している成分のみを適切に抽出し、その成分の分布状態や構造を読み取ることが可能となる。

本報告では、薄膜系の構造解析として GISAXS と ASAXS を組み合わせた手法により、ブロック共重合体にブレンドしたホモポリマーの分布状態を解析する例を紹介する。また薄膜における薄膜厚み方向に対

する構造の不均一性についても異常分散効果を利用することで議論できることを示す。

### 2. 実験

#### 2.1 試料作製

アニオン重合により合成した polystyrene-*b*-poly(4-*tert*-butoxystyrene) を加水分解することにより、Polystyrene-*b*-poly(4-hydroxystyrene) (PS-PHS) を得た。この PS-PHS をトルエン溶液中に 10 wt.% の濃度で分散させた。また、brominated poly(4-hydroxystyrene) (Br-PHS, Sigma Aldrich) を THF に 50 wt.% の濃度で溶解させた後、トルエンを徐々に滴下し 12 wt.% の溶液とした。この Br-PHS 溶液を体積分率 PS : PHS : Br-PHS = 75 : 12.2 : 12.8 となるように PS-PHS 溶液に滴下し、PS-PHS/Br-PHS ブレンド溶液を作製した。その後、超音波処理を 30 分行い、24 h 攪拌を行った。

作製した PHS/Br-PHS ブレンド溶液をシリコン基板上にスピんキャスト (3000 rpm, 30 s) した。その後すべての成分に対して良溶媒である THF を用いて溶媒アニールを行った。ポリプロピレン製の容器に 5 mm の高さまで THF を注ぎ、液面から 2 cm の高さに薄膜を置いて 6 h、THF 蒸気に曝露した。その後、室温で十分乾燥させた。得られた薄膜の厚みは光干渉計 (Ocean Optics) より約 2  $\mu\text{m}$  であった。

## 2.2 AGISAXS 測定

BL03XU<sup>15-8)</sup>において入射 X 線のエネルギーは、13.2、13.4、13.45、13.47 keV を使用した。GISAXS において、入射角（試料表面と X 線のなす角とする）は 0.13° 固定で行った。入射 X 線のエネルギーを変化させることによって検出器の各ピクセルにおける散乱ベクトル  $q$  の値が変化する。これを補正するために AGISAXS のすべてのデータは 3 次スプライン曲線を用いて内挿した。

元素の吸収端近傍で散乱実験を行う際、次の効果を利用する。原子散乱因子  $f$  には補正項が加わり、以下の式で与えられる。

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E) \dots (1)$$

ここで  $f_0$  は散乱角のみに依存する値であるが、特に小角領域においてはその散乱角依存性は小さく、その原子が持つ電子数に近似できる。 $f'(E)$  と  $f''(E)$  は異常分散効果による補正項の実部と虚部である。吸収端よりも低エネルギー側において  $f''(E)$  は比較的小さな値をとるが、 $f'(E)$  は吸収端近傍で強いエネルギー依存性を示し、大きく負の値をとる。

SAXS の散乱強度は形状因子  $P(q)$ 、構造因子  $S(q)$  を用いて以下の式で与えられる。

$$I(q) = NP(q)S(q) \dots (2)$$

ここで  $N$  は単位体積当たりの粒子数である。共鳴する原子が粒子内に局在しており、且つ、その吸収端近傍のエネルギーを用いて SAXS 測定を行ったとき形状因子  $P(q)$  は以下の式で計算される。

$$P(q, E) = F(q, E)F^*(q, E) \dots (3)$$

$$F(q, E) = F_0(q) + [f'(q, E) + if''(q, E)]V(q) \dots (4)$$

ここで  $F(q, E)$  は散乱振幅、 $F^*(q, E)$  はその複素共役系である。また、 $V(q)$  は共鳴原子からの散乱振幅である。これらの式から散乱強度  $I(q, E)$  は以下の式で与えられる。

$$I(q, E) = NS(q)\{F_0^2(q) + 2f'(q, E)F_0(q)V(q) + [f'^2(q, E) + f''^2(q, E)]V^2(q)\} \dots (5)$$

この式における第 1 項はエネルギーに依存しない項、第 3 項は共鳴原子の空間分布を示す項であり、第 2 項はそれらのクロスタームである。吸収端近傍の異

なる 3 つのエネルギーで測定した  $I(q, E)$  を用いて、第 3 項について連立方程式を解けば共鳴原子の空間的分布を示す散乱関数  $I_{reso}(q)$  を得る。

$$I_{reso}(q) = NS(q)V^2(q) = \frac{1}{K} \left[ \frac{\Delta I(q, E_1, E_2)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_2)} - \frac{\Delta I(q, E_1, E_3)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_3)} \right] \dots (6)$$

$$K = f'(q, E_2) - f'(q, E_3) + \frac{f''^2(q, E_1) - f''^2(q, E_2)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_2)} - \frac{f''^2(q, E_1) - f''^2(q, E_3)}{f'(q, E_1) - f'(q, E_3)} \dots (7)$$

## 3. 結果と考察

PS-PHS/Br-PHS 溶液をシリコン基板上にスピんキャストし、THF アニールを行うことで得た薄膜の 13.4 keV での GISAXS プロファイルを図 1 に示す。散乱ベクトル  $q_z$  は、試料表面に垂直方向、 $q_y$  は、 $q_z$  に垂直、ビーム進行方向に対して垂直方向を表す（すなわち試料表面に平行）。

面内方向 ( $q_z = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ) に強い回折スポットが観測され、それらのピーク位置から六方最密充填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確認できる。また、 $(q_y, q_z) = (0.18 \text{ nm}^{-1}, 0.45 \text{ nm}^{-1})$  に回折スポットが観測され、回折スポット位置から計算により水平配向シリンダー構造の(11)面に対応するピークであることが分かった。薄膜中でのシリンダー

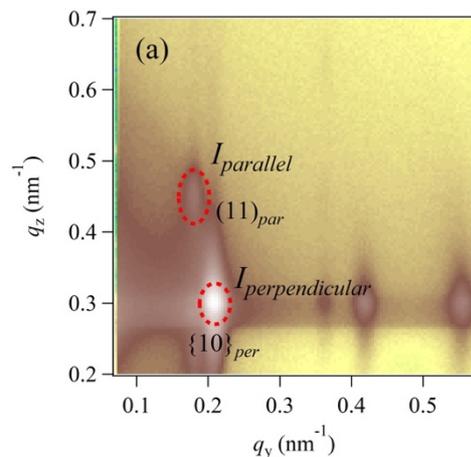


図 1 13.4 keV で測定した GISAXS パターン

構造の垂直配向には球構造からシリンダー構造への相転移が重要であることが知られている<sup>9,10</sup>。PS-PHS/Br-PHS ブレンドミセルをシリコン基板の上にスピんキャストしたとき、溶媒の急速な蒸発によって球構造が無秩序状態で薄膜内部に保持される。これらの球構造は非平衡状態であるが、高いガラス転移温度を有するためにマイクロブラウン運動は抑制され、平衡状態へ転移することはできない。この薄膜をすべての高分子に対して良溶媒である THF の蒸気に曝すことで溶媒分子は高分子の分子運動性を向上させ、球構造から平衡状態であるシリンダー構造への転移を促す。このとき、球構造からシリンダー構造への転移は THF 蒸気の浸透方向に沿って進行し、垂直配向シリンダー構造が形成される。しかし、高分子/空気界面では表面自由エネルギーの小さい成分が偏析することにより、水平配向が支配的になることが知られている。このことから、図 1 における水平配向シリンダー構造のピークは表面近傍で形成された構造由来であると考えられる。

図 1 からは配向の異なる構造が存在することを示唆する結果であった。通常 GISAXS 測定においては全反射臨界角以上の入射角度では、2 ミクロン程度の膜厚においては膜全体の構造を観測する条件となる。本実験系では臭素が結合した成分が含まれる系であること、さらにその吸収端近傍の X 線を利用していることから X 線の吸収による X 線の膜に対する侵入深さに影響を与える。GISAXS 測定において、X 線の膜表面からの侵入深度 (X 線強度が 1/e になる位置)  $\Lambda$  は次式で表される。

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - 2\delta)}} \dots (8)$$

ここで  $\alpha_i$  は入射角、 $\delta$  は屈折率の 1 からのずれ、 $\beta$  は複素屈折率の虚部である。 $\delta$  と  $\beta$  は以下の式で与えられる。

$$\delta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \frac{\sum_Z w_Z (f_{0Z} + f'_Z(E))}{\sum_Z w_Z A_Z} \dots (9)$$

$$\beta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \frac{\sum_Z w_Z f''_Z(E)}{\sum_Z w_Z A_Z} \dots (10)$$

$r_e$  は古典電子半径 ( $2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ )、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\rho_M$  は質量密度、 $w_Z$  は原子 Z の数分率、 $A_Z$  は原子量である。吸収端近傍のエネルギーを用いた

GISAXS では、吸収端で  $\beta$  の値が大きく増加するため、侵入深度  $\Lambda$  が著しく減少する。図 2 に PS-PHS/Br-PHS ブレンド系での侵入深度のエネルギー依存性を示す ( $\alpha_i = 0.13^\circ$ )。ここで炭素、水素、酸素の  $f'_Z(E)$ 、 $f''_Z(E)$  には理論値を用い、臭素には実測した値を用いた。膜厚が 2  $\mu\text{m}$  であったことを考慮すると、入射 X 線のエネルギーが吸収端以下であるときには X 線は膜全体に行き渡っている。一方で、吸収端以上であるときには侵入深度は 1  $\mu\text{m}$  程度まで減少する。このことより、吸収端およびそれ以上のエネルギーで GISAXS 測定を行ったとき、表面近傍の構造からの散乱 X 線の強度が相対的に強く観測されると考えられる。

入射 X 線エネルギーの変化による侵入深度の変化が散乱強度に及ぼす影響について考えるため、GISAXS プロファイル (図 1) の水平配向シリンダー構造の (11) 面のピーク強度 ( $I_{\text{parallel}}$ ) と垂直配向シリンダー構造の (10) 面のピーク強度 ( $I_{\text{perpendicular}}$ ) の比 ( $I_{\text{parallel}}/I_{\text{perpendicular}}$ ) を侵入深度  $\Lambda$  に対して図 3 にプロットした。

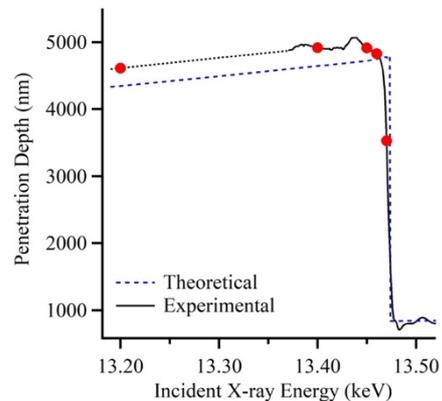


図 2 PS-PHS/Br-PHS ブレンド薄膜系における計算による侵入深度  $\Lambda$ 。青破線は理論計算、黒実線は実験により得られた値。黒点線は目安として引いた。

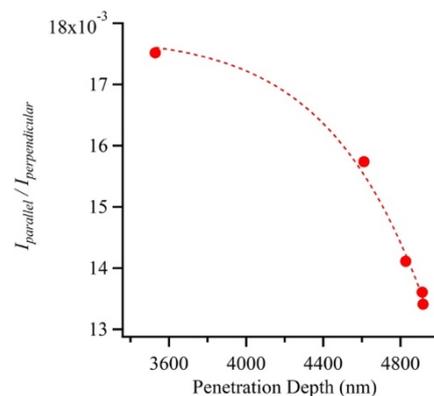


図 3 見かけの侵入深度  $\Lambda$  に対する垂直成分に対する水平成分の散乱強度変化

膜厚は2 μm であるため、すべての測定に対しては、X線は膜全体に到達しているが、侵入深度の浅い方向に対して水平成分からの散乱強度が大きくなることから分かる。即ち水平配向成分が表面近傍に存在していることを裏付ける結果である。

次に各エネルギーでの *in-plane* 方向の 1 次元 GISAXS プロファイルを図 4 に示す。各ピーク位置は、 $q^*$ ,  $3^{1/2}q^*$ ,  $2q^*$ ,  $7^{1/2}q^*$ ,  $3q^*$  であり、六方最密充填シリンダー構造に帰属される。 $q_y = 0.18 \text{ nm}^{-1}$  のシリンダーピークは水平配向シリンダー構造の(10)面の影響である。また、挿入図に  $q = 0.3 \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$  の散乱プロファイルを示す。ここでは比較のために小角側から 4 番目のピークの強度をそろえてプロットした。

2 番目、3 番目のピーク強度が入射 X 線のエネルギーに応じて大きく減少していることが分かる。Br-PHS がシリンダー構造内に均一に分散しているのであれば全体の散乱強度が同じピーク強度比を有しながら減少するのみである。一方で、Br-PHS がシリンダー構造内で不均一に存在している場合 (e.g. コア-シェル構造)、異常分散効果によって Br-PHS が分散している領域の散乱コントラストが変わるため、形状因子がシフトする。このとき、形状因子の極大と極小の位置によって特定の構造因子のピーク強度比が変化する。つまり、この GISAXS プロファイルの特徴的なエネルギー依存性は Br-PHS がシリンダー構造内で不均一に分散しており、コア-シェル構造を形成していることを示唆している。

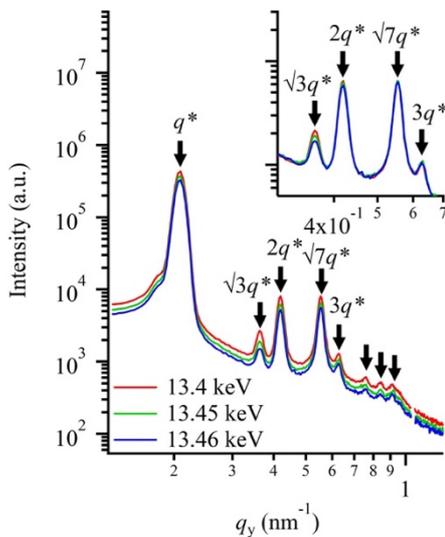


図 4 *in-plane* GISAXS プロファイルの散乱強度の入射 X 線エネルギー依存性

得られた GISAXS プロファイルから(6)式、(7)式の計算で得られた  $I_{reso}(q)$  を図 5 に示した。合わせて 13.4 keV 観測のプロファイルも載せた。図中のドットで示すものが実験データであり、実線が計算によるプロファイルである。計算プロファイルに用いたモデルは図 6 に示す通りのコアシェルシリンダー構造とした。

計算に際し、薄膜中で垂直配向したコア-シェルシリンダー構造の形状因子は以下の式で与えられる。

$$F_{cylinder}^2(q) = \left\{ (\rho_{e_{core}} - \rho_{e_{shell}}) V_c \frac{2J_1(qR_c)}{qR_c} \exp\left(-\frac{q^2\sigma_{core}^2}{2}\right) + (\rho_{e_{shell}} - \rho_{e_0}) V_s \frac{2J_1(qR_s)}{qR_s} \exp\left(-\frac{q^2\sigma_{shell}^2}{2}\right) \right\}^2 \dots (11)$$

ここで、 $V_c$  と  $V_s$  はコアの体積とシリンダー全体の体積、 $R_c$  と  $R_s$  はシリンダーコアと全体の半径である。また、 $\rho_{e_{core}}$ ,  $\rho_{e_{shell}}$ ,  $\rho_{e_0}$  はそれぞれコア、シェル、マトリックスの電子密度である。 $J_1$  は第一種のベッセル関数、 $\sigma_{core}$  および  $\sigma_{shell}$  はそれぞれコア/シェル界面、シェル/マトリックス界面の厚みである。基板に対して垂直に配向したシリンダー構造の *in-plane* 方向の理論散乱強度は次式で計算される。

$$I(q) = \int \left\{ \langle |F_{cylinder}^2(q)| \rangle + |F_{cylinder}(q)|^2 (S(q) - 1) \right\} D(R_c) dR_c \dots (12)$$

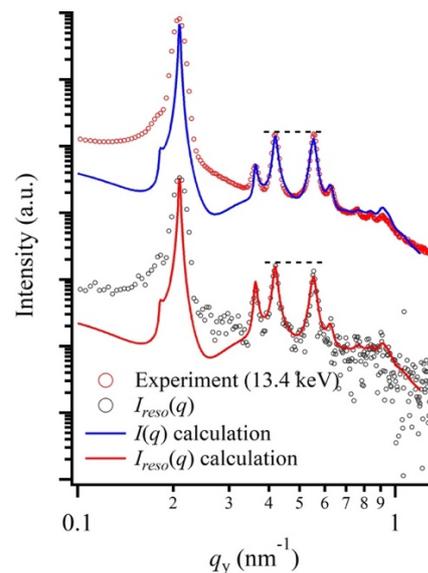


図 5 13.4 keV で観測した *in-plane* GISAXS プロファイル (上) と共鳴項  $I_{reso}(q)$ 。実線は計算プロファイル

ここで、 $S(q)$ は構造因子、 $D(R_c)$ はガウス分布関数である。 $I(q)$ はパラクリスタル理論を用いて計算を行った。

13.4 keV での実験散乱曲線では 3rd ピーク 4th ピークの散乱強度はほとんど同じであるが、算出した  $I_{reso}(q)$  では 3rd ピークが最も高い強度を示した。この  $I_{reso}(q)$  に対して図 6 のモデルを用い実験散乱プロファイルのフィッティングを行った。ここで  $I_{reso}(q)$  の散乱コントラストは Br の数密度に依存するため、図 6 に示すようにシェル領域のみが観測されていることとなる。言い換えれば、コアの散乱長とマトリックスの散乱長が一致し、形状因子は小角側へシフトする。このモデルの形状因子の変化により、散乱コントラストを変えるのみ（構造パラメータ不変）で  $I_{reso}(q)$  を再現することができた。ここには示さないが、エネルギーに依存したピーク強度変化もすべて説明できることをつけ加えておく。

#### 4. 最後に

本研究では、臭素の K 吸収端を利用した異常小角 X 線散乱法 (ASAXS) と斜入射小角 X 線異常散乱法 (AGISAXS) によって、ブレンド薄膜の構造解析を行った。薄膜中では、主に基板に対して垂直に配向したシリンダー構造が形成されていることが GISAXS に

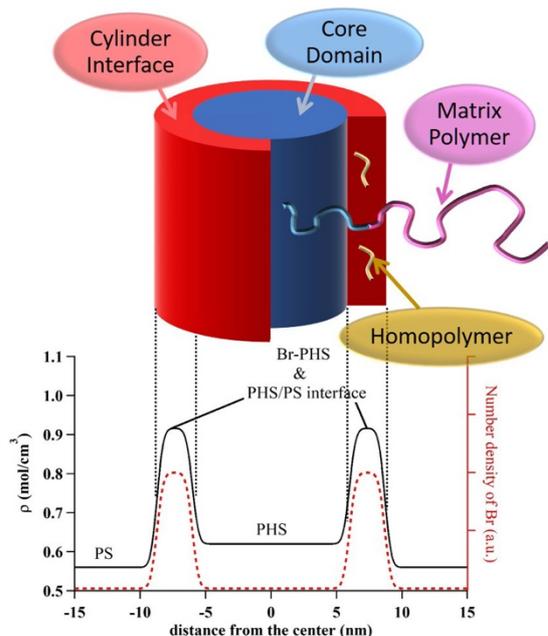


図 6 計算に用いたモデルの散乱コントラストプロファイル。13.4 keV での電子密度プロファイル (黒線) および Br-PHS の分布 (赤点線)。

より確認された。GISAXS において入射 X 線のエネルギーを変化させると、臭素の吸収端で複素屈折率の虚部が跳ね上がることによって、X 線の侵入深度が大きく変化する。各エネルギーでの平行配向成分と垂直配向成分のピーク強度比より、定量評価は困難であるが、表面領域には平行配向シリンダー構造が多く存在していることが明らかとなった。また、X 線侵入深度の差が無視できるほど小さいエネルギー範囲では、面内方向の 1D プロファイルにおける Bragg ピークの強度比が入射 X 線エネルギーと共に変化した。このエネルギー依存性は臭素による異常分散効果に伴うシリンダー形状因子のシフトによって解釈される。Paracrystal 理論とコア-シェルシリンダーモデルを用いた垂直配向シリンダーの面内方向 1D プロファイルのモデル計算によって Br-PHS は PS/PHS 界面領域に偏析していることが明らかになり、このモデルによって実験散乱強度のエネルギー依存性および、Br-PHS の分散状態のみを反映した散乱関数  $I_{reso}(q)$  を再現できることを確認した。

この PS-PHS/Br-PHS ブレンド系薄膜での複雑なマイクロ相分離構造は、単一エネルギーを用いた GISAXS で解析することは困難であり、そのエネルギー依存性を解析することによって明確に明らかにできるものである。

#### 参考文献

- [1] C. Revenant: *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 324-328.
- [2] T.-W. Huang, K.-L. Yu, Y.-F. Liao *et al.*: *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) s480-s484.
- [3] B. Lee, S. Seifert, S. J. Riley *et al.*: *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 074701.
- [4] F. Leroy, G. Renaud, A. Létoublon *et al.*: *Phys. Rev. B* **77** (2005) 235429.
- [5] H. Ogawa, H. Masunaga, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka *et al.*: *Polym. J.* **45** (2013) 109-115.
- [6] H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, K. Sakurai *et al.*: *Polym. J.* **43** (2011) 471-477.
- [7] 特集号“Application of Quantum Beams to Polymer Science and Engineering” *Polym. J.* **45** (2013).
- [8] 特集号“Cutting Edge of Scattering from Soft Materials” *Polym. J.* **51** (2019).

- [9] S. Sakurai, H. Bando, H. Yoshida, R. Fukuoka, K. Yamamoto *et al.*: *Macromolecules* **42** (2009) 2115-2121.  
[10] G. Cui, S. Ohya, T. Matsutani, S. Nagano, K. Yamamoto *et al.*: *Nanoscale* **5** (2013) 6713-6719.

山本 勝宏 YAMAMOTO Katsuhiko

名古屋工業大学 大学院工学研究科  
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
TEL : 052-735-5277  
e-mail : yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp

濱本 博己 HAMAMOTO Hiroki

名古屋工業大学 大学院工学研究科  
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
TEL : 052-735-5277  
e-mail : hiroki10092@gmail.com

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連  
合体のホームページ  
<http://fsbl.spring8.or.jp/>