

異なる溶媒との界面におけるブロック共重合体薄膜の相分離構造

(三重大院工¹・高エネ機構²) ○鳥飼直也¹・山田悟史²・川口正美¹

【緒言】

ブロック共重合体の薄膜は、基板あるいは空気との界面における相互作用や膜厚の影響によって、バルク中より遥かに複雑な相分離挙動を示す。本研究では、ブロック共重合体薄膜の複雑な相分離挙動を理解する一助として、低分子の溶媒との接触による相分離構造の変化を、中性子反射率法によるその場観察により詳細に調べた。

【実験】

試料には、ポリスチレン(PS)とポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)から成る二元ブロック共重合体 *h*PS-P2VP 及び、スチレンブロック鎖が重水素化された *d*PS-P2VP を用いた。どちらも分子量が約 120×10^3 、組成が 0.50 で、バルク中では交互ラメラ構造を形成する。接触溶媒として、PS、P2VP に対する共通非溶媒の水、PS と P2VP それぞれに対する選択溶媒のトルエンとメタノールを用いた。これら溶媒には全て重水素化物を使用した。測定用の薄膜試料は、60 mm×60 mm で厚みが 10 nm の石英ブロック上に、ブロック共重合体の *p*-ジオキサン溶液をスピンコートすることにより作製し、真空中、温度 180℃ で 3-5 日間の熱処理を行った。

中性子反射率測定は、大強度陽子加速器計画(J-PARC)物質・生命科学実験施設の SOFIA パルス中性子反射率計で行った。固体／液体界面セルを利用してブロック共重合体薄膜と溶媒の接触界面を作り、石英ブロックの側面から入射した中性子の溶媒との界面での鏡面反射を観測した。

【結果】

*h*PS-P2VP 及び *d*PS-P2VP 薄膜とメタノールあるいは水の接触界面からの中性子反射率プロファイル調べたところ、これら溶媒は PS あるいは PS 及び P2VP に対する非溶媒であるにも拘らず、薄膜中に僅かに浸透し、相分離構造に変化をもたらすことが判った。これら溶媒を取り除き薄膜を乾かすと、相分離構造は溶媒と接触前の状態にほぼ戻るが、溶媒アニール効果によって相分離構造に起因する Bragg ピークが僅かに low-*q* 側にシフトすることが判った。

Phase-Separated Structure of Block Copolymer Thin Film at the Interface with Different Solvent

N. TORIKAI¹, N. L. YAMADA², M. KAWAGUCHI¹ (¹Mie Univ., ²KEK, ntorikai@chem.mie-u.ac.jp)

Phase-separated structure of polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) diblock copolymer thin film at the interface in contact with different solvent: water, methanol, and toluene, was investigated by *in-situ* neutron reflectometry using a conventional solid/liquid cell. It was found that small amount of methanol or water penetrated into the block copolymer thin film and the thin film structure was slightly changed during a wet condition, though they inherently represent low solvency for the block copolymer. After removal of the solvent and drying the film, the phase-separated structure was almost retrieved as it was before the solvent contact, but the Bragg peaks originated from it slightly shifted to lower *q*-region due to solvent annealing effect.