

低掠角小角度 X 光散射原理及在分子薄膜結構之應用

Probing Polymer Nano-Structured Surfaces with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering

孫亞賢、劉峻佑、簡士偉

Ya-Sen Sun, Jiun-You Liou, Shih-Wei Chien

本文將對低掠角小角度 X 光散射的基本原理及其在分子薄膜奈米結構解析之應用做一簡單介紹，並講解如何解析低掠角小角度 X 光散射的特徵圖與薄膜奈米結構之關係。最後列舉幾個低掠角小角度 X 光散射應用在分子材料薄膜微結構上的實例研究，如：雙親性嵌段共聚微胞單層薄膜及除潤現象誘導非對稱型嵌段共聚物薄膜之多層級結構。

This article provides an introduction on the fundamentals of probing nano-structured surfaces of polymers with grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS). Next, we discuss how to interpret and analyze 2D GISAXS patterns and 1D profiles related to different nanostructures on surface and interface. Finally, few examples, which include destabilized thin films of an asymmetric block copolymer and monolayers of amphiphilic diblock copolymer micelles, are presented to demonstrate the application of GISAXS in the studies of polymer nano-structured surfaces.

一、前言

近年來，在奈米科技及表面科學研究領域帶動下，表面或是界面奈米結構的鑑定變得越來越重要，尤其在奈米尺寸下的結構，由於侷限效應，往往呈現新的物理及化學性質，其性質表現已無法以塊材 (bulk) 觀點來描述。而在實際應用上，元件的性能決定於材料薄膜中奈米體 (nano-objects) 的形狀、尺寸大小及分布等結構形態。過去對於薄膜奈米結構的鑑定常仰賴影像術的使用，如穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy,

TEM)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 或是原子力電子顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM)。然而這些方法雖可提供較高解析的影像圖，但仍存在一些缺點。例如：解析樣品範圍小或是包埋於材料的內部結構需以破壞性方式探測等缺點。

低掠角小角度 X 光散射技術 (grazing incidence small angle X-ray scattering, GISAXS) 對於表面或是薄膜內部的奈米微結構提供一個互補性結構資訊⁽¹⁻⁷⁾，尤其擷取結構資訊涵蓋了小角度 X 光散射 (small-angle X-ray scattering) 和 X 光反射 (diffuse

X-ray reflectivity) 的特點，除了可量取樣品大範圍面積的結構資訊外，樣品測量上能以非破壞性的方式探測並可提供奈米尺度 (nano-scales)、介觀尺度 (meso-scales) 乃至於微米尺度 (micro-scales) 的結構解析。除此之外，GISAXS 可量測在基材上表面結構形態資訊 (如奈米物體尺寸大小、分布、形狀及空間排列和有序)。再者，調控不同入射角，即可獲得材料內部不同深度之結構資訊，或是進一步結合控溫、控濕、酸鹼調節，及在超高真空環境下進行臨場 (*in-situ*) 低掠角小角度 X 光散射實驗⁽¹⁻⁷⁾。

本文主要介紹低掠角小角度 X 光散射在分子奈米薄膜結構解析與應用，首先介紹 GISAXS 原理，並以筆者過去所完成的研究當實例，向讀者說明如何建立模型，結合軟體的擬合，完成高分子薄膜結構的解析。

二、低掠角小角度 X 光散射原理

1. 散射幾何 (scattering geometry)⁽²⁻⁸⁾

圖 1 描述低掠角小角度散射幾何圖⁽⁹⁾。如圖 1 所示，具有波向量 (wavevector) \mathbf{k}_i (\mathbf{k}_i 向量絕對值大小等於 $2\pi/\lambda$ ， λ 為 X 光波長) 之直射 X 光源 (incident beam) 以非常小的入射角 (α_i) 導入樣品基材，其中樣品 (或基材) 法線方向為 z 軸方向，X 光平行於基材的行進方向為 x 軸方向，而垂直於 x 軸方向則稱之為 y 軸方向。低掠角入射光與在基材

上的奈米物體間的散射，則稱為散射光 (scattered beam)，具有波向量 \mathbf{k}_f (向量絕對值大小等於 $2\pi/\lambda$)。反射光與基材 (或是樣品) 表面的夾角稱之為反射角 α_f ，而反射光平行於基材方向與透射光 (transmitted beam) 的夾角稱之為 $2\theta_f$ 。 \mathbf{q} 是散射前後的 X 光之波向量變化，定義為 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ ，在低掠角散射幾何圖形中可分為平行於基材表面向量分量 $\mathbf{q}_{//}$ 及垂直於基材表面向量分量 \mathbf{q}_{\perp} 。其中， \mathbf{q}_{\perp} 向量分量值為入射角及反射角的函數，可表示為 $|\mathbf{q}_{\perp}| = q_z = 2\pi/\lambda [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)]$ ^(6, 8)。而在 GISAXS 二維圖譜中，散射波向量變化量座標分別在 x 、 y 及 z 軸方向分量，可表示為^(6, 8)

$$q_{x,y(//),z(\perp)} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix} \quad (1)$$

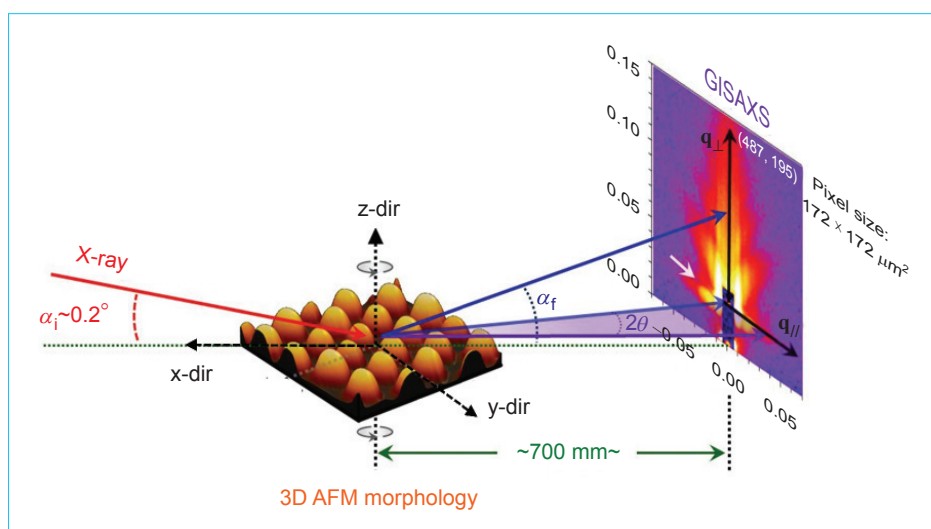
在樣品後方放置二維 X 光偵檢器，擷取入射光與奈米物體間的散射強度，其散射訊號強度分布與散射波向量變化量分量之關係圖如圖 1 所示⁽⁹⁾。

2. 散射原理

一般而言，在低掠角小角度 X 光散射的原理中，部分基礎原理與穿透式小角度原理相同⁽¹⁰⁻¹²⁾。對於奈米體在表面上電子雲密度擾動的散射強度可描述如下^(4, 6, 8)：

圖 1.

低掠角小角度 X 光實驗圖。式樣平行放置於樣品座台中，入射角為 α_i ，反射角為 α_f 。二維偵檢器放置於樣品後端截取散射訊號，在偵檢器前端放置柱形 X 光檔片，可將直射光或是反射光強度衰減至 X 光偵檢器可以承受的範圍。三維 AFM 影像圖為雙極性高分子單層微胞形態圖。



$$I(q) = \langle |F|^2 \rangle S(q_{//}) \quad (2)$$

其中， F 為形狀因子 (form factor) 而 $S(q_{//})$ 為結構因子 (structural factor)，或稱之為全干涉函數 (total interference function) 的傅立葉轉換。其中全干涉函數在真實空間 (real space) 中描述在表面上奈米體的空間排列位置及有序性 (spatial ordering)，將全干涉函數做傅立葉轉換即可描述倒空間 (reciprocal space) 的結構因子繞射訊號。形狀因子為奈米體結構本身引起的散射貢獻，若將形狀函數 (shape function) 作傅立葉轉換，即可描述倒空間的形狀因子散射訊號⁽⁴⁾。根據波恩近似法 (Born approximation, BA)，其表示式為：

$$F(q) = \int_V \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r \quad (3)$$

此形狀函數描述在真實空間中奈米體之形狀、大小及尺寸分布。

波恩近似法能完整描述穿透式小角度 X 光散射圖⁽⁶⁾，然而對於低掠角小角度的散射，在其反射 (reflection) 和折射 (refraction) 交互影響下，所造成彼此多重散射間的干涉 (multiple scattering) 較為複雜。根據目前的文獻指出，可以依據扭曲波恩近似法 (distorted-wave Born approximation, DWBA)⁽²⁻⁸⁾，對 GISAXS 數據做進一步分析。其中，整體的 (DWBA) 振幅可以表示為四個散射振幅之干涉總和。以單一顆形狀為截式半圓球 (truncated sphere) 奈米體 (nano-objects) 在基材的散射為例，如圖 2 所示，這四個散射振幅分別來自各不同的散射路徑，其中路徑一為奈米體結構對入射光的散射，路徑二為入射光先在基材界面上產生反射，反射光再與奈米體結構產生一次散射，路徑三為入射光先與

奈米體間產生一次散射後再與基材界面上產生一次反射，最後的路徑為入射光在基材界面的第一次反射後，接著經過一次反射光與奈米體間的散射再經過第二次基材界面的反射，如圖 2 所示⁽¹⁻⁸⁾。四個路徑散射總截面 (scattering cross section) 可以表示為⁽⁶⁾：

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} |n_p^2 - 1|^2 |R(q_{//}, k_{iz,0}, k_{fz,0})|^2 \quad (4)$$

其中， n_p 為奈米體之介電常數，1 為真空下的介電常數， $k_0 = 2\pi/\lambda$ 。式 (4) 中奈米體的 DWBA 形狀因子可讀為

$$\begin{aligned} R(q_{//}, k_{iz,0}, k_{fz,0}) = & F(q_{//}, k_{fz,0} - k_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^f F(q_{//}, -k_{fz,0} - k_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^i F(q_{//}, k_{fz,0} + k_{iz,0}) \\ & + r_{0,1}^i r_{0,1}^f F(q_{//}, -k_{fz,0} + k_{iz,0}) \end{aligned} \quad (5)$$

其中， $r_{0,1}^i$ 和 $r_{0,1}^f$ 分別代表入射光與散射光在基材界面的反射係數 (reflectivity coefficients)。對於真實空間描述截式半圓球的形狀函數可表示為^(6,8)

$$\begin{aligned} F_{sp} = & (q, R, H) \\ = & e^{iq_z(H-R)} \int_{R-H}^H 2\pi R_z^2 \frac{J_1(q_{//}R_z)}{q_{//}R_z} e^{iq_z z} dz \end{aligned} \quad (6a)$$

其中 $q_{//} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ ， $R_z = \sqrt{R^2 - Z^2}$ ， J_1 為一階的 Bessel 函數方程式。當 $0 < H/R < 2$ 時，截式半圓球體積可表示為

$$V_{sp} = \pi R^3 \left[\frac{2}{3} + \frac{H-R}{R} - \frac{1}{3} \left(\frac{H-R}{R} \right)^3 \right] \quad (6b)$$

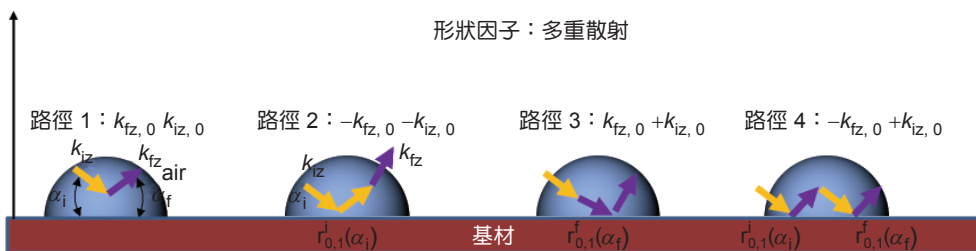


圖 2. 截式半圓球的奈米體結構在基材上與 X 光產生四個不同散射路徑。

半截式圓球表面積可表示為

$$S_{sp} = \begin{cases} \pi R^2 & \text{if } H > R \\ \pi(2RH - H^2) & \text{if } H < R \end{cases} \quad (6c)$$

半截式圓球半徑可表示為

$$R_{sp} = \begin{cases} R & \text{if } H > R \\ \sqrt{2RH - H^2} & \text{if } H < R \end{cases} \quad (6d)$$

若考慮奈米體在基材上覆蓋密度大，奈米物體之散射彼此產生破壞性或是建設性干涉的情況下 (即是群體間的干涉)，便須考慮奈米體在基材上的排列位置之結構因子的貢獻。若是無序的奈米物體的群體間干涉，其結構因子可表示為⁽⁶⁾

$$S(q_{||}) = 1 + N\delta(q_{||}) + n_s \int_A [g(r_{||}) - 1] e^{iq_{||} \cdot r_{||}} dr_{||} \quad (7)$$

其中， n_s 為奈米物體群體數密度， $g(r_{||})$ 為奈米物體間的配對相關函數 (pair correlation function)，而 $N\delta(q_{||})$ 稱為空泛散射 (null scattering)，其強度正比於位於契合相域 (coherent domain) 中的奈米體數目，其散射強度出現在 $q_{||} \sim 0 \text{ \AA}^{-1}$ 的位置。由於此空泛散射特徵出現的位置與直射光和反射光位置重疊，在實際 GISAXS 實驗中，此散射訊號常被以 X 光源衰減片 (beam stopper) 所阻擋，而無法由放置於樣品後端之二維偵檢器所讀取。另外，對於奈米物體間的配對相關函數 (pair correlation function) 描述說明，讀者可參考文獻 10 及 11。

若是奈米物體群體在基材上具有晶體 (perfect lattice) 有序排列，則描述布拉格繞射柱 (Bragg rods) 位置之結構因子可表示為^(6,8)

$$S(q_{||}) = \sum_n \sum_m \zeta(q_{||} - na^* - mb^*) \quad (8a)$$

其中，若奈米體為完美單晶排列，則 ζ 為 Dirac 峰。 a^* 及 b^* 分別為定義倒空間有序晶體之基向量

$$a^* = 2\pi \frac{b \wedge n}{a \cdot [b \wedge n]} \quad b^* = 2\pi \frac{a \wedge n}{b \cdot [a \wedge n]} \quad (8b)$$

其中， a 及 b 分別為真實空間中晶體排列定序之基向量， n 為表面之法向量。

若是奈米物體群體在基材上具有多晶 (paracrystalline domains) 有序排列，則干涉函數為^(6,8)

$$S(q_{||}) = \frac{1 - \phi(q_{||})^2}{1 + \phi(q_{||})^2 - 2\phi(q_{||})\cos(q_{||}D)} \quad (9)$$

$$\phi(q) = \exp[\pi q_{||}^2 \sigma_D]$$

其中， D 為奈米體平均間距， σ_D 為間距分布。

一般而言，利用 GISAXS 散射圖來解析材料的結構，由於相位 (phase problem) 問題，無法直接透過倒空間 (reciprocal space) 散射訊號求取真實空間 (real space) 電子雲分布^(11,12)。通常需先假設一個模型，利用這個模型建立奈米物體在基材空間上的電子雲擾動分布，再透過擬合軟體 (如 IsGISAXS 軟體⁽⁸⁾)，將其電子雲密度擾動分布模型作傅立葉轉化，擬合出倒空間散射強度對 q 空間的分布，再與實驗數據作比較以指認出材料的結構特徵。在此，必須提醒讀者，真實空間模型的建立與假設一直是分析 GISAXS 數據最重要的一環，畢竟軟體只是將所建立的模型做傅立葉轉化成倒空間的散射特徵。換言之，在進行數據擬合之前，必須先對自己的研究系統結構有一初步概念與輪廓，建立起的結構模型再透過軟體擬合所得的結果與參數，才會具有物理意義。

三、實際應用

1. 雙親性嵌段共聚微胞單層薄膜⁽⁹⁾

以聚苯乙烯聚 2-乙炔啶 (polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)) 微胞單層薄膜為例。P(S-b-2VP) 嵌段共聚物中 PS 鏈段為疏水鏈段而 P2VP 鏈段為親水鏈段，因此 P(S-b-2VP) 為具有雙極性 (amphiphilic) 特性的高分子，溶於選擇性溶劑 (selective solvent) 中，當高分子濃度高於臨界微胞濃度 (critical micelle concentration) 時，而容易形成核-殼 (core-shell) 的微胞 (micelles) 奈米結構，其中不喜好溶劑的鏈段形成核結構，而喜好溶劑的鏈段則形成日暈狀 (corona) 的薄殼結構。圖 3 為 P(S-

b-2VP) 重量百分比為 0.1 wt% 及 0.5 wt% 的濃度溶於鄰二甲苯 (o-xylene) 溶劑的環境下所形成微胞結構的穿透式小角度 X 光一維散射圖⁽⁹⁾。內插圖為 0.5 wt% 的濃度溶於鄰二甲苯 (o-xylene) 溶劑的環境下所形成微胞結構的穿透式小角度 X 光二維 SAXS 圖，其二維 GISAXS 顯示為典型等向性散射特徵，顯示微胞結構在溶液中無異向性。對二維 SAXS 圖作強度積分並對 q 作一維 SAXS 圖，其結果如圖 3 所示。圖 3 所呈現的散射特徵為形狀因子的散射訊號，並未有結構因子的繞射訊號，由小角度 X 光散射實驗結果可推測 P(S-b-2VP) 濃度低、微胞數目密度 (number density) 低，在溶液當中為無序。並由高分子鏈段與溶劑間的溶解參數作比較，PS 鏈段較喜好鄰二甲苯溶劑，而 P2VP 鏈段不喜好鄰二甲苯溶劑，由此比較可推測 P(S-b-2VP) 微胞為 P2VP 核-PS 殼結構。再者，由兩者濃度下的微胞一維 SAXS 圖相似度高，可論證在此濃度間的濃度變化，並未造成 P(S-b-2VP) 微胞形狀或

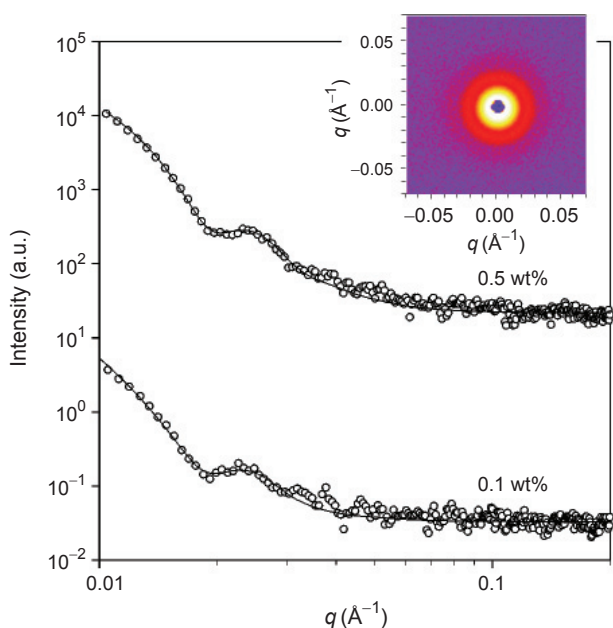


圖 3. P(S-b-2VP) 重量百分比為 0.1 wt% 及 0.5 wt% 的濃度溶於鄰二甲苯溶劑的環境下所形成微胞結構之一維 SAXS 散射圖。內插圖為 0.5 wt% 的濃度所形成微胞結構之二維 SAXS 圖 (使用波長為 1.54 Å)。符號為實驗數據，實線為以 Igor 軟體擬合結果。

是尺寸太大的改變。進一步利用 Igor 軟體擬合方法做論證⁽¹³⁾。在微胞溶液系統中，小角度 X 光散射強度可分解為⁽⁹⁻¹³⁾：

$$I(q) = \Phi P(q)S(q) \quad (9)$$

其中， Φ 為系統中的微胞數目密度 ($\Phi = n_o/V_o$, n_o 為散射體數目， V_o 為樣品體積)， q 為散射向量 ($q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$, λ 波長及 θ 散射角)， $P(q)$ 為形狀因子及 $S(q)$ 為結構因子。

方程式 (9) 中，微胞粒子在溶液中為核殼正圓球 (core-shell full-sphere) 形狀，其形狀因子可表示為^(9, 13)

$$P(q) = \frac{\text{scale}}{V_t} \left[\frac{3V_c(\rho_c - \rho_s)j_1(qr_c)}{qr_c} + \frac{3V_t(\rho_s - \rho_{\text{solvent}})j_1(qr_t)}{qr_t} \right] + bkg \quad (10)$$

式中， ρ_c 、 ρ_s 及 ρ_{solvent} 分別為 P2VP 核及 PS 殼電子雲密度及溶劑電子雲密度， r_c 為 P2VP 核的半徑及 r_t 為 PS 殼的厚度。另外，考慮微胞尺寸並非均一分布 (monodisperse) 而為 Schultz 分布。

由於散射圖皆為形狀因子所貢獻，因此結構因子則可合理假設為 $S(q) \sim 1$ 。其擬合結果可分別求得 P2VP 核的半徑為 22.0–22.3 nm，PS 殼的厚度為 22.8–23 nm，尺寸分布為 0.14–0.15。

以旋轉塗佈方式旋鍍於 SiO_x/Si 基板上，利用低掠角小角度 X 光散射取得表面形態的結構資訊。圖 4 為在 0.1 wt% 的濃度下旋鍍成膜之 P(S-b-2VP) 單層微胞之 GISAXS 二維散射圖⁽⁹⁾。圖中顯示散射特徵較為二維 SAXS 複雜，一般讀者並不易判讀，必須透過模型建立及搭配軟體擬合，比較擬合與實驗數據，才能求得微胞在基材的尺寸、形狀及尺寸分布。首先，在圖 4(a) 中我們並未看到代表結構有序性之布拉格繞射柱特徵，顯示在此濃度下旋鍍成膜於矽基材，微胞仍為無序，因此散射訊號主要由形狀因子所貢獻。另外，二維 GISAXS 圖並未顯示典型正圓球微胞等向性環狀形狀因子散射特徵，這意涵著微胞旋鍍在基材上，形狀並非與在溶液中微胞正圓球 (full-sphere) 形狀相同，推測

微胞在基材上並非為正圓球形。讀者可以想像，當微胞形狀在溶液中為核殼正圓球，其中微胞的殼由 PS 鏈段所組成，在乾燥狀態下，PS 鏈段之玻璃轉換溫度 (glass transition temperature, T_g) 約 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，在室溫其鏈段為玻璃態 (glassy state)，但在溶劑環境中，因喜好溶劑的 PS 鏈段受到溶劑澎潤，PS 殼呈現軟性。而 P2VP 核未受溶劑澎潤而維持玻璃態 ($T_g \sim 135\text{ }^\circ\text{C}$)，因此 P2VP 鏈段為硬核。當旋鍍成膜，靠近基材界面的軟性 PS 鏈段受到基材的影響而形變截平，使得微胞在基材上呈現截形的半圓球 (truncated sphere)。相反的，在靠近自由表面上的 PS 鏈段不受基材的影響，仍保有半圓殼的結構。因此以具有核殼結構之截式半圓球為模型所擬合的 GISAXS 二維散射圖與實驗數據結果較為吻合，如圖 4(b) 所示。若不考慮核殼結構，而僅以截式半圓球為模型，則擬合結果與實驗結果在 $q_{\parallel} \sim 0\text{ }\text{\AA}^{-1}$ 的位置上散射特徵較不吻合，如圖 4(c) 所示。比較結果顯示微胞以核殼結構之截式半圓球形態沉積於基材上，可得到最佳擬合結果，進一步可得到 P2VP 核的側邊半徑 (lateral radius, R) 及半徑分布 (σ_R) 與高度 (H)，PS 殼的厚度 (dR 及 dH)。

圖 5(a) 為以 $0.5\text{ wt}\%$ 的濃度下旋鍍成膜在系基材上之 P(S-*b*-2VP) 單層微胞，實驗所測得的 GISAXS 二維散射圖⁽⁹⁾，其實驗數據顯示除了形狀因子散射訊號外，也可以清楚看到呈現位置比為 $1:3^{1/2}:4^{1/2}$ 的柱狀結構因子繞射訊號 (即布

拉格繞射柱特徵)，此位置比顯示六角有序堆疊 (hexagonally-packed)，表示著微胞在此濃度下旋鍍成膜在基材上具有六角有序陣列。進一步使用 IsGISAXS 模擬軟體擬合低掠角小角度 X 光散射訊號。除了以剛剛所介紹的核殼截式半圓球為模型建立散射形狀因子外，並以六角多晶干涉方程式 (hexagonal paracrystal) 擬合 GISAXS 的結構因子繞射訊號，可得微胞在基材上的有序性 (σ_D/D) 及微胞間距 (D)。圖 5(b) 為根據此模型 (圖 5(c)) 所擬合的二維 GISAXS 圖⁽⁹⁾。透過擬合二維 GISAXS 圖，可得微胞在基材上的有序性 (σ_D/D) 及微胞間距 (D) 分別為 0.2124 及 56.5 nm ，P2VP 側邊半徑及半徑分布分別為 27.2 nm 及 0.17 ，PS 薄殼厚度為 0.8 nm 及 0.3 nm ⁽⁹⁾。

2. 除潤現象誘導非對稱型嵌段共聚物薄膜之多層級結構⁽¹⁴⁻¹⁵⁾

由於製備嵌段共聚物薄膜厚度約為數十奈米，此時分子鏈受限於一維侷限空間的影響，造成微相分離相型態在薄膜中具有膜厚相稱性 (commensurability)⁽¹⁶⁾。而此效應與基材高分子薄膜間或是大氣環境高分子薄膜自由表面 (free surface) 間存在不同界面能有關係。例如若是嵌段共聚物中某一鏈段對基材表面有較高親和力 (或是大氣與薄膜材料自由表面) 而在基材表面 (或是薄膜自由表面) 潤濕 (wetting)，則膜厚相稱性效應決定薄膜穩

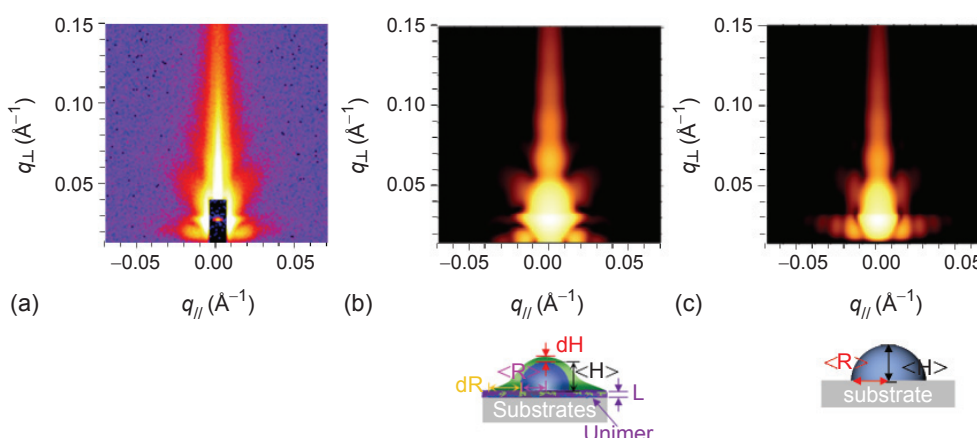


圖 4. (a) $0.1\text{ wt}\%$ 的濃度下旋鍍成膜之 P(S-*b*-2VP) 單層微胞之 GISAXS 二維散射圖 (使用波長為 $1.54\text{ }\text{\AA}$ ，入射角為 0.2°)。 (b) 以具有核殼結構之截式半圓球為模型所擬合的 GISAXS 二維散射圖。 (c) 以截式半圓球為模型所擬合的 GISAXS 二維散射圖。下方圖為擬合所建立的模型示意圖。

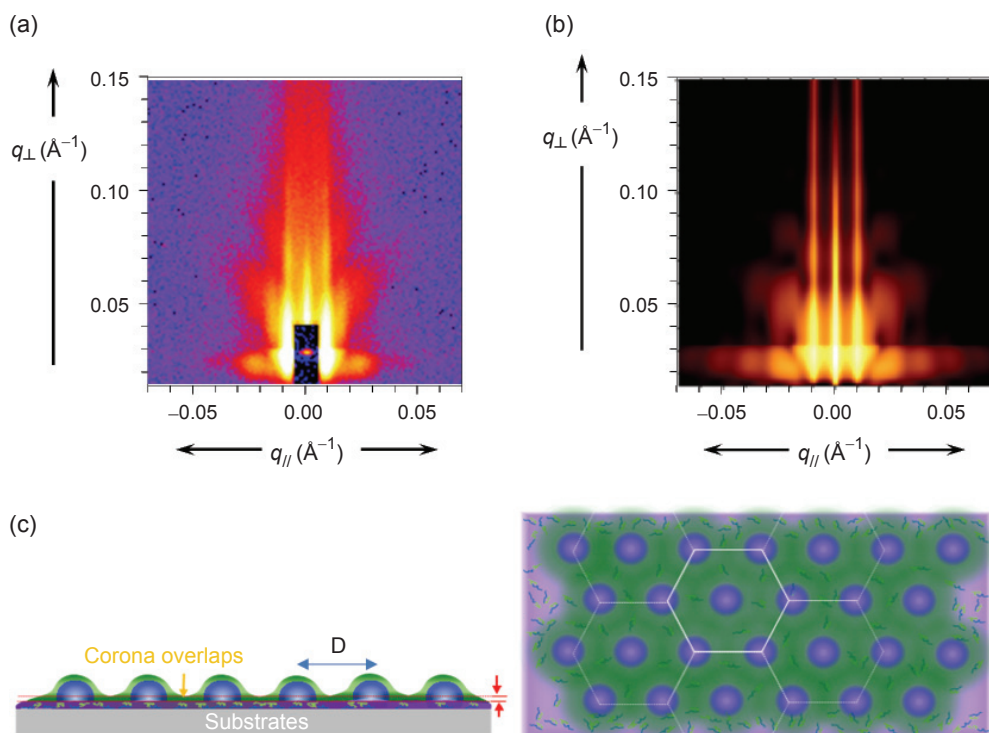


圖 5.
 (a) 0.5 wt% 的濃度下旋鍍成膜之 P(S-b-2VP) 單層微胞之 GISAXS 二維散射圖 (使用波長為 1.54 Å, 入射角為 0.2°)。 (b) 以核殼結構之截式半圓球為形狀因子, 以六角多晶干涉函數為結構因子所擬合的 GISAXS 二維散射圖。 (c) 為六角有序陣列核殼半截式圓球結構模型示意圖。

定性 (film stability)。以對稱型雙嵌段共聚物高分子 (symmetric block copolymers) 為例, 當自由表面和基材表面同為相同一高分子鏈段所潤濕, 則稱為對稱型潤濕 (symmetric wetting), 此時薄膜穩定厚度 (h) 為奈米結構之有序性間距 (d-spacing, D) 之整數倍 ($h = nD$); 若自由表面或是基材表面分別為不同高分子鏈段所潤濕, 則稱為非對稱型潤濕 (asymmetric wetting), 此時薄膜穩定厚度 (h) 為奈米結構之有序性間距之整數加 1/2 倍 ($h = (n+1/2)D$)⁽¹⁶⁾。因此當所旋轉塗佈厚度不滿足穩定厚度之條件時, 在進行熱回火 (thermal annealing) 或是溶劑退火 (solvent annealing) 時, 為達到膜厚相稱性, 在膜的表層則形成波動 (undulations), 而造成薄膜局部膜厚產生增厚或是變薄非潤濕現象 (dewetting), 最後在基材上形成孔洞 (holes) 或是微滴狀 (drops) 微米尺度結構。除了膜厚相稱性效應在熱回火或溶劑退火中造成膜厚不穩定所形成非潤濕微米結構外, 在介觀尺度上微觀相分離奈米結構中, 也產生不同於塊材狀態結構的相行為。

以非對稱型團鏈高分子聚苯乙烯聚甲基丙烯酸甲酯 (polystyrene-block-poly(methyl methacrylate), P(S-b-MMA)) 薄膜分別旋鍍在 SiO_x/Si 以及

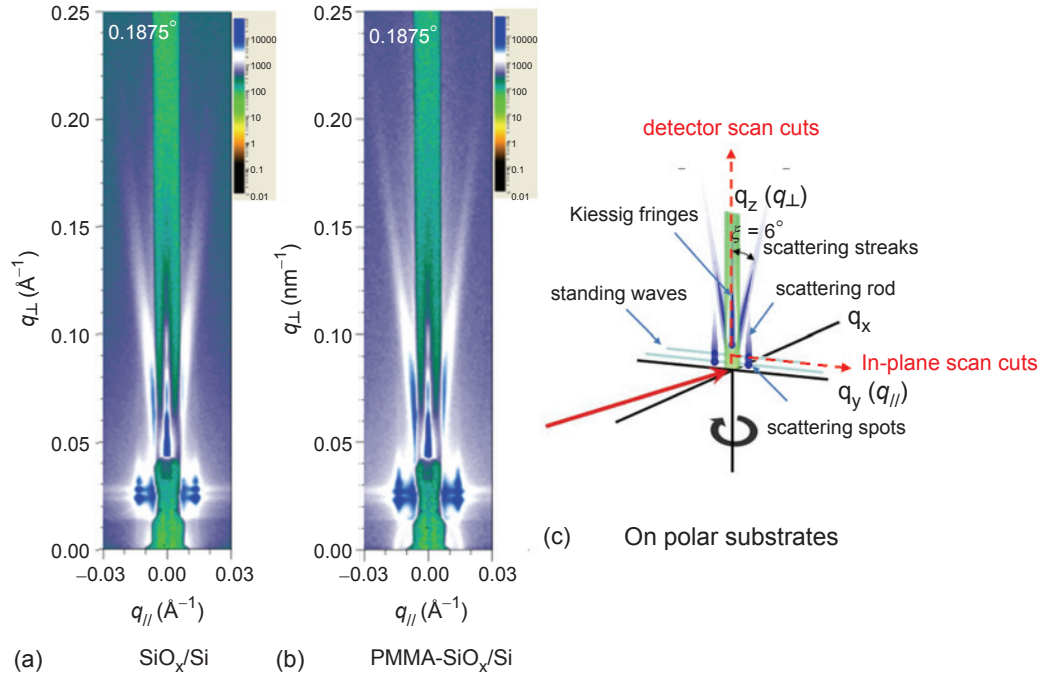
PMMA- SiO_x/Si 基材上, 除潤現象對微米尺度結構、原子尺度的粗糙度以及分子尺度的奈米結構排整的影響為例, 如圖 6 所示^(14, 15)。在極性基材 (SiO_x/Si 及 PMMA- SiO_x/Si) 上由於初始旋鍍膜厚不符合相稱厚度, 在回火程序中膜厚會產生擾動而形成非潤溼微米孔洞結構, 用以滿足膜厚相稱性^(14, 15)。以入射角 $\alpha_i = 0.1875^\circ$ (此入射角介於高分子薄膜與矽基材的臨界角, 即 $\alpha_c^{\text{P(S-b-MMA)}} < \alpha_i < \alpha_c^{\text{SiO}_x/\text{Si}}$) 進行 GISAXS 鑑定薄膜結構。

首先, 這些 GISAXS 二維散射圖並未顯示出等向環狀散射圖 (isotropic ring-like pattern), 而是呈現點狀 (spot-like) 或是柱狀形 (rod-like) 的散射特徵, 此特徵為布拉格繞射 (Bragg diffraction) 與介觀分離所形成的奈米結構有序性相關, 且此特徵出現也意涵著其薄膜結構為非等向性。由於此嵌段雙團鏈高分子組成體積分率為非對稱, 所形成的奈米結構為奈米 PMMA 圓柱包埋於 PS 鏈段基質中, 其圓柱長軸方向平行於基材。

另外, 在極性基材的 P(S-b-MMA) 薄膜, 其在 GISAXS 二維散射圖譜中, 沿著子午線方向顯示著周期散射紋理 (Kiessig fringes), 此散射紋理為受極性基材影響而錨定在基材界面的 P(S-b-MMA) 單層

圖 6.

以入射角為 0.1875° (使用 X 波長為 1.55 \AA) 所量測之二維 GISAXS 圖譜。P(S-b-MMA) 薄膜初始厚度為 38.3 nm ，分別旋鍍於 (a) SiO_x/Si 及 (b) $\text{PMMA-SiO}_x/\text{Si}$ 。(c) 描述倒空間二維 GISAXS 示意圖，分別指出一些散射特徵，如柱狀散射及震盪紋理。



薄膜結構資訊。再者，與垂直方向夾角約 6° 的位置有源自浮凸結構的散射條紋，如圖 6 所示。這些浮凸結構是由於不受基材錨定的 P(S-b-MMA) 與下方潤溼層彼此間因自我除潤效應而產生，進而形成孔洞，孔洞外緣 (或是孔洞間的浮凸結構) 與基材接觸角約 $4-6.5^\circ$ 且擁有似結晶的琢面。其原因在於除潤過程中，當包埋在膜內的有序奈米結構形成後，會增加浮凸微米結構的形變能量，使得在除潤誘導微米結構保有似結晶琢面 (facet-like wedge) 的特徵。圖 6(c) 為描述倒空間二維 GISAXS 示意圖，分別指出一些散射特徵，如柱狀布拉格繞射及震盪紋理⁽¹⁴⁻¹⁵⁾。

另一方面，在二維 GISAXS 散射圖中，沿著子午線方向 ($q_{||} = 0 \text{ \AA}^{-1}$) 對 Kiessig 散射紋理作一維散射強度掃描分析 (detector scan cuts)。如圖 7(a) 所示，此散射紋理具有周期性，其周期頻率 (Δq_{\perp}) 與厚度 (d) 有關 (即布拉格定律 $d = 2 \times \pi / \Delta q_{\perp}$)，因此透過關係式計算，錨定於基材之 P(S-b-MMA) 單層膜厚度約 $20-21 \text{ nm}$ ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾。另外，沿著赤道方向對布拉格繞射特徵作一維強度分析圖 (in-plane scan cuts)，如圖 7 所示，其繞射峰出現分別在 $q_{||} = 0.0143(q^*)$ 、 0.0280 及 0.0414 \AA^{-1} 的散射向量位置上，其呈現位置比值為 1:2:3 的繞射峰為水平排

向的單層 PMMA 圓柱奈米有序結構資訊。依照布拉格定律 ($d = 2\pi/q^*$)，可算出兩圓柱間的有序間距 (inter-cylinder distance) 為 43.9 nm ^(14, 15)。

上個實例已介紹如何建立模型擬合奈米尺度的核殼結構截式半圓球微胞之二維 GISAXS 圖，因此在此實例中，僅介紹如何擬合微米尺度的無序孔洞間浮凸梯形非潤溼結構的散射特徵。由 AFM 影像圖指出⁽¹⁴⁻¹⁵⁾，極性基材上，最上層為非穩定 P(S-b-MMA) 薄膜，膜的不穩定，使上層厚度為 38 nm 且不受基材錨定的 P(S-b-MMA) 薄膜產生孔洞狀形貌的非潤溼結構。

另外，由於 AFM 影像圖高低差圖顯示^(14, 15)，不規則的孔洞形貌與圓錐體相似，故以圓錐模型來模擬孔洞結構，如圖 8(a) 所示，進行 GISAXS 模擬。圓錐模型形狀因子所用之形狀函數可參考文獻 6 及 8。假設孔洞間浮凸結構，彼此出現的位置並無相關 (correlations)，且任意座落分布在基材上，再者孔洞在 X-Y 平面為等向性，孔洞形貌結構的法線垂直於基材表面^(14, 15)。此外，不考慮膜內因奈米圓柱結構所貢獻的散射特徵，主要以擬合微米尺度下浮凸結構形狀因子所貢獻 GISAXS 散射特徵。以扭曲波玻恩近似法為 GISAXS 模擬的理論基礎，假設這些孔洞高度 (H) 為 38 nm (高度分

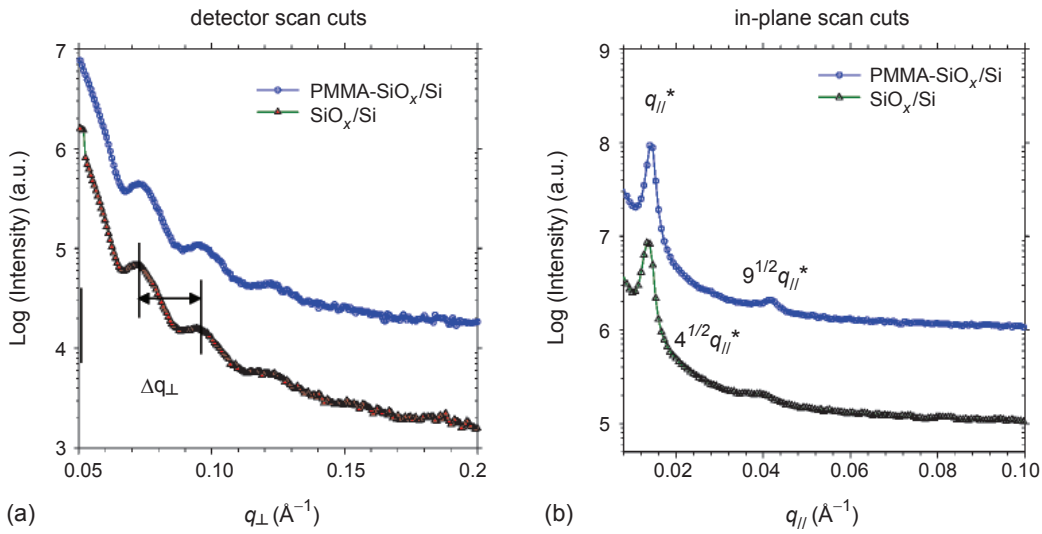


圖 7.
(a) 沿著子午線方向作一維 GISAXS 散射強度掃描圖 ($q_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$)，(b) 沿著水平方向作一維 GISAXS 散射強度掃描圖。

布為 σ_H 為 0.2)，半徑 (R) 為 1000 nm (半徑分布 σ_R 為 0.01)。而在非穩定 P(S-*b*-MMA) 薄膜和極性基材之間，有一層厚度約 21 nm 潤溼 P(S-*b*-MMA) 高分子層。模擬入射角 α_i 為 0.1875° 之二維 GISAXS 散射強度圖 (如圖 8(b) 所示)，與實驗 (圖 6(a) 及 (b)) 結果相比，成功擬合出在二維散射圖中與垂直方向夾角約 6° 位置的散射條紋，證實此散射特徵源自於孔洞外緣 (或是孔洞間的浮凸結構) 與基材接觸角約 $4-6.5^\circ$ 且擁有似結晶的琢面。

四、結論

由於 GISAXS 量測需要高亮度及高平行度的 X 光源，過去只能仰賴同步光源 (synchrotron radiation source) 才能進行 GISAXS 量測實驗。現今，GISAXS 不管在儀器以及理論已見趨成熟，尤其實驗室式級 (in-house) 的 GISAXS 儀器，在光學聚焦鏡、三孔準直器、可調控入射角樣品座乃至於二維偵檢器設計的改良，其強度以及平行度皆已達到可量取基材上的奈米薄膜結構等級的程度，實驗

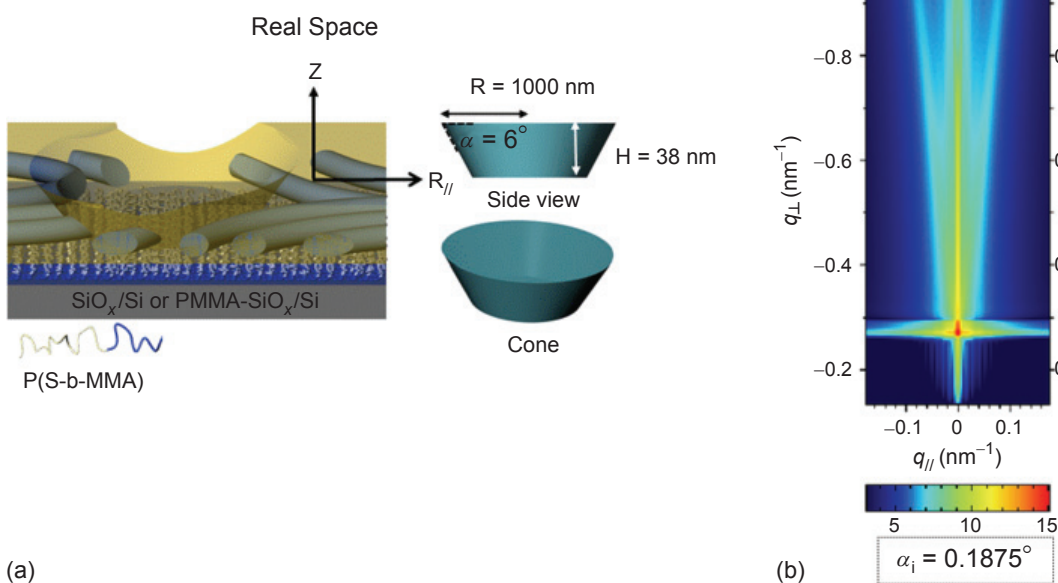


圖 8.
(a) 模型示意圖，(b) 依據與基底夾角為 6° 之錐體模型，高度 38 nm，半徑 1000 nm 的條件下所模擬之二維 GISAXS 圖譜。圓錐之基底半徑為高斯分布 (分布寬度 $\sigma_R = 0.01$)；厚度亦為高斯分布 (分布寬度 $\sigma_H = 0.2$)。

數據量取非常簡單。加上 IsGISAXS 分析軟體的發展⁽⁸⁾，讀者可以透過軟體的擬合，定性或是定量擬合實驗 GISAXS 散射特徵，可進一步求得結構資訊，如大小、形狀、分布及間距和有序程度。

參考文獻

1. P. Müller-Buschbaum, *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 3 (2003).
2. P. Müller-Muschbaum, In *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization and Applications*; M. Stamm ed., Springer Berlin, 17-46 (2008).
3. P. Müller-Muschbaum, In *Applications of Synchrotron Light to Noncrystalline Diffraction in Materials and Life Sciences*, T. A. Ezquerra, M. Garcia-Gutierrez, A. Nogales and M. Gomez, ed., Springer Berlin, **776**, 61 (2009).
4. A. Fromsdorf, R. Čapek, and S. V. Roth, *J. Chem. Phys. B.*, **110**, 15166 (2006).
5. B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K. W. Kim, T. Chang, and M. Ree, *Macromolecules*, **38**, 4311 (2005).
6. G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy, *Surf. Sci. Rep.*, **64**, 255 (2009).
7. 孫亞賢, 簡士偉, 徐士平, 蔣孝澈, *化工技術*, **216**, 52 (2011).
8. R. Lazzari, *J. Appl. Cryst.*, **35**, 406 (2002).
9. J. -Y. Liou and Y.-S. Sun, *Macromolecules*, **45**, 1963 (2012).
10. 鄭有舜, *物理雙月刊*, **26** (2), 414 (2004).
11. 陳信龍, 鄭有舜, *科儀新知*, **29** (2), 18 (2007).
12. R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron scattering in polymer science*; Oxford University Press: New York, Chap. 5, pp. 155 (2002).
13. S. R. Kline, *J. Appl. Cryst.* **39**, 895 (2006).
14. 簡士偉, 除潤現象誘導非對稱型團鏈共聚物薄膜之層級結構, 國立中央大學碩士論文 (2010).
15. Y. -S. Sun, S. -W. Chien, and J. -Y. Liou, *Macromolecules*, **43**, 7250 (2010).
16. I. W. Hamley, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 116 (2009)



孫亞賢先生為國立成功大學化學工程博士，現任國立中央大學化學工程與材料工程學系副教授。

Ya-Sen Sun received his Ph.D. in chemical engineering from the National Cheng Kung University in Taiwan. He is currently an associate professor in the Department of Chemical and Materials Engineering at National Central University.



劉峻佑先生現為國立中央大學化學工程與材料工程學系博士生。

Jiun-You Liou is currently a Ph.D. student in the Department of Chemical and Materials Engineering at National Central University.



簡士偉先生為國立中央大學化學工程與材料工程碩士。

Shih-Wei Chien received his M.S. in chemical and materials engineering from the National Central University.