



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
**フォトンファクトリーにおける産業利用促進
 利用報告書**

課題番号： 2013I010

研究責任者： 堀内雄史、日産化学工業株式会社

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-6A, BL15A2

利用期間： 2014年2月～2014年12月

自己集積材料の GI-SAXS による構造確認および深さ方向分析
**Structural Verification and Depth Profiling of Directed Self Assembly Materials by
 GI-SAXS**

堀内雄史¹、高木秀彰²、染谷安信¹、若山浩之¹、中島淳一¹、大野正司¹

Yuji Horiuchi, Hideaki Takagi, Yasunobu Someya, Hiroyuki Wakayama, Junichi Nakajima, Masashi Oono

1.日産化学工業株式会社, 2.高エネルギー加速器研究機構

1.Nissan Chemical Industries, 2.High Energy Accelerator Research Organization

シリコン基板上に誘導自己組織化されたポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマー (PS-*b*-PMMA) の構造状態を評価するため GI-SAXS 測定を実施した。GI-SAXS の測定結果から PS-*b*-PMMA はシリコン基板上で垂直配向のラメラ構造を形成しており、その周期長は 28.8nm であることが分かった。また、膜内部の構造状態を評価するため、軟 X 線 GI-SAXS を用いた深さ方向分析を実施した。膜厚 100 nm の PS-*b*-PMMA において、X 線の入射角の増加に伴い、構造状態がドラスティックに変化している様子を観察することが出来た。軟 X 線 GI-SAXS 測定は薄膜内部の構造の乱れを評価できる可能性を強く示唆した。

The perpendicular orientation of lamellar microdomains in poly(styrene-methyl methacrylate) block copolymer (PS-*b*-PMMA) thin films was investigated using grazing-incidence small angle X-ray scattering (GI-SAXS). It was found that the lamellar structures were oriented perpendicularly with respect to thin film surface and the lamellar period was 28.8nm. GI-SAXS measurements in soft X-ray region were also carried out to investigate depth profiles with respect to the PS-*b*-PMMA thin film normal. As increasing of an incident angle, it could be observed that the orientation of lamellar micro-structure was drastically changed in the case of 100 nm film thickness. These results indicated that GI-SAXS method in soft X-ray region were useful for the evaluation of an inner structure of a block copolymer film.

キーワード： GI-SAXS, DSA 材料, 構造解析

1. はじめに：

誘導自己組織化(Directed Self Assembly; DSA)材料による微細パターンニング技術は次世代リソグラフィの候補として注目されている。DSA材料は、材料のもつ分子間相互作用の制御により規則構造を自発的に発現させるものである。ブロックコポリマーを用いた DSA は異種ポリマー間の分子間相互作用によりミクロ相分離を引き起こし、球状構造、シリンダー構造、ラメラ構造などの高次構造を形成する。半導体用途では、コンタクトホールやラインアンドスペースパターン(L/S)の形成が重要になり、これら構造が正しく形成されているか確認することが開発用途に必要となる。

DSA 材料の高次構造の確認は電子顕微鏡によ

る観察が主体であり、局所的な表面形状の情報取得が行われている。しかし、どのような分子構造が空間的にどの程度維持されているのか、を観察手法だけで評価するには限界がある。また、観察では定量的な評価や平均情報の取得が難しく、今後の材料開発におけるロット間の違いなどを評価する手法としては適さない面も多い。

X 線の制御技術が向上し、放射光施設では GI-SAXS が利用されている。GI-SAXS は膜面に対して非常に浅い角度で X 線を入射することで、薄膜試料の膜面に対して空間的な分子の構造情報を取得することができる。また、軟 X 線を用いることで、X 線が薄膜試料内に進入する深さを制御することが比較的容易となるため、軟 X

線を用いた GI-SAXS 測定は薄膜試料の深さ方向に関する構造情報が得られると考えられる。

本研究では GI-SAXS を用いることで、DSA 材料の構造評価や深さ方向分析の議論が可能となると考えた。最初に DSA 材料の膜厚やアニール時間の変化させた薄膜試料を硬 X 線 GI-SAXS で評価し、内部構造にどのような影響があるのかを議論した。次に、軟 X 線 GI-SAXS を用いた薄膜試料の深さ方向の構造状態について議論した。

2. 実験：

今回用いたブロックコポリマーはポリスチレン (PS) とポリメチルメタクリレート (PMMA) の共重合体で分子量はそれぞれ21kDaのもの (PS(21k)-*b*-PMMA(21k)) を使用した。約0.5mm 厚のSi基板は、PS-r-PMMAを塗布し中性化処理を行った。ブロックコポリマーは酢酸ブチルに溶解した後、スピんキャストにより中性化した基板に塗布した。塗布後の基板をアニール温度 240°C で焼成し、膜厚を光干渉計にて測定した。

GI-SAXS測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設にて実施した。硬X線測定はBL6A (波長1.5Å) にて2cm角にカットしたシリコン基板を大気下で測定を行った。軟X線測定はBL15A2 (波長5.166Å) にて1cm角にカットしたシリコン基板を真空下で測定した。いずれの測定も温度は室温にて実施した。散乱ベクトルの大きさは $q=4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ と定義した。ここで λ は波長、 θ は散乱角を意味する。

3. 結果および考察：

1) PS(21k)-*b*-PMMA(21k)の構造確認

ブロックコポリマーが形成する形態構造は偏斥力 χN (χ はFlory-Hugginsの相互作用パラメーター、 N は全重合度)と一方の成分の体積分率に依存することが知られている[1]。本研究で用いた PS(21k)-*b*-PMMA(21k)のブロックコポリマーは、バルク状態でラメラ構造を形成することが

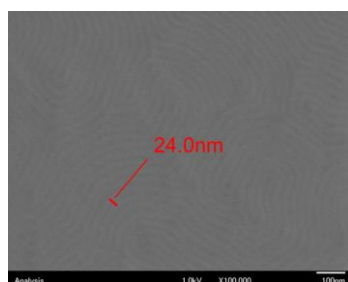


Fig.1 シリコン基板上に作成した PS(21k)-*b*-PMMA(21k)の DSA の SEM 観察画像。赤字のバーは一部分の周期サイズを読み取ったものを示している。

判明している。SEM 観察によりシリコン基板表面の構造状態を確認した結果を Fig.1 に示した。図中に周期の一部を読み取った結果を記入したが、画像の不鮮明さなどもあり平均周期長を求めるのは容易ではなかった。GI-SAXS にて本試料を測定した結果を Fig.2 に示した。Fig.2(a)は入射角 0.15° のときの GI-SAXS 像であり、図中の囲いは長周期に由来する散乱ピークであり、ラメラ構造が膜面に対して垂直配向していることを示している。周期構造の詳細な解析をするため、Yoneda ピーク (Fig.2(a)矢印) 付近の積分を In plane 方向に取った SAXS プロファイルの結果を Fig.2(b)に示した。Fig.2(b)の q^* は一次周期構造を示しており、その周期は 28.8nm であることが分かった。バルク状態での周期は 26.6nm であり、薄膜の周期とほぼ一致した。

入射角が 0.15° 以上で一次ピーク位置 (q^*) に対して 3 倍の位置にピーク ($3q^*$) が観察された。一般的にラメラ構造だと散乱ピークは一次ピーク位置の整数倍に観察されるが、本サンプルでは q^* に対する 2 倍の位置にピークが観測されなかった。この理由としては PS と PMMA の体

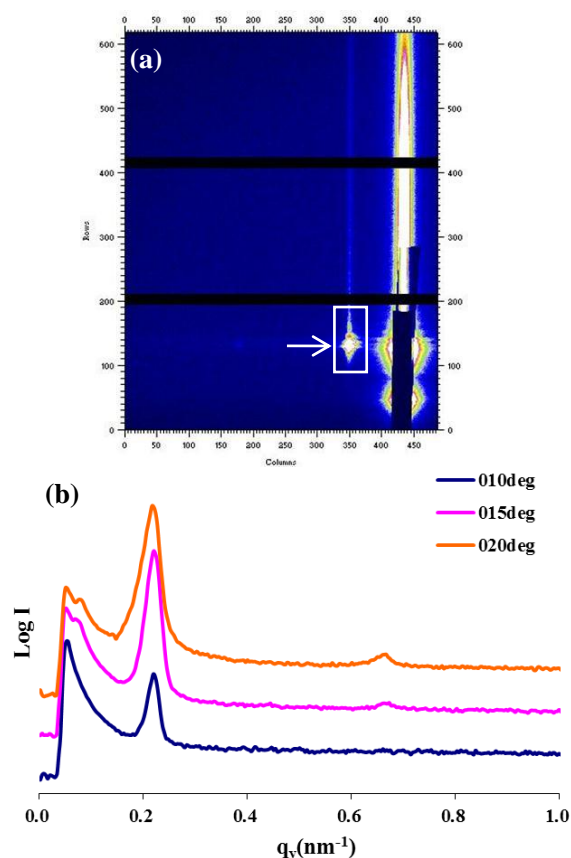


Fig.2 シリコン基板上に作成した PS(21k)-*b*-PMMA(21k)の DSA の GI-SAXS 結果。(a)GI-SAXS 像。枠線は一次ピーク的位置、矢印は Yoneda ピークを示す。(b)Yoneda 線付近の In plane 方向積分結果。入射角は、青；0.10°、ピンク；0.15°、橙；0.20°。

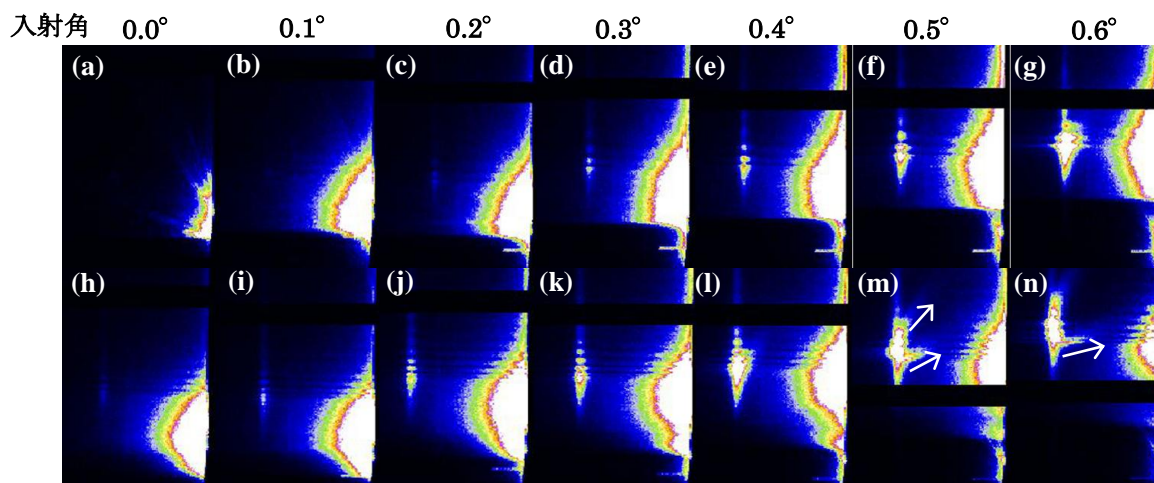


Fig.3 シリコン基板上に作成した PS(21k)-PMMA(21k)の DSA の軟 X 線 GI-SAXS 測定結果。(a)~(g)は膜厚 60nm、(h)~(n)は膜厚 100nm の結果。図上の角度は各膜厚における入射角を示す。

積分率が 50%に近い場合、二次ピークと form factor の最小値が重なり、見かけ上ピークが消滅してしまうことが原因だと考えられる[2]。

以上の結果、PS(21k)-PMMA(21k)の DSA は垂直配向のラメラ構造を形成していることが、観察、GI-SAXS の両測定から示された。

2) 軟 X 線による深さ方向解析

薄膜試料の深さ方向の構造状態について議論するため、膜厚 60 nm と 100 nm の PS(21k)-PMMA(21k)の DSA 基板の GI-SAXS 測定を実施した。本検討では X 線の浸入を制御するため、波長の長い軟 X 線を測定に用いた。

まず、Fig.3(a)~(g)に膜厚 60 nm の結果を示した。入射角が大きくなるに従い、基板に対し垂直配向した一次周期が現れている。一方、膜厚 100 nm の結果を Fig.3(h)~(n)に示した。入射角 0.4°までは膜厚 60 nm の結果と同様の傾向を示しているが、入射角 0.5°以降では図中矢印の方向にアーク状の散乱が観察された。この結果は膜厚 100 nm の試料において、ある一定の深さに達すると膜内部の構造が乱れていることを示唆する。

膜厚 100 nm の DSA では入射角 0.4~0.5°の間でドラスティックな構造変化が起こっていることが予想される。入射角を 0.4°からより細く刻んで GI-SAXS 測定を行えば、その構造変化の様子が追跡できるのではないかと考えた。入射角 0.40°, 0.42°, 0.45°, 0.47°, 0.50°の GI-SAXS の測定結果を Fig.4 に示した。入射角が 0.40°より大きくなると、一次周期の位置からアーク状に散乱が生じ、入射角が深くなるにしたがいよりブ

ロードになっていくのが見てとれる。このようなアーク状の散乱は膜中の構造がランダムな配

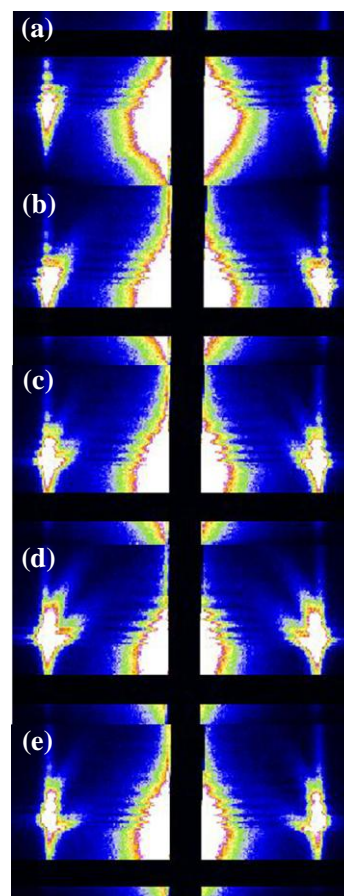


Fig.4 シリコン基板上に作成した PS(21k)-PMMA(21k)の DSA の軟 X 線 GI-SAXS 測定結果の詳細。入射角は(a) 0.40°, (b) 0.42°, (c) 0.45°, (d) 0.47°, (e) 0.50°

向構造に由来するものだと考えられる[3]。この詳細についてはまだ解析中であるが、いずれの場合もX線が一定の深さに到達するとDSAの膜内部構造が乱れているということを強く示唆する結果となった。

4. まとめ：

GI-SAXS を用いた DSA 材料の構造評価と深さ方向解析について検討を行った。

SEM 観察では DSA の形態構造を視覚的に追跡することが出来たが、平均的な周期長情報が求めにくい。一方、GI-SAXS では In plane 方向の積分から、一次ピークの周期長を捕えることで周期情報が容易に得られることが分かった。一方、深さ方向分析では、軟 X 線を用い、膜厚が厚くなったときに発生する構造の乱れについて議論することが出来た。

今回のトライアルユースでは検討することは出来なかったが、今後はラメラがどのような角度で配向しているかなど[4]、シミュレーション計算などを活用してGI-SAXS の結果を評価していきたいと考えている。

参考文献

- [1]Matsen, M. W. ,*Macromolecules* ,29(1996)1091
- [2] 高分子学会編, 高分子の構造 (2) 散乱実験と形態観察 (新高分子実験学 6), (1997)
- [3]Sinturel, et al., *Appl. Mater. Interfaces*, 6, (2014) 12146
- [4] Xiaodan Gu,et al., *Adv.Mater.*, 24, (2012) 5688

成果発表状況：

学会・論文発表
なし

特許
なし

新聞・雑誌発表
なし

*horuichiy@nissanchem.co.jp