

# テンダーX線を利用した射入射小角散乱法による 高分子薄膜の深さ分解構造解析

## Depth-Resolved Structure Analysis of Polymer Thin Films by Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering Utilizing Tender X-ray

山本勝宏<sup>1,2\*</sup>, 相川真夕<sup>2</sup>, 三浦永理<sup>2</sup>

<sup>1</sup>名古屋工業大学, 材料科学フロンティア研究院, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

<sup>2</sup>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

Katsuhiro Yamamoto<sup>1,2\*</sup> Mayu Aikawa<sup>2</sup> and Eri Miura

<sup>1</sup> Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

### 1 はじめに

互いに非相溶性成分からなるブロック共重合体は、構成成分の体積分率や偏析力に応じてナノメートルサイズの周期を有するマイクロ相分離構造を形成することが知られている。この特徴を利用して、様々な分野へと応用が進められており、特に近年では薄膜分野への応用が進められている。ただし、実際に応用を進めていくには、薄膜中での構造の種類や周期、配向を制御することが不可欠である。ところが、基板や空気の界面近傍では運動性の違いや相互作用によって、配向状態等が膜内部の状態から変化してしまうことが知られている。それらを詳細に解析するためには膜の深さ方向に対して分解しながら構造解析を行う必要がある。既存の解析手法として、X線や中性子線を用いた反射率測定 (XRR、NR) や電子顕微鏡観察 (TEM、SEM)、DSIMS、XPSなどが挙げられる。本研究では、新規な手法として比較的低エネルギーのX線を (テンダー領域: X線エネルギーにして 1-4 keV 程度) 用いた斜入射小角 X線散乱 (GISAXS) 測定による深さ分解測定について最近の研究結果を報告する [1-4]。この手法では非破壊で構造解析できるだけでなく、膜面に対して水平方向の周期についても詳細に解析可能な利点がある。

GISAXS法は薄膜中の相分離構造解析や基板表面の量子ドットの形状解析などに有効な構造解析手法である。通常は硬X線 (1Å = 12.397 keV 程度) 領域を用いることが多い。X線エネルギーを若干小さくしたテンダー領域のX線を用いた場合のGISAXS法におけるメリットであるが、X線が試料表面からどの程度侵入するのかを考える必要がある。図1にはポリスチレン-*b*-ポリ2ビニルピリジン (PS-*b*-P2VP) におけるX線侵入深度( $\Lambda$ )の入射角( $\alpha_i$ ) (視斜角) 依存性の計算値である (式1に従う)。侵入深度( $\Lambda$ )は入射したX線の強度が1/eまで減衰する深さで定義される。

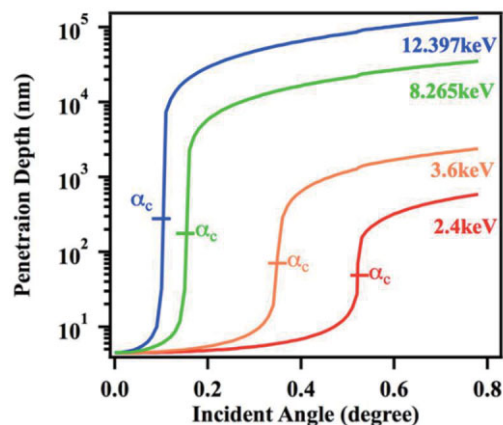


Figure 1. Theoretical penetration depth of X-ray for S2VP-26k with different energy. Horizontal bars represent penetration depth of each energy at total critical angle.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}} \quad (1)$$

$\alpha_c$  と  $\beta$  はそれぞれ、全反射臨界角と複素屈折率の虚部を表す。図からもわかる通り、12.397 keV の X線では全反射臨界角 ( $\alpha_c$ ) 近傍では、わずかな入射角の変化 (増加) に伴い急激に侵入深度が増加するだけで、nm 以下のオーダーから 10  $\mu$ m を超える (通常の数百 nm 程度の薄膜では全膜厚に達する)。一方、低エネルギーの 2.4 keV の X線では全反射臨界角近傍での侵入深度の変化は緩やかになる。そのため、実験的に侵入深度を制御することが容易になるため、深さ分解が可能になる。全反射臨界角以下の入射角で  $\Lambda$  は数 10 nm 程度、全反射臨界角以上でも数 100 nm 程度となる。深さ分解解析を行う上では、入射角を変化させながら実験を行うことになる。

Tender X線を用いた GISAXS 実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光研究施設 (PF) にある BL-15A2 にて行った。用いた X線のエネルギーは 2.4keV (波長  $\lambda = 5.16\text{\AA}$ ) であり、カメラ長は 830mm とした。また、X線の検出器には真空及び低エネルギー X線に対応した PILATUS3 2M (Dectris) を用いた。測定を行う際は、空気による X線の吸収を避けるため、試料から検出器までが真空中となる[5]。

## 2 側鎖液晶性高分子のメソゲン配向性評価[3]

薄膜中でのメソゲンの配向については数多くの報告があり、多くの側鎖液晶性高分子のメソゲンはホメオトロピック配向を示す (垂直に並ぶ)。また試料表面が別の層や物質で覆われるとプラナー配向に変化する。ここではシアノビフェニル(CB)を有するアクリレート (PCBA) を用い (図 2)、石英基板上に製膜した PCBA (分子量  $12 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.83$ ) 薄膜のメソゲン配向性について評価した。図 4 には膜厚 140 nm の PCBA 薄膜の GISAXS (波長 0.154nm) パターンを示す。回折ピークはスメクチック層からであり、面外(out-of-plane)方向と面内(in-plane)方向のみに観測されていることから、膜内においてプラナー配向とホメオトロピック配向が共存していることがうかがえる。

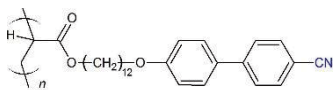


Figure 2. Chemical structure of the side chain LC polymer.

30nm 以上の膜厚でこのような共存が観測されたが、膜厚が 15nm 以下になるとプラナー配向のみになった。配向性が共存する系において、膜内全域において共存するのか、空気界面あるいは基板界面に配向性の違いがあるのかは通常硬 X線 GISAXS 測定 (図 3) からは知ることができない。そこで tender X線を用いることでそれが明らかになると考えた。図 4 に膜厚 30 nm 試料の GISAXS パターン(2.30keV) を示す。図 4a,b においては面外方向にのみ散乱が観測されているが、図 4c,d では矢印で示す面内方向にも観測されている。図 4a,b は X線侵入深さ  $\Lambda = 16\text{nm}$  であり、表面近傍の情報を観測している。即ちメソゲンは表面でホメオトロピック配向、基板界面近傍にプラナー配向性を持っていることが明らかとなった (図 7e)。

## 3 薄膜の上部下部で異なる構造を形成するブロック共重合体の構造解析

ポリエチレンオキシドと液晶性側鎖を有するメタクリレートポリマーとのブロック共重合体(LCBCP, PEO272-Stb95 および PEO110-StbAz36)として、以下

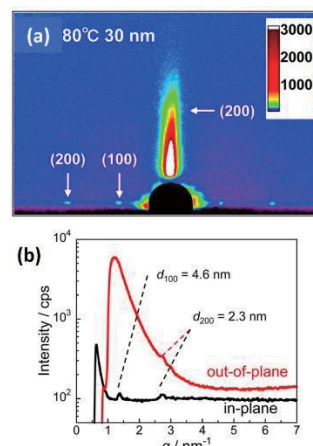
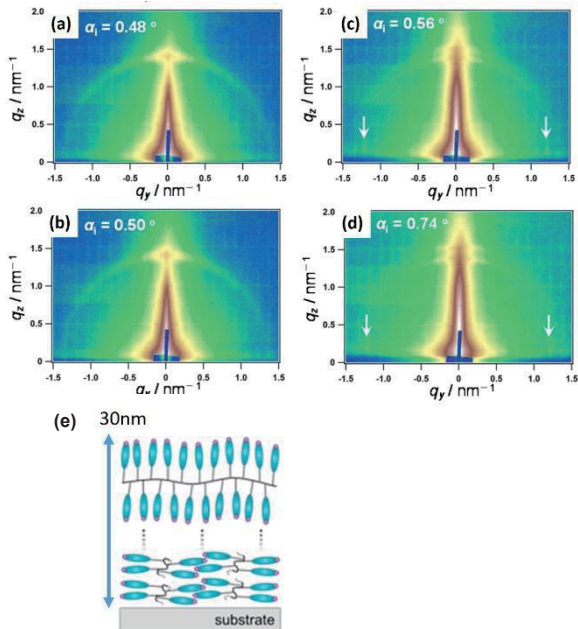


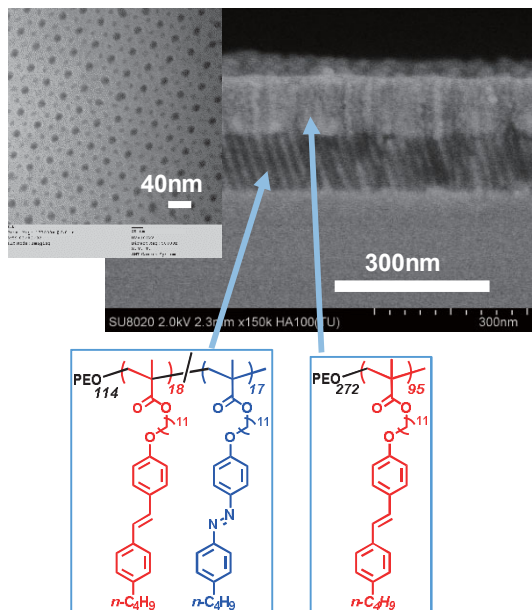
Figure 3. 2D GI-SAXS (Cu K $\alpha$ ) patterns (a) of PCBA films with a thickness of 30 nm at 80 °C. Lower figure (b) indicates 1D intensity profiles (black: in-plane; red: out-of-plane directions)..

の 2 種類からなるブレンド試料の薄膜を作製した。このブレンド試料は熱処理とともに自発的にマクロ相分離 (2 種類の高分子が相分離し、それぞれマイクロ相分離を起こす) する。マクロ相分離は片方の成分が基板界面上に、もう一方が空気界面上に偏析する (図 5)。TEM および SEM 像からも明らかのようにシリンダー状マイクロ粗分離構造を形成し、ともに垂直配向化したシリンダードメイン(PEO から成る)を形成する。TEM の top view からは大きなドットと小さなドットが観測される。ここでは PEO272-Stb95 が大きなシリンダードメインを形成する。もちろん顕微鏡観察において薄膜において 2 種類の LCBCP が相分離すること、シリンダードメインの配向性は明確であるが、この構造を非破壊で解析できることには大きな意味がある。つまり SEM や TEM は直感的理解が得やすく説得力のあるものであるが、試料調製段階での変形や、局所情報のみであることから恣意性が入らないとも限らない。また試料調製前の詳細な構造パラメータを決して知ることができない。ここでは、この試料に対して Tender X-ray 利用による GISAXS 法の有効性について示したい。図 6 上に GISAXS パターンを、また  $q_{\parallel} = 0$  における一次元プロファイルの入射角依存性を図 6 中央に示す。 $q_z = 0.18\text{--}0.20$  近傍のピーク (矢印) はメソゲンのスメクチック層からの散乱である。複数ピークが観測されるが黒矢印が示すピークは透過 X線による散乱、白抜き矢印は基板で反射した X線からの散乱を表す。入射角  $0.585^\circ$  は試料表面の全反射臨界角を超えているが、反射 X線からの散乱は観測されていない。侵入深度が 110 nm と見積もられることから下層まで X線が到達していないものと考えられる。侵入深度が 212nm ( $\alpha_c = 0.639^\circ$ ) を超えるところでは多重散乱として観測されていることが確認できた。本実験では、この入射角以上でのみ下層の構造が観測されることになる。図 6 下には  $\alpha_c = 0.639^\circ$  と  $0.801^\circ$  で

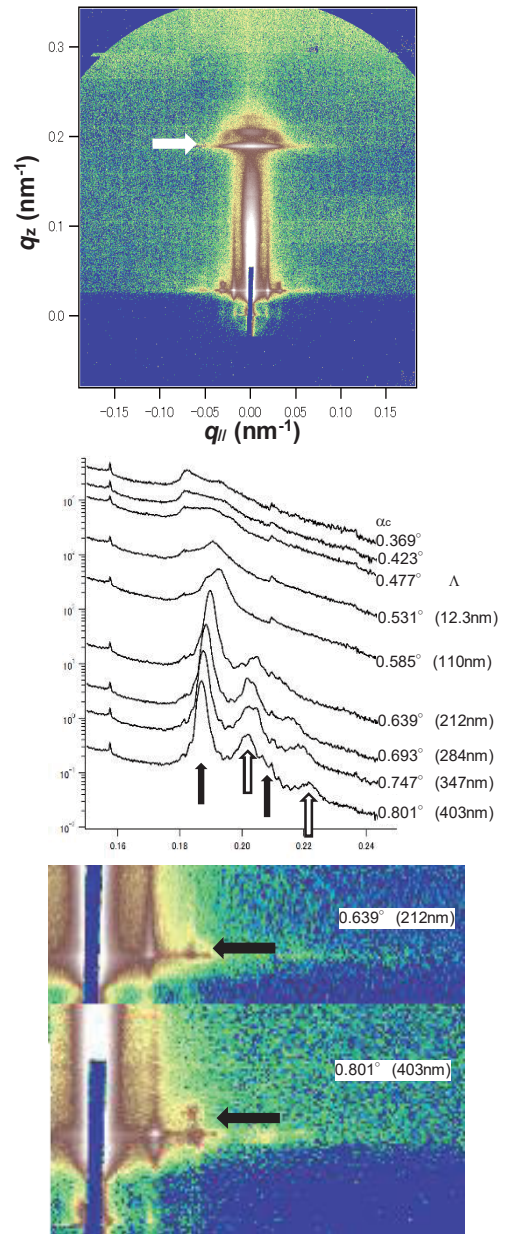
の GISAXS パターンを示す。黒矢印で示すスポットが観測され始め、入射角に依存して、ポジションを変えることがわかる。詳細な解析による仮想のシリンダーが完全な垂直配向から 14.1° 傾いていると仮定するとその位置を再現できることが分かった。



**Figure 4.** Two-dimensional GI-SAXS patterns for PCBA thin film with 30 nm thickness using tender X-rays (0.539 nm). Measurements were conducted at  $\alpha_i = 0.48$  ( $\Lambda = 11$  nm) (a), 0.50 ( $\Lambda = 16$  nm) (b), 0.56 ( $\Lambda = 167$  nm) (c), 0.74 ( $\Lambda = 453$  nm), and (d). Note that  $\alpha_c$  (0.54°) is positioned between (b) and (c). Schematic illustration of orientation of the CB mesogens in films



**Figure 5.** TEM image (top view) and cross-sectional SEM of binary LCBCP (PEO272-Stb95 and PEO114-StbAz36). The lower cylinders tilt about 10 degree from



**Figure 6.** GISAXS pattern binary LCBCP observed at  $\alpha_c = 0.747^\circ$  (top), 1D profiles obtained by vertical cut at  $q_{||} = 0$  (middle), and GISAXS patterns at  $\alpha_c = 0.639$  and 0.801 (bottom).

#### 4 まとめ

テンダー-X線利用による GISAXS 法が薄膜の深さ分解構造解析に有効であることが示された。

#### 謝辞

本研究は名古屋大学 関隆広教授、永野修作准教授、東京工業大学 彌田智一教授、日比裕理博士および高エネルギー加速器研究機構 五十嵐教之准教授、清水伸隆准教授、高木秀彰博士のご協力のもと遂行した。ここに感謝申し上げます。

また実験は科研費基盤研究 C (26410132,2014) において遂行した。

**参考文献**

- [1] I. Saito, T. Miyazaki, and K. Yamamoto, *Macromolecules* 48(22), 8190-8196, **2015**
- [2] I. Saito, M. Aikawa, T. Miyazaki, K., H. Takagi and K. Yamamoto, et al. *Polymer J.* 48(4), 399-406, **2016**
- [3] D. Tanaka, T. Mizuno, M. Hara, S. Nagano, I. Saito, K. Yamamoto, and T. Seki, *Langmuir* 32(15), 3737-3745, **2016**
- [4] K. Yamamoto, X-ray Scattering, Chapter 3 "Grazing-Incidence Small Angle X-Ray Scattering in Polymer Thin Films Utilizing Low-Energy X-Rays" InTECH, ISBN 978-953-51-2887-8, DOI: 10.5772/62609
- [5] H. Takagi, N. Igarashi, T., K. Yamamoto, N. Shimizu, et al. *J. Appl. Phys.* 120(14), 142119, **2016**

\* yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp