

テンダーX線を用いた斜入射小角X線散乱による
ブロック共重合体薄膜の深さ分解構造解析

Depth-resolved analysis of phase-separated structure in block copolymer thin films by
grazing-incidence small-angle X-ray scattering utilizing tender X-ray

相川真由, 山本勝宏*

名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学専攻,

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

Mayu AIKAWA and Katsuhiko YAMAMOTO*

Graduate School of Engineering, Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya

Institute of Technology,

Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

これまで本研究室において、低エネルギー（テンダー領域 1～4keV）X線を用いた GISAXS 測定により、ブロック共重合体薄膜の良好な深さ分解測定ができることを確認してきた。そこで本研究では、より深さ方向に対する定量的評価を目的とし、ブロック共重合体薄膜を PS 薄膜で覆った薄膜試料を作製し、低エネルギー GISAXS 測定を用いて深さ分解解析を行うことで、深さ分解の定量評価を目指した。また将来的には膜内部での局所構造の相違が薄膜の物性にどのように影響を及ぼすかにつなげていきたい。

2 実験

アニオン重合により、ポリスチレン-*b*-ポリ 2-ビニルピリジン（S2VP; $M_n=2.5 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.24$, $f_{PS}=0.76$ ）を、原子移動ラジカル重合により、ポリスチレン（PS; $M_n=2.4 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.16$ ）を合成した。S2VP のトルエン溶液（10wt.%）、PS のトルエン溶液（6wt.%）を作製した。あらかじめ、ポリビニルピロリドン（PVP）をシリコン基板上に製膜した上に PS 薄膜を作製し、水上にフローティング（PVP が溶解 PS が浮く）し、S2VP で被覆した基板上に PS 薄膜を堆積することで、S2VP 薄膜上に PS 薄膜で覆った試料を作製した。この薄膜試料に対し、170°C に設定した真空オーブンで 48 時間熱処理を行った。S2VP の PS 被覆なしでの試料では平衡状態で基板に平行配列した六方最密充填シリンダー構造を形成する。GISAXS 測定は、X線と試料表面のなす角（入射角 α_i と呼ぶことにする）を変化させて測定することで深さ分解測定を行った。ここではテンダーX線（2.4keV）による GISAXS 測定を行った。

3 結果と考察

GISAXS 測定では、入射角 α_i が全反射臨界角 α_c 以上 ($\alpha_i > \alpha_c$) の場合と以下 ($\alpha_i < \alpha_c$) の場合で散乱様式が異なり、 $\alpha_i > \alpha_c$ では薄膜全体からの散乱が観測されるのに対し、 $\alpha_i < \alpha_c$ では主に薄膜表面近傍から

散乱が生じる。侵入深度が入射角とともに大きくなる、ということと合わせると、侵入深度が全反射臨界角より小さいと薄膜表面近傍のみの情報が、大きいと薄膜全体の平均情報が得られる、ということになる。テンダー領域では α_c を近傍の実験により膜厚方向の構造を分解して解析が行える。

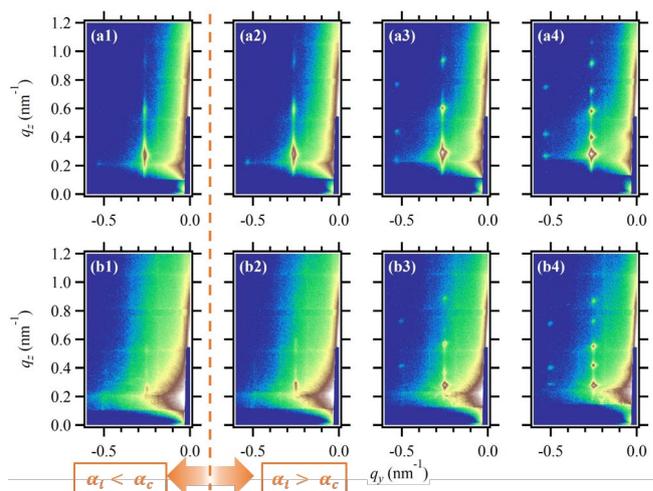


Figure. 1 GISAXS 2D images. (a1) ~ (a4): PS-*b*-P2VP thin film. (b1) ~ (b4): PS-*b*-P2VP thin covered with PS. Incident angle α_i and corresponding penetration depth Λ were followings: (a1) 0.49° 17nm, (a2) 0.53° 144nm, (a3) 0.57° 261nm, (a4) 0.646° 416nm, (b1) 0.51° 39nm, (b2) 0.56° 241nm, (b3) 0.61° 354nm, (b4) 0.72° 527nm. ($\alpha_{cPS} = 0.5092^\circ$)

テンダーX線（2.4keV）による GISAXS 測定において得られた 2次元パターンの一部を Fig.1 に示す。(a1) ~ (a4) が S2VP 薄膜の測定結果、(b1) ~ (b4) が PS で覆われた S2VP 薄膜の測定結果である。両者ともに平行配向シリンダーが形成していることがわかる。(a1) ~ (a4)を比較すると、入射角が浅くなるにつれて、散乱パターンがブロード化し、X線の侵入深さに依存したパターンが観測されていることが分かる。

(b1)~(b4)を比較すると、(b1), (b2)において散乱パターンを観察できないことが分かる。(b1)は $\alpha_i < \alpha_c$ の測定のため、薄膜表面近傍のみ、つまり PS 薄膜の情報（構造がない）が強く反映されているパターンとなっているためだと考えられる。(b2)は $\alpha_i > \alpha_c$ ではあるが、S2VP 薄膜が PS 薄膜で覆われていることにより、X 線が S2VP 薄膜まで到達しなかったと考えられる。

*Yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp