

# ブロック共重合体薄膜中の構造解析におけるテンドーX線 GISAXS 測定の分析深さに関する研究

## Quantitative Evaluation of Analytical Depth in Block Copolymer Thin Film by Tender GISAXS

山本勝宏, 川合洋平

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

Katsuhiro YAMAMOTO\* and Yohei KAWAI

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

Institute of Technology

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

### 1 はじめに

互いに非相溶な成分からなるブロック共重合体は、その構成成分の体積分率や偏析力に応じて、様々なマイクロ相分離構造を形成することが知られている。最近ではナノ多孔性膜や有機太陽電池など、薄膜分野にも応用が進められている[1]。実際に応用を進めるには、薄膜の構造や物理的性質を明らかにする必要がある。そこで近年注目を集めているのが斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定である。低エネルギー 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が分かっている[2]。そこで本研究では、膜厚の異なる薄膜に対して低エネルギー GISAXS 測定を行い、深さ分解構造解析のさらなる定量評価を行うことを目的とした。

### 2 実験

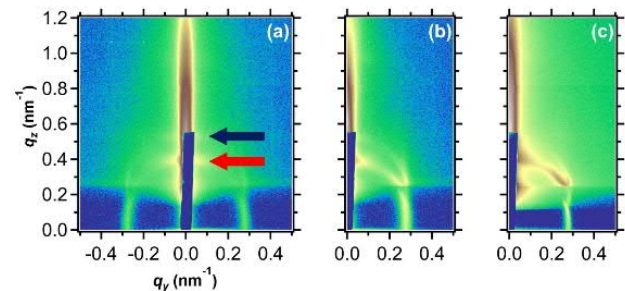
株式会社クラレから提供いただいたポリメタクリル酸メチル-*b*-ポリアクリル酸 *n*-ブチル-*b*-ポリメタクリル酸メチル (PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA) のトルエン溶液を作製し、シリコン基板上にスピネクキャストすることで薄膜を作製した。濃度の異なる溶液を複数作製することで、膜厚の異なる薄膜 (685nm, 595nm, 506nm, 436nm, 234nm) を準備した。真空下で 150°C、24 時間熱アニールを行い、基板に対して平行に配向したラメラ構造を形成させた。GISAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー (PF) 内にある BL-15A2 で行い、用いた X 線のエネルギーは 2.4keV (波長  $\lambda$ : 5.17Å)、カメラ長は約 840mm であった。検出器には真空対応の Pilatus2M (Dectris) を用いた。X 線と試料表面のなす角 (入射角  $\alpha_i$  と呼ぶことにする) を変化させて測定を行った。

### 3 結果および考察

入射した X 線の強度が  $1/e$  になる深さを X 線の侵入深度 ( $\Lambda$ ) と定義し、次式で表される。

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

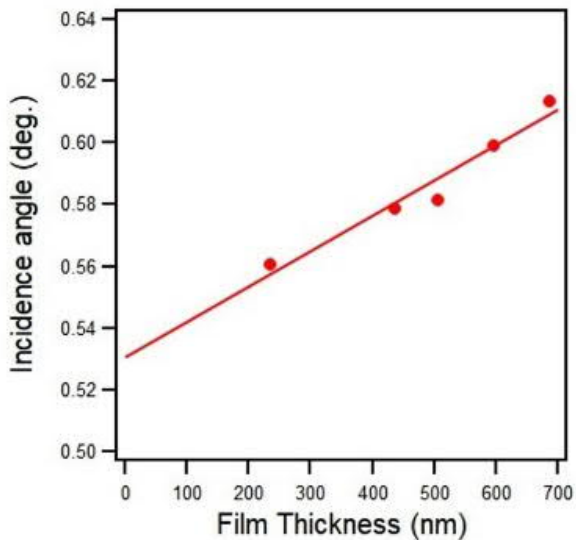
ここで、 $\alpha_i$  は入射角、 $\alpha_c$  は全反射臨界角、 $\beta$  は複素屈折率の虚部を表す。入射角に対して侵入深度を、エネルギー毎にプロットすると、低エネルギー X 線 (1~4 keV) は侵入深度を数十 nm オーダーで制御しやすいことが分かる。したがって、低エネルギー X 線を用いた GISAXS 測定により深さ分解構造解析が可能となる。



**Figure 1.** GISAXS 2D images. Film thicknesses of (a), (b), and (c) are 234, 436, and 685 nm, respectively.

GISAXS 測定によって得られた 2 次元散乱パターンの一部を Fig.1 に示す。(a) は膜厚が 234nm の薄膜、(b) は膜厚が 436nm の薄膜、(c) は膜厚が 685nm の薄膜の測定結果である。赤い矢印が透過の散乱、青い矢印が反射の散乱を示している。入射角が全反射臨界角を超えると侵入深度が大きく変化するため、反射の散乱が徐々に見え始める。サンプル毎にこの反射の散乱が見え始めた入射角に注目した。膜厚に対して反射の散乱が見え始めた入射角をプロットし、近似直線を作製した。このグラフを Fig.2 に示す。これを 0 に外挿すると、 $\alpha_i = 0.531(\text{deg})$  となり、計算により算出した全反射臨界角  $\alpha_c =$

0.535(deg.)とよく一致した。入射角が全反射臨界角を超えるまでは X 線がほとんど膜の中に侵入しないためこの結果は当然であると言える。この結果を基に、深さ分解構造解析の定量評価に向けて引き続き研究を行っていく。



**Figure 2.** Plots of the lowest limit of the incident angle to observe the reflection peak for thin films with various thicknesses.

#### 参考文献

- [1] Cameron K. Shelton, Thomas H. Epps, III. *Macromolecules* **2015**, *48*(13), 4572-4580
- [2] Saito I., Miyazaki T., Yamamoto K, *Macromolecules* **2015**, *48*(22), 8190-8196

\* yamamoto.katsuhiro@nitech.ac.jp