

テンダーX線 GISAXS による多層膜の深さ分解構造解析の定量性評価 Quantitative Analysis of Microphase-Separated Structures in Multi-Layered Films Utilizing Small-angle Tender X-ray Scattering

山本勝宏・川合洋平

高名古屋工業大学 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, Nagoya 466-8555, Japan

1 はじめに

下層部がマイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体、上層部が構造のない単一高分子からなる二層膜構造を有する薄膜において、斜入射小角散乱法 GISAXS による散乱強度の上層膜の膜厚み依存性を評価することで、GISAXS の基本を理解することを目的とした。つまり、より実材料に近い系においては、多成分からなる薄膜となることが一般的であり、それららの精密構造解析が求められることから、GISAXS 法から得られる情報を、その原理・基礎に立ち返り理解し、構造解析に役立てるためである。

2 実験

ブロック共重合体として、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリ *n*-ブチルアクリレート (PnBA) からなるトリブロック共重合体 (BCP) (PMMA-*b*-PnBA-PMMA), $M_n = 40,000$, $PDI=1.06$, $\phi_{PMMA} = 50$ vol.%) を用いた。ホモポリマーとしてポリビニルピロリドン (PVP) を持ちいた。まず BCP をシリコン基板上にスピンキャストし薄膜を作成。140°C で 24 時間アニールし、マイクロ相分離構造の秩序化を促進させた。薄膜中ではラメラ状マイクロ相分離構造を形成し、ラメラ界面はシリコン基板表面に平行に配列した構造をとる (GISAXS 測定から確認)。この薄膜に PVP のメタノール溶液を用いて、BCP 薄膜の上からスピンキャスト法により薄膜を堆積させ二層膜を作成した。メタノールは BCP の貧溶媒であるため、BCP は溶解したり、相分離構造を視だしたりしない。PVP メタノール溶液の濃度を変化させ上層部 (PVP) の膜厚をいくつか準備した。GISAXS 測定は PF の BL15A2 で行い、用いた X 線エネルギーは 2.4keV のテンダーX線とした。

3 結果および考察

Figure 1 に各試料 (Sample Numer 278, 279, 280) の GISAXS パターンを示す。図中の角度単位で示す数字は X 線の入射角 (試料表面と入射 X 線のなす角) を示す。また nm 単位で書かれている数字は Xs 線の侵入深度 (表面から膜内部へ X 線が入射したとき強度が $1/e$ になる深さ) を示す。図の右に行くほど試

料の浅い部分からの散乱を強く反映するデータとなる。

Table 1. List of Film Thickness of PVP / BCP Double-layered Thin-films.

Sample Number	PVP thickness (nm)	BCP thickness (nm)	Total thickness (nm)
278	74.5	297.6	372.1
279	189.0	300.6	489.6
280	272.0	300.1	572.1
281	422.7	301.0	723.7
282	507.4	306.3	813.7

下層部の膜厚は、本実験では約 300nm と固定し、上層部の膜厚を 75-500nm に変化させた。上層膜の厚みが大きくなるにつれて散乱強度が弱くなると考えられる。そこで、透過 X 線による散乱の散乱強度に着目し、上層膜の膜厚の評価を試みた。

GISAXS の 2 次元散乱パターンにおいて、 $q_y = 0.03 \text{ nm}^{-1}$ の位置で垂直カットを行った。例として、試料番号 280 のその 1 次元プロファイルを示す (Figure 2)。透過による散乱 ($q_z = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 近傍) に注目すると、入射角が増加するにつれて散乱強度が徐々に増加し、その後減少していることが読み取れる。その他の試料においても同様の挙動を確認した。

各試料において得られた散乱強度と X 線侵入深度依存性 Λ (入射角) を Figure 3 に示す。ある X 線侵入深度 Λ で最大値をとることが分かる。またその最大値の位置は上層部の膜厚に応じて変化していることもわかる。ここで示した散乱強度の相対値 (縦軸の値は試料作製条件やマイクロ相分離構造の秩序化の程度などに依存するので比較はできない)。

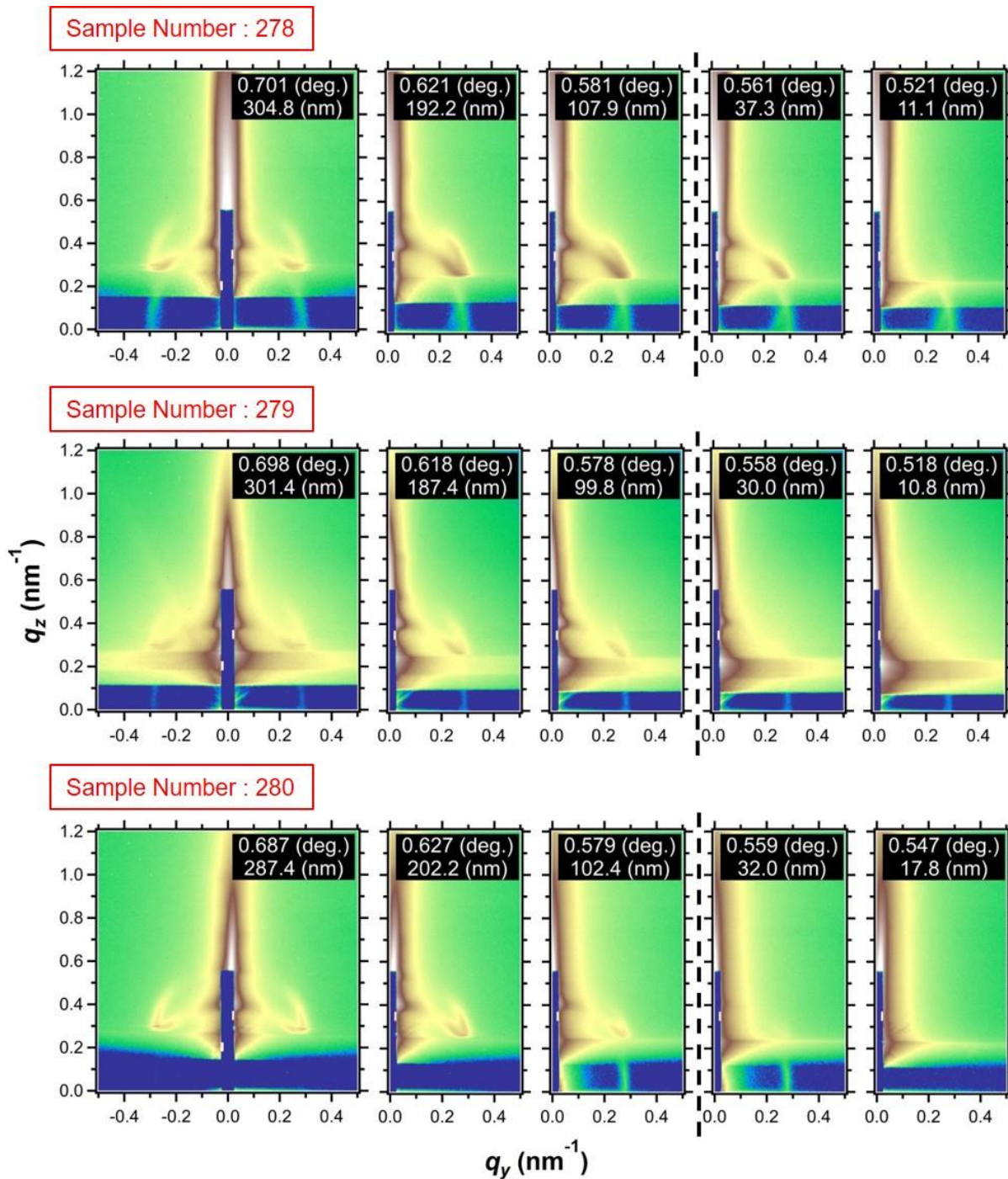


Figure 1. GISAXS images of PMMA-*b*-PnBA-*b*-PMMA thin films covered with PVP measured with tender X-ray. Incident angle α_i and corresponding penetration depth Λ are shown in the upper right of each image.

散乱強度は、入射 X 線の強度、ラメラの積層数、散乱 X 線強度に依存する。通常、高エネルギー X 線では侵入深度が十分深いため、ラメラの積層数や入射 X 線および散乱 X 線の減衰は考慮する必要はない（ほぼ無視できる）。ここでは tender X 線領域での実験のため、試料による X 線の減衰を考慮する必

要がある。これを利用することで膜厚情報を引き出すことが可能であると考えられる。

散乱強度はラメラの積層数を考慮するラウエ関数を用い、表面からの深さに依存して、X 線が減衰することを考慮し、さらに散乱 X 線も表面からの深さに依存するとして以下の式で定性的に与えられるとした。

$$I(q_z) = \{L(q_z)\}^2$$

$$= \left[\sum_N \left[\frac{\sin\{(N+1)q_z D_{01}/2\}}{\sin(q_z D_{01}/2)} \right] \times \exp\left\{-\frac{t + \left(\frac{1}{2} + N\right) D_{01}}{2\Lambda}\right\} \right]^2 \times \text{Cexp}\left(-\frac{\Lambda}{\sigma}\right) \quad (1)$$

ここで、 N は積層数、 D_{01} はラメラの面間隔、 X 線の侵入深度 Λ 、 C は定数、 σ は散乱 X 線の減衰係数である。

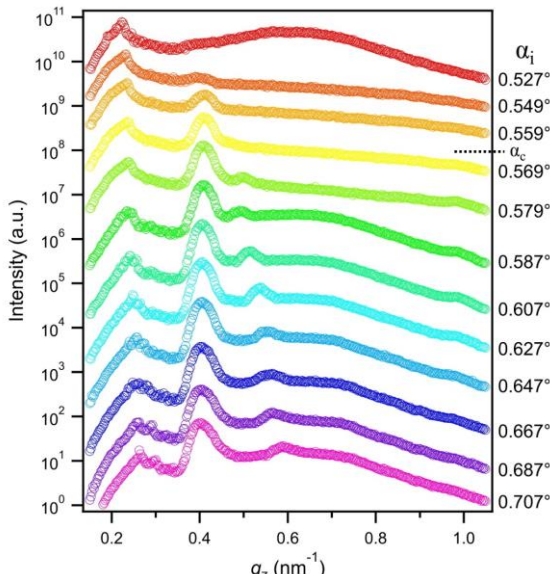


Figure 2. 1D GISAXS profiles along q_z direction obtained from vertical cut at q_y of approximately 0.03 nm^{-1} .

フィッティング結果を Figure 3 の実線で示す。実験結果と式(1)を用いた理論値は良い一致を示した。フィッティングに用いた減衰係数 σ は上層膜 (PVP 薄膜) の薄い順から、100, 144, 173, 188 となった。減衰係数で最大散乱強度のピーク位置が決まるため、実験結果においてピーク位置の X 線侵入深度の値が上層膜の厚みに応じて増加していることを踏まえるとこの結果は妥当であると言える。

次に、上層部の厚みと散乱強度が最大値をとった侵入深度の関係をプロットした図を Figure 4 に示す。BCP のみの場合その膜厚に依存せず、ある一定値をとる。2 層膜系の場合、上層部の膜厚の減少に伴い、散乱強度の最大値を示す侵入深度は小さくなり、上層部膜厚がゼロ (つまり BCP のみ) の位置で一致する結果となった。上層膜の膜厚が未知の試料において同様の解析を行うことで、容易に膜厚を評価できるということが確認できた。

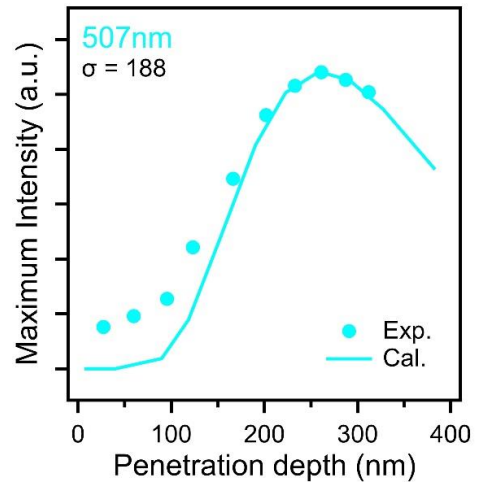
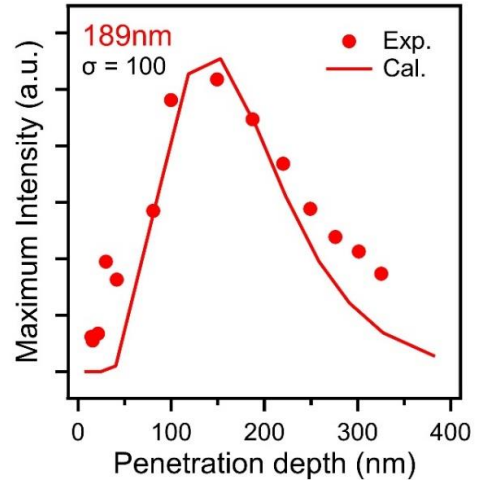


Figure 3. Scattering intensity along q_z direction obtained from vertical cut at q_y of approximately 0.03 nm^{-1} .

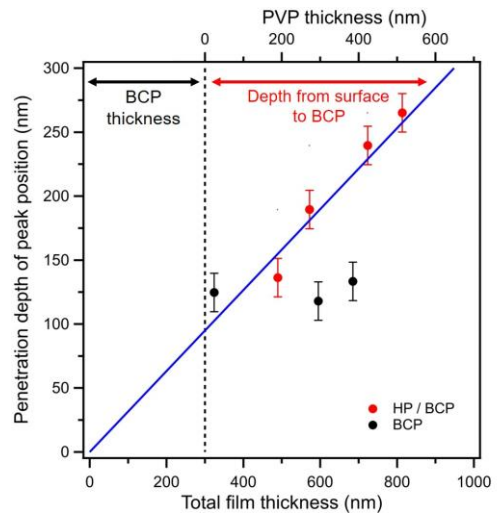


Figure 4. Scattering intensity along q_z direction obtained from vertical cut at q_y of approximately 0.03 nm^{-1} .