

ブロックコポリマー薄膜中で優先配向した 球状ドメイン BCC 格子の GISAXS 測定による解析

GISAXS Analyses on Preferential Orientation of the BCC Lattice for Spherical Microdomains Formed in a Block Copolymer Thin Film

本田このみ¹、宮崎 司²、佐々木 園¹、櫻井伸一¹

1 京工織大院・バイオベースマテリアル、2 日東電工

Konomi HONDA¹, Tsukasa MIYAZAKI², Sono SASAKI¹, Shinichi SAKURAI¹

1 Kyoto Institute of Technology, 2 NITTO DENKO

Synopsis

We have found that the (110) plane of the bcc lattice for spherical microdomains oriented parallel to the substrate in a block copolymer thin film. Thickness is in the range of $2.0 \mu\text{m} \sim 48.0 \mu\text{m}$. As for the in-plane orientation, it was found to be random with respect to the $\langle 110 \rangle$ axis. We further conducted the small-angle X-ray scattering (conventional SAXS) and GISAXS measurements on several thin films with a variety of thickness and found that the degree of the bcc orientation became better with a decrease in the film thickness.

【緒言】ブロックコポリマーが形成する球状マイクロ相分離構造は、3次元空間では体心立方格子(bcc)を構成する。我々はこれまでに、薄膜中において bcc 格子が自発的に配向することを小角 X 線散乱(SAXS)法によって見出した。そして、bcc 格子の自発配向は、(110)面が基板に平行になることがドライビングフォースであることがわかった。基板面に平行な面内での配向は無配向であり、 $\langle 110 \rangle$ 方向を軸として一軸対称である、と結論づけられた。さらに、膜厚依存性についても検討した結果、膜厚が $2.0 \mu\text{m} \sim 48.0 \mu\text{m}$ の範囲内で、膜厚の減少とともに配向がより顕著であることもわかった。自発配向が基板面(および空気側表面)によって誘起され、それが内部へと伝搬すると考えられる。しかしながら、それが伝搬できる深さには限界があると考えられるならば、上記の膜厚依存性を定量的に説明できる。この仮説の妥当性を検討するために、本研究では、薄膜試料の空気側表面と試料内部の配向状態を、GISAXS 法によって定量的に解析した。

【実験】用いた試料は、スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体(SEBS8)である。そのキャラクターゼーションは数平均分子量(Mn)が 6.7×10^4 、分子量分布の多分散指数(Mw/Mn)が 1.04、ポリスチレン(PS)の体積分率(ϕ_{PS})が 0.084 である。この試料をトルエンに溶解させてポリマー濃度 5wt%、10wt%の溶液を作製した。この溶液を用いてスピコート法により、シリコンウエハ上に薄膜を製膜した。その後窒素雰囲気中で 140°C 、10 時間熱処理を行った。熱処理した薄膜試料を SPring-8 の BL03XU と高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の BL-9C にて、GISAXS 測定ならびに通常の SAXS 測定を室温で行った。

【結果と考察】図1は種々の膜厚の薄膜試料の edge 方向からの 2d-SAXS パターンである。試料の膜厚は図中に記載の通りである。また、 q は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ (λ : X 線の波長、 θ : 散乱角)である。1次ピークに8点スポットが、 $\sqrt{2}$ のピークに6点スポットが、 $\sqrt{3}$ のピークに14点スポットがそれぞれ観測された。これらのピークは各々 {110}面、{200}面、{211}面からの反射である。反射スポットの出現している方位を検討した結果、bcc 格子の(110)面が基板に平行に配向し、 $\langle 110 \rangle$ 方向を軸として一軸対称であり、基板面に平行な面内での配向は無配向である、と結論づけられた。

図2は、ポリマー濃度5wt%の溶液を用いて、図中に記載の回転数でスピコーターを操作して得られた試料を熱処理した試料の GISAXS 測定結果である。X 線の入射角は、全反射臨界角以下の 0.1° と以上の

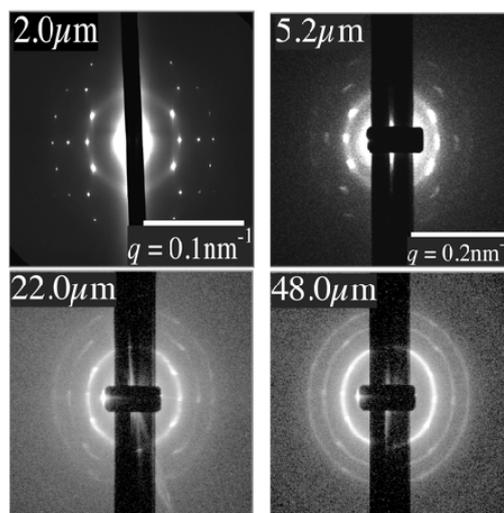


Fig. 1 2d-SAXS patterns (edge view) for the annealed SEBS8 thin films.

0.2° で測定をそれぞれ行った。入射角 0.2° の GISAXS 像には、試料表面で反射した X 線ビームによるスポットと、試料内部を透過した X 線ビームによるスポットが重なり合っている。後者を解析することによって、試料内部の bcc 格子の配向状態を定量評価することができる。一方、0.1° の入射角の場合にも 試料内部を透過した X 線ビームによるスポットが現れていることがわかった。全反射臨界角以下の入射角であるにもかかわらず、試料内部に X 線ビームが侵入している理由は、①試料表面が完全に平滑ではないため、②エバネッセント波によるもの、と考えられるが、いずれにせよ、試料の極表面近傍の配向状態を反映しているものと考えていい。したがって、0.1° 入射の測定結果を解析すると、試料極表面近傍の配向度を定量評価できる。

両者の結果を比較すると、試料内部と極表面近傍での配向度はほぼ等しいか、若干、極表面の方が配向度が低いことがわかった。これは、前述のメカニズムと矛盾する結果のように思われる。しかしながら、図2の測定に用いた試料の厚さが数 μm 程度(膜厚は現在精密に測定中)であることを考えると、表面で誘起された自発配向が試料内部にまで十分伝搬することができたためであると説明できる。図1に示したように、膜厚が 22 μm 以上では、試料内部での配向度が低いため、同様の GISAXS 測定・解析を行うと、試料内部と極表面近傍での有為差が得られるものと期待される。

次に、同じ入射角で、スピコーターの回転数が異なる試料の結果を比較すると、回転数が大きい試料ほど配向度が高いことがわかった。回転数が大きい条件で作製した試料の膜厚が小さいので、試料が薄いほど、配向状態が良好であると結論でき、図1に示した通常の SAXS 法で得られた結論と矛盾しないことがわかった。

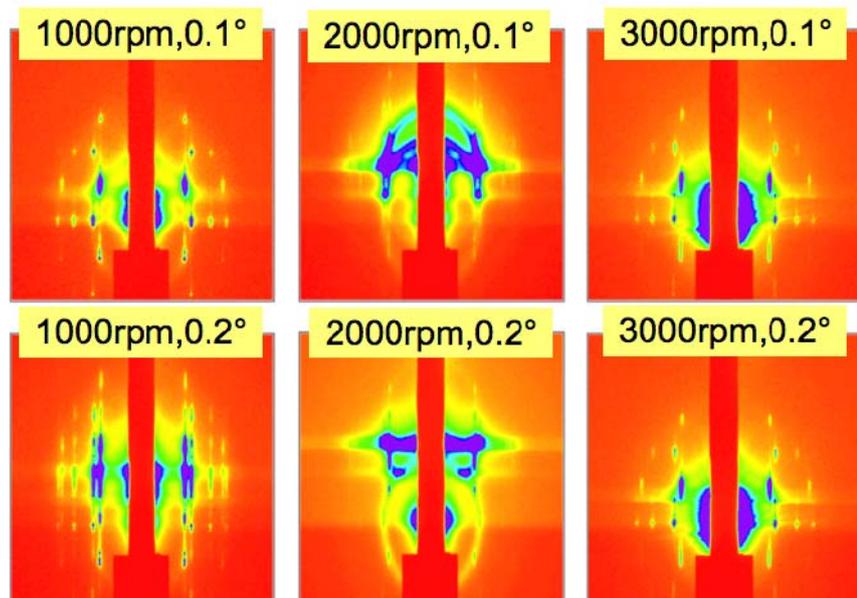


Fig. 2 2d-GISAXS patterns for the annealed SEBS8 thin films.