

低エネルギー X 線を用いた斜入射小角 X 線散乱法によるブロック共重合体薄膜の深さ分解構造解析

斎藤 樹¹, 山本勝宏¹

¹名古屋工業大学 大学院工学研究科

Depth-Resolved Structure Analysis of a Diblock Copolymer Thin Film by Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering Utilizing Low Energy X-ray

Itsuki SAITO¹, Katsuhiko YAMAMOTO¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Abstract

PF BL-15A2 にて、低エネルギー X 線を用いた斜入射小角 X 線散乱測定により、Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) ブロック共重合体薄膜中(膜厚 420 nm)に形成したシリンダー状マイクロ相分離構造の深さ分解構造解析を行った。薄膜内部では、膜面に対し平行配列したシリンダードメインが完全な六方最密充填ではなく、深さ方向に潰れた状態で充填していることが分かった。これは薄膜形成(溶媒乾燥)過程において、膜面方向が優先して収縮することによる。さらに、このひずみは膜表面近傍に近づくにつれ緩和し、六方最密充填構造に近づいていることも分かった。膜表面近傍の高分子鎖の分子運動性が高いことに起因すると考えられる。

1. はじめに

互いに非相溶な二成分からなるジブロック共重合体(BCP)は、構成成分の体積分率や Flory-Huggins の相互作用パラメーター(χ)、重合度に応じて、ラメラ、シリンダー、球など様々な周期構造(モルフォロジー)を形成することが知られている [1, 2]。これはマイクロ相分離構造と呼ばれ、またその周期がナノメートルサイズであることから、幅広い分野への応用が期待されている。特に近年では、薄膜分野への応用が進められており、リソグラフィ技術 [3]、太陽電池 [4]、選択・分離透過膜 [5] などへの応用研究が盛んに行われている。実用化に向けては、モルフォロジー、サイズ、配向を制御することが必要不可欠となる。ところが多くの場合、BCP と空気や基板との界面付近では、そのモルフォロジーや配向が変化してしまうことが知られている [6-8]。そのため、薄膜の深さ方向へと分解しながら、詳細に構造解析を行う(深さ分解構造解析)ことが重要となる。

これまでも深さ分解構造解析手法はいくつか報告されている。例として、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察が挙げられる [6-8]。この手法は視覚的に理解しやすく、非常に有効な手法の一つである。その他には、試料表面をエッチングしながら深さ分解を行う二次イオン質量分析法(DSIMS) [9]や X 線光電子分光法(XPS) [10]などがある。また、非破壊的な手法として、中性子反射率測定(NR) [11]も幅広く利用されてきた手法である。これらの手法には、多くの長所が

あるが、同時に短所も抱えている。TEM や SEM においては、試料の断面を露出させる際に、深さ方向に沿って断面が露出しているか保証が無い、切削によって変形を伴う、といった問題がある。また、DSIMS や XPS では、深さ方向に対する分解能はあるものの、エッチング深さと試料組成に依存するエッチングレートとの相関を別途定量する必要があること、エッチングによる構造破壊(化学反応や物理的破壊)を考慮する必要がある。NR は非破壊的に詳細な測定が可能であるが、膜厚が大きくなると解析が困難となる(通常 100 nm 程度以下)などの問題がある。そのため、これらの手法を組み合わせることにより、深さ分解構造解析を確たるものとして行ってきた。しかし、そもそも深さ分解構造解析を行える手法が少ないこと、試料の変形や破壊を伴う手法が多いことは問題である。そのため、新規の非破壊的な深さ分解測定手法の確立が望まれている。

そこで我々は、奥田等が以前に PF BL-11B(一時的なセトトップでの実験)での実験結果を報告した [12-14]、斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)法における低エネルギー X 線(1.77 keV)利用に注目した。通常の測定よりも低エネルギーの X 線を用いることで、深さ分解が可能となり、実際奥田らの研究を発端に 2014 年に新設された PF BL-15A2 において、常設の GISAXS 装置で、容易にこの種の実験(現状では 2.4 keV)を行うことができるようになった。ここではその結果について報告する。

2. 低エネルギー X 線の利用

GISAXS 測定を行う際には、薄膜に対する X 線の侵入深度 (Λ) を考慮しなければならない。これは入射 X 線の強度が $1/e$ まで減衰する深さとして定義され、以下の式で表すことができる [15]。

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

ここで λ , α_i , α_c , β はそれぞれ X 線の波長、膜表面と入射 X 線のなす角 (ここでは便宜上入射角と呼ぶ)、試料の全反射臨界角、複素屈折率の虚部である。この式 (1) を用いて、今回の実験に用いた試料に対する X 線の侵入深度を計算すると Fig. 1 のようになる。通常の GISAXS 測定で用いられる 12.397 keV や 8.265 keV (それぞれ波長にして 1 Å と 1.5 Å) といった高エネルギー X 線を用いた場合、全反射臨界角近傍で侵入深度が 3 桁程、急激に変化することが分かる。この時、実験的に侵入深度を制御することは事実上不可能であり、深さ分解は行えない。それに対し、低エネルギー X 線 (2.4 keV) を用いた場合、全反射臨界角近傍での侵入深度の変化は 1 桁程度と緩やかになる。これにより以前にも奥田等が報告したとおり [12-14]、低エネルギー X 線を用いることで実験的に X 線の侵入深度を制御することが容易になる。その結果、深さ分解が可能になる。

ただし、一つ注意しなければならない点は、試料表面のラフネスである。これまで述べてきた侵入深度は、完全に平滑な膜面を仮定している。実際には、膜表面にラフネスが存在するため、局所的に入射角が大きくなり、計算値よりも侵入深度が大きくなることが予想される。今回用いた試料については、X 線反射率測定 (XRR)、原子間力顕微鏡、白色干渉顕微鏡による観察から、表面の RMS ラフネスが 1 nm 以下と小さく、且つ、1 mm 四方以上にわたって平滑面 (テラス構造、凹凸構造などが無い) であることを確認した。そのため、膜表面のラフネスは無視して検討を進めた。

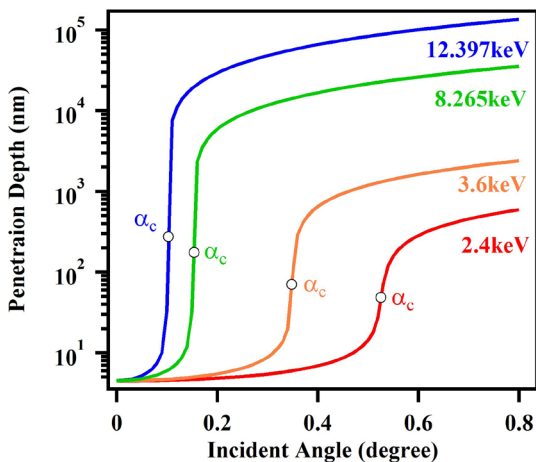


Figure 1 Plots of theoretical penetration depth estimated using eq. (1) at 12.397 (blue), 8.265 (green), 3.6 (orange) and 2.4 keV (red). Marks on the lines indicate the critical angle α_c 's.

3. 実験

BCP として、高真空下リビングアニオン重合により合成した Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (S2VP-26k ; $M_n = 2.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.26$, $f_{PS} = 0.8$) を用いた。S2VP-26k のトルエン溶液 (10wt.%) を調製した後、3000 rpm で 30 秒間のスピんキャストを施すことにより、シリコン基板上に薄膜を作製した。XRR 法により膜厚が 420 nm と求まり、波長 1.54 Å に対する全反射臨界角が求まった。この薄膜を 170°C で 48 時間、真空下にて熱アニールした。GISAXS 測定は PF BL-15A2 で行い、カメラ長は約 830 mm、用いた X 線エネルギーは 2.4 keV ($\lambda = 5.166 \text{Å}$) で実験を行った。検出器には真空対応の二次元検出器である Pilatus 2M を用いた。また、空気による X 線の散乱と吸収を防ぐため、実験系内は全て真空にした。また、X 線の入射角は 0.39° ~ 0.62° の間で変化させた。検出器の散乱角補正にはステアリン酸鉛 ($d = 5.01 \text{nm}$) を用いた。

4. 侵入深度

得られた二次元 GISAXS パターンを Fig. 2 に示す。散乱スポットが多数観測されており、これは膜面に対して平行に配向した六方最密充填シリンダー構造を仮定すると、全ての散乱ピークが帰属できる。即ち、今回得られた試料では、膜面に対して平行に配向したシリンダー構造を形成していることが分かった (Fig. 2)。また、 q_y が 0.26nm^{-1} 付

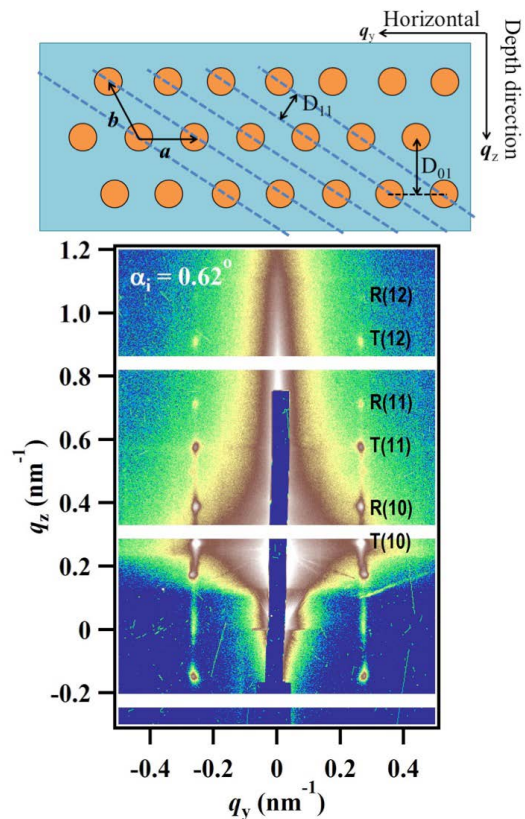


Figure 2 2D-GISAXS pattern (bottom) of S2VP-26k at incident angle of 0.620°. T and R represent scattering spots from transmitted and reflected X-rays, respectively. Illustration (upper) indicates cylindrical domains hexagonally aligned parallel to the surface.

近における、 q_z 方向に沿って切り取った一次元プロファイルを図3に示した。プロファイルにいくつかデータ点の欠落が確認できるが、これはPilatusのモジュールとモジュールの間隙にあたる。そのため、散乱の観測不可能な位置になる。今回はある入射角範囲において、一部(10)面からの散乱位置とモジュールの間隙が重なったため、(11)面から生じる回折である二次ピークを用いて解析を進めた。

まず構造解析を進める前に、実際に侵入深度が制御され、深さ分解を行えるのかの検証を行った。もし侵入深度を制御できていれば、反射面の積層数の増加に伴い、Laue関数に従ってピークの線幅が減少するはずである。そこで、

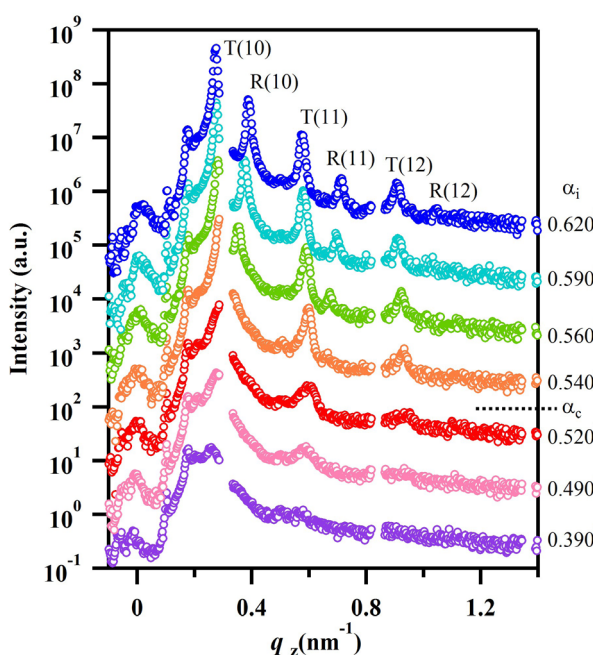


Figure 3 1D-GISAXS profiles vertically cut at $q_y \sim 0.26 \text{ nm}^{-1}$ with incident angles from 0.39° to 0.62° . Lacks of data points in profiles correspond to gaps of modules of the detector.

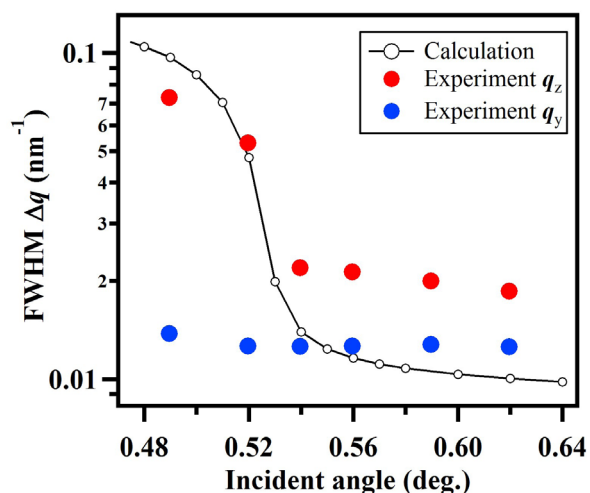


Figure 4 FWHM of the scattering peak arising from (11) reflection along q_y direction (blue circles) and q_z direction (red circles). Calculated FWHM are plotted with line and circles.

Fig. 3において、散乱ピークの線幅に着目すると、入射角の増加に伴い、線幅が減少している様子が伺える。ただし、ピークの線幅に影響を与える要素としては、六方最密充填構造の格子の乱れと反射面の積層数の二つが挙げられる。そのため、どちらの影響（あるいは両方の寄与）によるものかを特定する必要がある。そこで、 q_y 方向及び q_z 方向のピークの半値幅（FWHM）を図4にまとめた。

まず、 q_y 方向の半値幅に注目すると、入射角によらず半値幅は常に一定であることが分かる。水平方向の反射面の積層数は、ビーム径で決まるため、常に変化しない。今回の実験では、ビーム径が構造周期より十分に大きく、積層数は無限大として取り扱うことが出来る。そのため、水平方向の半値幅は格子の乱れに大きく依存すると言える。つまりこの結果は、水平方向の格子の乱れが膜内の深さ方向に依存せず、常に一定であることを示している。格子の乱れは三次元的に等方であると考えられるため、 q_z 方向の格子の乱れも膜の深さに依存せず、常に一定であることが示唆される。続いて q_z 方向の半値幅に着目すると、全反射臨界角を境に大きく減少していることが分かる。そこで、Laue関数より算出される散乱ピークの半値幅との比較を行った。

Laue関数 ($L(q)$) は反射面の積層数とピークの半値幅の関係をよく表したものである。今回用いた試料は、膜面に対して平行に配向した六方最密充填シリンダー状マイクロ相分離構造であり、膜の深さ方向 (q_z) に対して次の式で表せる。

$$L(q_z) = \sum_N \exp(iNq_z \cdot b) = \frac{\sin\{(N+1)q_z \cdot b/2\}}{\sin(q_z \cdot b/2)} \quad (2)$$

ここで、 $L(q_z)$ 、 N 、 b はそれぞれ q_z 方向のLaue関数、(11)反射に相当する反射面の数、単位格子ベクトル (Fig. 2)を表す。ただし、入射したX線は膜内部に侵入するほど、その強度が減衰する。従って、式(2)をその効果を考慮した式に書き換えると、

$$L(q_z) = \sum_N \frac{\sin\{(N+1)q_z D_{01}/2\}}{\sin(q_z D_{01}/2)} \exp\left\{-\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{2}{3}N\right)D_{01}}{2\Lambda}\right\} \quad (3)$$

として表せる。ここで、 D_{01} は(01)反射面の周期である。X線散乱強度はLaue関数の二乗に比例することを利用し、式(3)から理論的な半値幅を算出した。その結果を図3にプロットした。すると、全反射臨界角近傍で半値幅が大きく減少しており、実験値がその傾向と一致していることが分かる。入射角が全反射臨界角より大きい場合、両者の値は良い一致を示していないが、これは理論的な半値幅を算出する際に格子の乱れを考慮に入れていないことが原因と考えられる。そのためここでは、傾向が一致していることを重視した。以上のことより、今回行った実験によって、X線の入射角を変化させることにより侵入深度を制御でき、深さ分解解析が可能であることを確認できた。

5. 深さ分解構造解析

薄膜の膜面にX線を照射したとき、全反射臨界角を境にX線の進み方は大きく変化する。そこで、入射角が全反射臨界角以上の場合と以下の場合に分けて構造解析を行った。

5-1. $\alpha_i < \alpha_c$ における構造解析

X線を全反射臨界角以下で膜面に入射した場合、X線は膜面で全反射する。ただし、膜表面を伝播するエバネッセント波から散乱が生じる [15]。すると、検出器で観測される散乱スポットの散乱角 (α_r) は構造周期に由来する散乱角 (α_f) と入射角の和になっている。つまり、

$$\alpha_f = \alpha_r + \alpha_i \quad (4)$$

となっている。ここでは構造解析に α_r を用いた。

5-2. $\alpha_i > \alpha_c$ における構造解析

X線を全反射臨界角以上で入射した場合、X線は膜内部に侵入する。この時、膜表面でのX線の屈折と基板表面での反射を考慮しなければならない。これらは歪曲波ボルン近似 (DWBA) [16] を用いてよく表すことができる。DWBAによれば、検出される散乱イベントは4つあるとされるが、その内二つは得られる散乱に対する寄与が非常に小さいので無視できる。そのため膜内部を透過したX線から生じる散乱 (Transmission : T) と基板表面で反射したX線から生じる散乱 (Reflection : R) の二つを考慮すれば良い。それら二つの散乱のピーク位置は以下の式で表せる [16, 17]。

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\sin \alpha_i + \sqrt{\sin^2 \alpha_c + \left[\frac{m\lambda}{D_{01}} \mp \sqrt{\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c} \right]^2} \right) \quad (5)$$

式 (5) 中の上部分岐 (マイナス表記) および下部分岐 (プラス表記) はそれぞれ Transmission と Reflection ビームによる散乱ピーク位置を表したものである。ここで、 m は

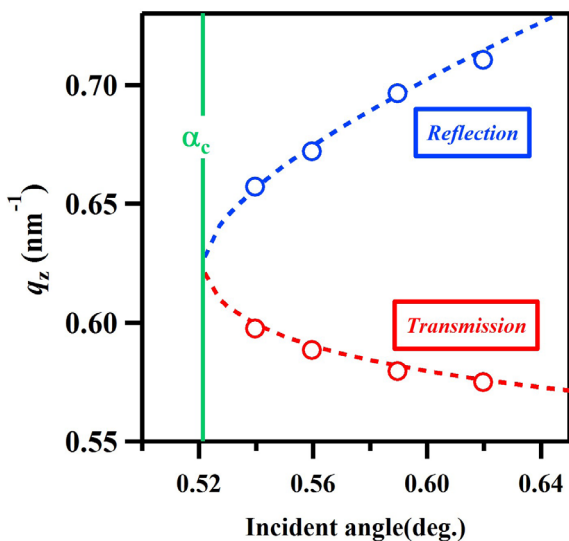


Figure 5 DWBA simulation. Green line represents α_c .

ピークの次数に関する値であり、(11) 反射においては $m=1.5$ として計算した。実験的に得られた散乱ピーク位置とこれらの式から算出される理論的なピーク位置を比較することにより構造周期 D_{01} を算出することができる。実際に行った結果を Fig. 5 に示した。実験値と理論値が良い一致を示しており、 $D_{01} = 18.8 \text{ nm}$ とした時にベストフィットとなった。更に、この情報を元に実空間格子像を得た。

5-3. 各侵入深度における実空間格子像

これまでに得られた情報を元に、実空間における格子定数と格子間の角度を算出し、Fig. 6 にまとめた。膜面に対して水平方向の大きさを示す格子定数 a は侵入深度を変化させても値はほぼ一定であった。それに対して深さ方向の格子サイズに関わる格子定数 b と構造のひずみを示す θ は、侵入深度の増加とともに減少していることが分かった。これは、膜の表面近傍において構造のひずみが深さ方向にのみ緩和しており、理想的な六方最密充填に近づいていることを示している。水平方向には薄膜は膨張できず、また基板に対する親和性の偏りなどから高分子の運動が制限される。一方で、深さ方向については膜が膨張できるため、運動性が高い。そのため構造のひずみは深さ方向にのみ緩和したと言える。また、表面近傍はガラス転移温度が低くなることが知られているように [18]、高分子の運動性が高い。そのため、膜表面近傍のひずみがより緩和したと考えられる。ただし、この挙動についてはまだ考察の余地が残っており、今後更なる検証を要する。

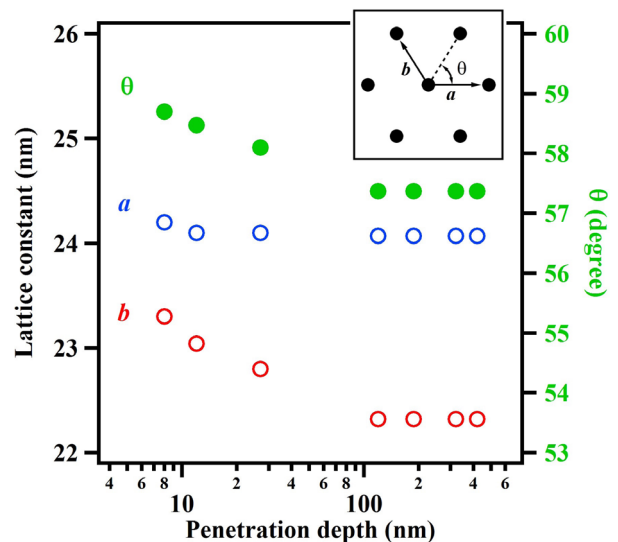


Figure 6 Lattice parameters plotted against penetration depth. Inset represents unit cell.

6. まとめ

本研究では、PF に新設されたビームラインである BL-15A2 にて低エネルギー X 線を用いた GISAXS 測定によるブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造の深さ分解構造解析を試みた。非破壊的に相分離構造のシリンダードメインの格子定数の膜表面からの深さ依存性を評価し、且つ膜面に対して水平な方向の情報を合わせて得ることができた。この点は既存の深さ分解測定手法とは異なるものであり、本測定の特徴と言える。今後は実空間像との相補解析を含め、実際の侵入深度（深さ方向の観測領域）の定量化を試みるとともに、今回の実験結果で得られた高分子表面近傍の緩和現象の定量評価も進めていく。

引用文献

- [1] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [2] A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **28**, 8796 (1995).
- [3] I. Keen, H. Cheng, A. Yu, K. S. Jack, T. R. Younkin, M. J. Leeson, A. K. Whittaker, I. Blakey, *Macromolecules* **47**, 276 (2014).
- [4] Q. Zhang, A. Cirpan, T. P. Russell, T. Emrick, *Macromolecules* **42**, 1079 (2009).
- [5] E. A. Jackson, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **4**, 3548 (2010).
- [6] V. Khanna, B. J. Kim, A. Hexemer, T. E. Mates, E. J. Kramer, X. Li, J. Wang, S. F. Hahn, *Macromolecules* **40**, 2443 (2007).
- [7] S. Choi, E. Kim, H. Ahn, A. Naidu, Y. Lee, D. Y. Ryu, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Soft Matter* **8**, 3463 (2012).
- [8] G. E. Stein, E. J. Kramer, X. Li, J. Wang, *Macromolecules* **40**, 2453 (2007).
- [9] T. Terlier, R. Tiron, A. Gharbi, X. Chevalier, M. Veillerot, E. Martinez, J. P. Barnes, *Surf. Interface Anal.* **46**, 83 (2014).
- [10] J. B. Gilbert, M. Luo, C. K. Shelton, M. F. Rubner, R. E. Cohen, T. H. Epps, III, *ACS Nano* **9**, 512 (2015).
- [11] A. Noro, M. Okuda, F. Odamaki, D. Kawaguchi, N. Torikai, A. Takano, Y. Matsushita, *Macromolecules* **39**, 7654 (2006).
- [12] 奥田浩司, 山本崇善, 竹下浩樹, 平井光博, 櫻井伸一, 北島義典, *PF ニュース* **30**, 21 (2013).
- [13] H. Okuda, K. Takeshita, S. Ochiai, S. Sakurai, Y. Kitajima, *J. Appl. Cryst.* **44**, 380 (2011).
- [14] J. Wernecke, H. Okuda, H. Ogawa, F. Siewert, M. Krumrey, *Macromolecules* **47**, 5719 (2014).
- [15] X 線反射率法入門, 櫻井健次編 16 (2009).
- [16] P. Busch, M. Rauscher, A. M. Smilgies, D. Posselt, C. M. Papadakis, *J. Appl. Cryst.* **39**, 433 (2006).
- [17] P. Busch, M. Rauscher, A. M. Smilgies, D. Posselt, C. M. Papadakis, *Macromolecules* **40**, 630 (2007).
- [18] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*,

28, 3482 (1995).

(原稿受付日: 2015 年 6 月 17 日)

著者紹介

斎藤樹 Itsuki SAITO



名古屋工業大学大学院工学研究科
博士前期課程二年

〒 466-8555

愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5277

FAX: 052-735-5277

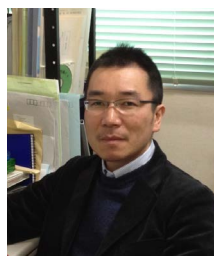
e-mail: 26415043@stn.nitech.ac.jp

略歴: 2014 年名古屋工業大学工学

部生命・物質工学科卒業。

最近の研究: 低エネルギー X 線を利用したブロック共重合体薄膜の構造解析。

山本勝宏 Katsuhiko YAMAMOTO



名古屋工業大学大学院工学研究科
准教授

〒 466-8555

愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5277

FAX: 052-735-5277

e-mail: yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp

略歴: 1999 年名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 博士(工学)。1999 年名古屋工業大学工学部助手, 2009 年名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻准教授。

最近の研究: 多波長 X 線散乱による高分子の構造解析。