



斜入射小角 X 線散乱法による高分子薄膜中のナノ構造解析

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

山本 勝宏

1. はじめに

斜入射小角散乱法は Grazing incidence Small-angle X-ray Scattering として GISAXS を略される。Grazing は「かすめる。」を意味し、Glancing 「斜めにあたる。かすめる。」と表記されたこともある。ここでは、GISAXS 法を用いた有機薄膜ナノ構造解析についての研究例を紹介する。

1 ミクロン以下の膜厚の薄膜（基板上）のナノ構造解析において小角散乱法の一つである斜入射法の活用が有効である。その数例をここに紹介する。図 1 に示すように、X 線の入射は透過法とは異なり、基板上的の薄膜に対して、基板に平行な位置からわずかな角度をつけて X 線を入射する（波長にも依存するが、波長 0.1nm の場合、図中の $\alpha_i = 0.1 \sim 0.15^\circ$ （便宜上入射角とする）が最も散乱強度が大きくなる）。図に示す通り斜入射にすることで、照射体積を稼ぐことが可能となる。問題点は図に示す Foot プリントが大きくなることあげられるが、ビームサイズを考慮して約 cm の Foot プリントとなる。これは実質カメラ長のことなる情報が検出されることとなるが、小角散乱においては、カメラ長が数 m であることから、数 1% 程度のにじみがふくまれることになるが、ほぼ影響がないとして問題ない。もう一点、注意すべき重要な点は、表面にすれすれに入射することで、試料表面から X 線が入射されるとき、表面での X 線の屈折と、X 線が基板に到達したあと、基板で反射することを考慮しなくてはならない。つまり得られる散乱パターンは多重散乱となって観測されることになる。これが解析を困難にしている面も少なからずあると思われる。

薄膜試料表面すれすれに X 線を照射

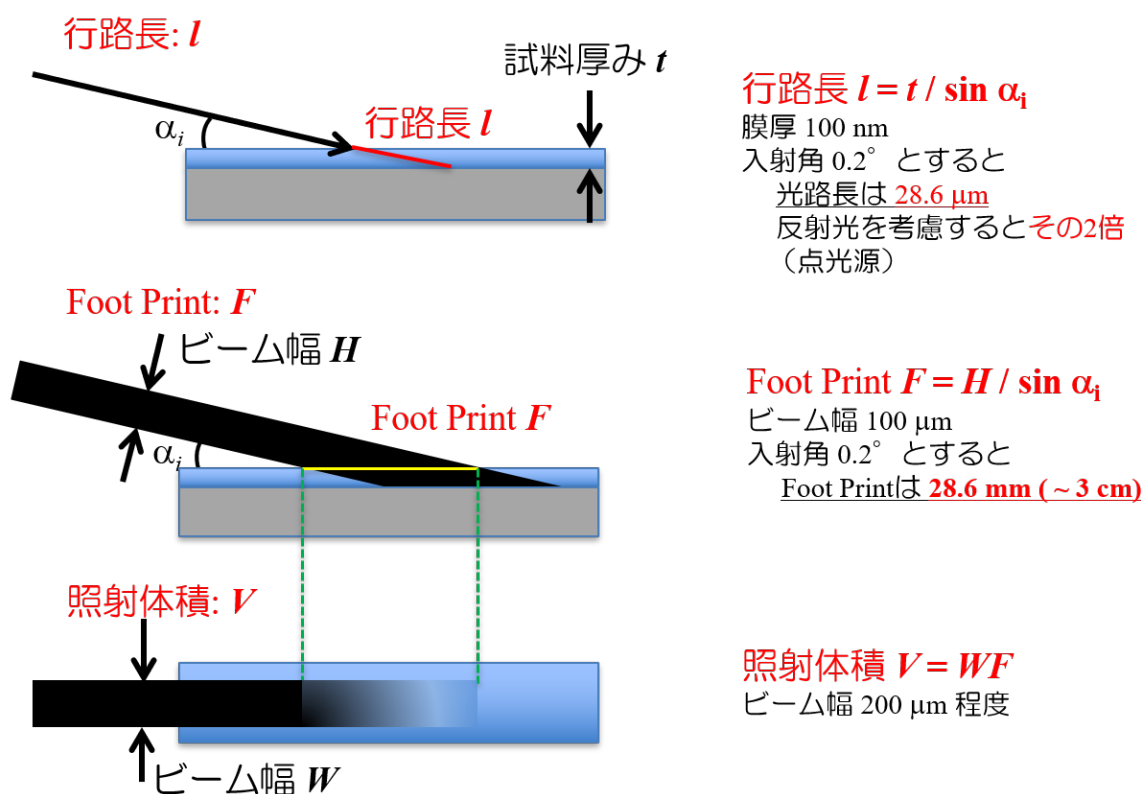


Figure 1. Schematic illustration of grazing incident X-ray to the sample surface.

GISAXSにおいて観測されている現象について少しふれる。試料表面に対して垂直方向に散乱ベクトル q_z 、X線の入射方向に q_x 、基板に平行、 q_x に垂直方向に q_y を取る。X線の出射角 α_f 、散乱角 $2\theta_f$ とすると散乱ベクトルの定義は図中の式となる。前述したとおり、解析を複雑化している要因である散乱イベントとして図の4つを考える必要があるが、通常は図中の term 1 と term 2 の二つを考えて解析することが多い。Term 2, 4 は、散乱光の基板での反射を考えてのものであるが検出される散乱光強度はかなり減衰している。Term 1 も 2 も入射X線の進行方向に比べ、わずかではあるが進行方向がズレるため、厳密には補正をして解析をする必要がある。

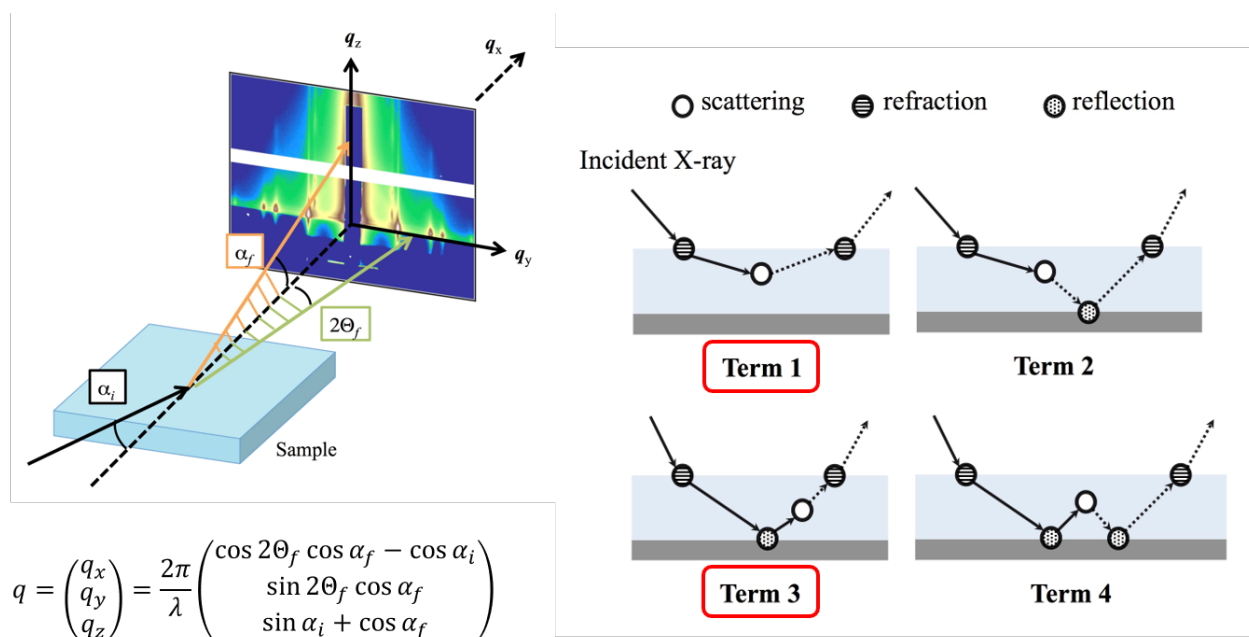


Figure 2. Geometry of GISAXS and typical scattering events.

2. 実験実施例

2.1. ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造

ブロック共重合体において、両成分が非相溶であるとき、その体積分率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。マイクロ相分離構造をはじめ膜厚が数 100 ナノメートル以下になるこれらの構造は界面の影響を強く受け、構造やその配向性が変わる。典型的な例として、シリンダー状マイクロ相分離構造のシリンダードメインが、基板界面に対して平行に配列した試料からの散乱について示す。前述のとおり散乱イベントのうち、二つを考える必要があるので、図3の模式図に示すような六方格子状の散乱（回折）スポットが表れる。青で示すものは Term 1 に対応する散乱であり、ここでは透過光（Transmission）

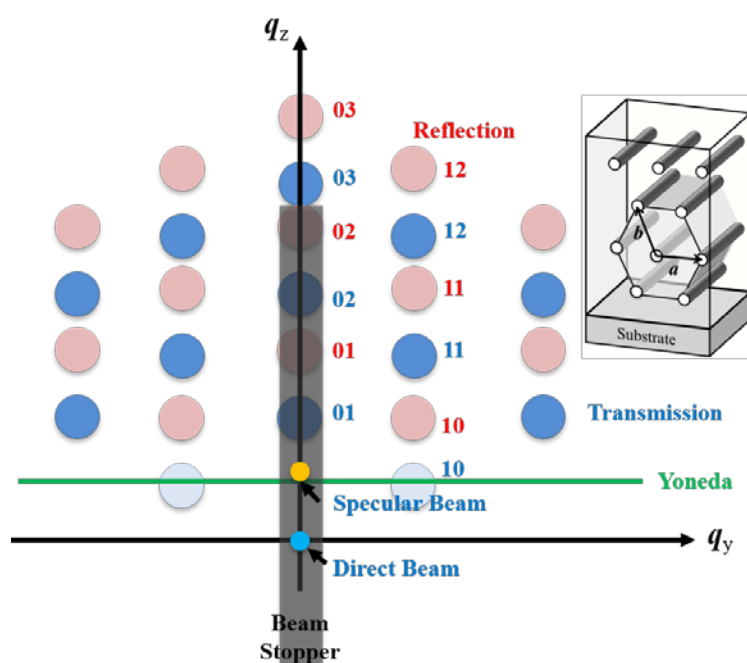


Figure 3. Schematic illustration of scattering patterns from hexagonally packed cylindrical domains on a silicon substrate.

による散乱、ピンクで示すスポットは Term 3 に対応し、基板で反射した X 線による散乱を表してのものである。入射角は適当に取ってあるが、図中の Specular Beam（鏡面反射）と Direct Beam の位置関係で決定できる。詳細な解析には入射角を正確に決定することは重要であるのでスペキュラービーム位置を検出器上で観察できることが望ましい。図の Yoneda との記載は Yoneda peak (wing)、米田バンドと呼ばれ、X 線の入射角と試料表面の屈折率に依存して現れる表面反射によるものである。図 4 に実際の散乱パターン（ポリスチレン-*b*-2-ポリビニルピリジン, PS の体積分率 20% 分子量 26,000）を示す。

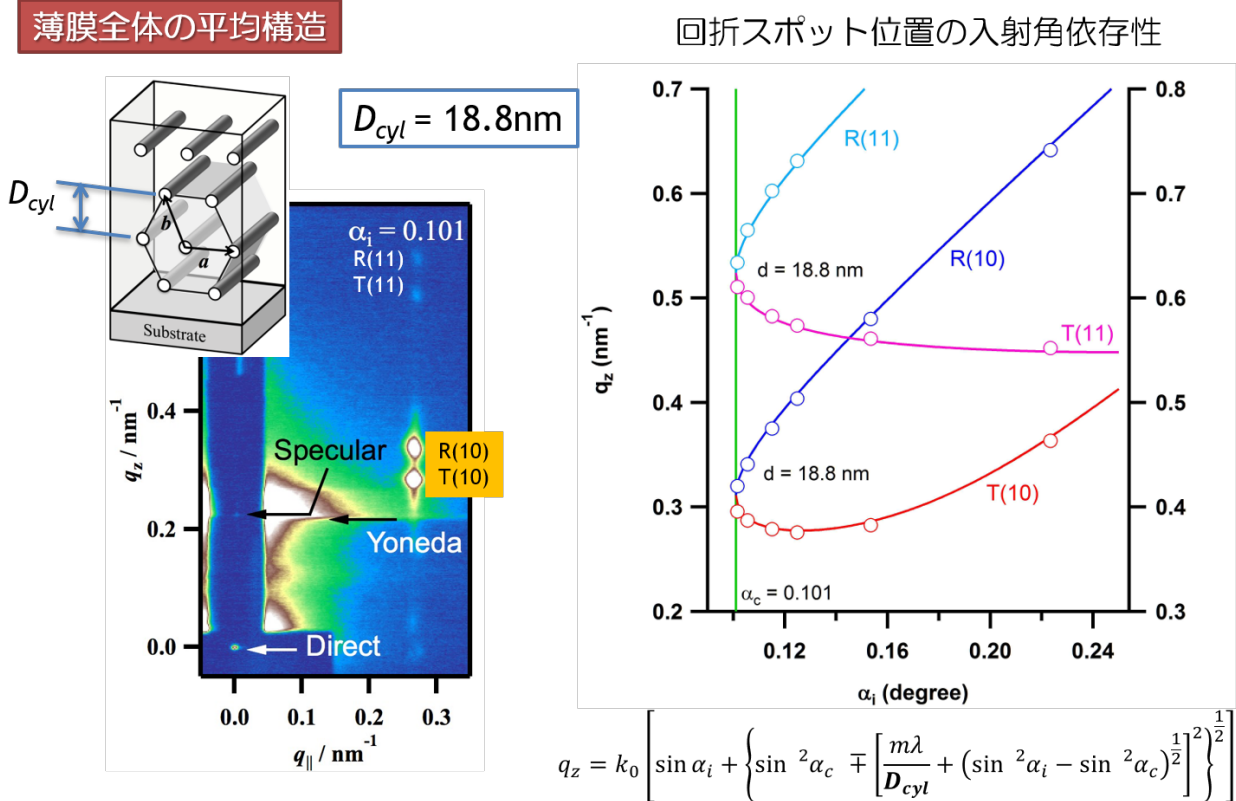


Figure 4. GISAXS pattern from PS-*b*-P2VP block copolymer observed at X-ray energy of 12.4keV (wavelength of 0.1nm).

透過 X 線と反射 X 線による散乱（回折）スポットが観測されている。まず解析の前に、試料の全反射臨界角 α_c を求めてみる。もちろん X 線反射率測定を行って決定する方法も問題ない。いろいろな検証方法があるので、行ってみることは重要である。前述したとおり、ここでは Yoneda peak (α_Y) の位置をつかって求めてみる。Yoneda ピークの現れる位置は

$$\alpha_Y = \alpha_c + \alpha_i$$

の関係がある。図 4 の GISAXS パターンにおける Direct ビームの位置 (p_0)、スペキュラーの位置 (p_s) から入射角を求める。 $|p_0 - p_s|$ を検出器上の実際の距離、 L をカメラ長（サンプル位置と検出器位置の距離）とする。

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \operatorname{atan} \left\{ \frac{|p_0 - p_s|}{L} \right\} \quad (\text{rad})$$

さらに散乱像から米田ピークの位置 (α_Y) を求め、上式に代入して全反射臨界角を決定する。ここでは、 $\alpha_c = 0.1010^\circ$ と求めた。一方、物質が分かっているので、下記の式より全反射臨界角を予測できる。X 線に対する物質の複素屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$ とすると

$$\delta = \left(\frac{r_e \lambda^2 N_A}{2\pi} \right) \rho_M \sum_Z \frac{w_Z (f_{0Z} + f'_Z(E))}{\sum_Z w_i A_Z} / \sum_Z w_i A_Z$$

$$\alpha_c \sim \sqrt{2\delta} \text{ (rad)}$$

ここで、 r_e , N_A , ρ_M , w_Z , A_Z は、それぞれ、古典電子半径 ($2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$)、アボガドロ数、物質の質量密度、Z原子の構成割合、Z原子の原子量を表す。 f_{0Z} はX線エネルギーに依存しないZ原子の原子散乱因を表し、 $f'_Z(E)$ はエネルギー依存項の実数部である(計算サービスサイトがある)。ここで用いた試料はPS-b-P2VPであり表面がPSでおおわれているとし、PSにおける計算で 0.1010° と求まった。またX線反射率測定からは 0.1012° であり、誤差範囲内で一致することを確認した。

次に、実験としては、入射角を変化させながら測定を行った。これは必ずしも必要ではないが、入射角に応じて、回折スポットの位置が変化の様子を見ることで回折スポットがどの入射X線からの回折によるものか、反射X線からの回折によるものかを判断するうえで助けになる。実際、図4左の散乱パターンに観測される4つのスポット位置が入射角変化に対してどのように変化するかをプロットしたものが図4の右となる。これらの全スポット位置は、図中の式(ブラッグ式: 屈折と反射の効果を考慮して補正した式)によって説明できる。シリンダードメインの間隔(d_{10})を 18.8 nm として計算すると全ての回折スポット位置を再現できることが分かる。

2.2 テンダーX線によるGISAXSによる深さ方向に対する構造解析

テンダーX線とは軟X線に含まれる波長領域のX線であり、特に $1 \sim 4 \text{ keV}$ 程度(明確な境界線はない)のエネルギーを持つX線をテンダーX線と呼んでいる。GISAXSにおいてX線の入射角は一般に、試料表面の全反射臨界角以上、試料と基板との界面の全反射臨界角以下で行われる。これは散乱強度が最も大きくなる条件であるためである。解析の複雑性を避ける目的で反射X線からの寄与を低減させるためには、試料と基板との界面の全反射臨界角以上で行ってもよい。ただし散乱強度は減る方向になる(照射体積の減少)。入射X線は、入射角に応じて試料表面からどの程度侵入してくるかは次式で表される。一般にX線の強度が $1/e$ になる深さ(Λ : Penetration depth; Analytical depth:)として用いられる。

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

$$\beta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \sum_Z w_Z f''_Z(E) / \sum_Z w_Z A_Z$$

β は複素屈折率の虚部であり、 $f''_Z(E)$ はエネルギー依存項の虚部である。この式をもって侵入深さを計算した結果が図5となる。通常よく用いられるX線としては赤(波長 0.1 nm)や黄色(波長 0.15 nm)のラインで示されるものであり、入射角度が全反射臨界角を超えると一気に膜全体にX線が行き渡る。一方、 2.4 keV (波長 0.5166 nm)の時、 $\alpha_i < \alpha_c$ ではX線のしみこみ深さ(エバネッセント波として)が数 10 nm 、 $\alpha_i > \alpha_c$ でも数 100 nm であることから、入射角をうまく制御しながら測定することで数 10 nm 程度の分解能で深さ方向(膜表面から基板に向かう方向)で構造の不均一性の議論が可能となる。

図6に 2.4 keV で測定した入射角変化に伴うGISAXSパターンを示す($q_{\parallel} = (q_x^2 + q_y^2)^{0.5}$)。図7には $q_{\parallel} = 0.27 \text{ nm}^{-1}$ において q_z 方向に沿った一次元プロファイルを示す。

入射角が深いところでは、 12.4 keV で測定したパターンと同じ

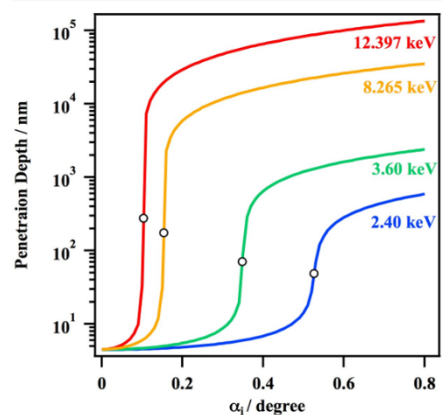
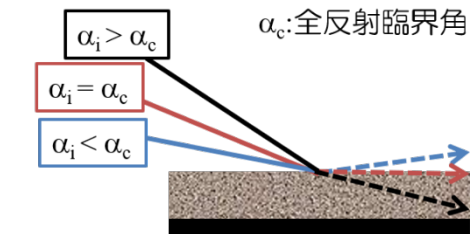


Figure 5. Energy dependence of penetration depth of X-ray calculated for f PS thin film. White circles indicate the critical angles for given energy.

図 (図 4 左) が得られることが分かる。この波長条件では、試料表面の全反射臨界角は 0.522° である。入射角度が浅くなると、回折スポットの数が減少し、反射 X 線による散乱が観測されなくなる。さらに入射角が浅くなると回折ピークがブロード化していくもわかる。このブロードニングは X 線の侵入深さが浅くなることにより、回折面の数の減少で説明できる。

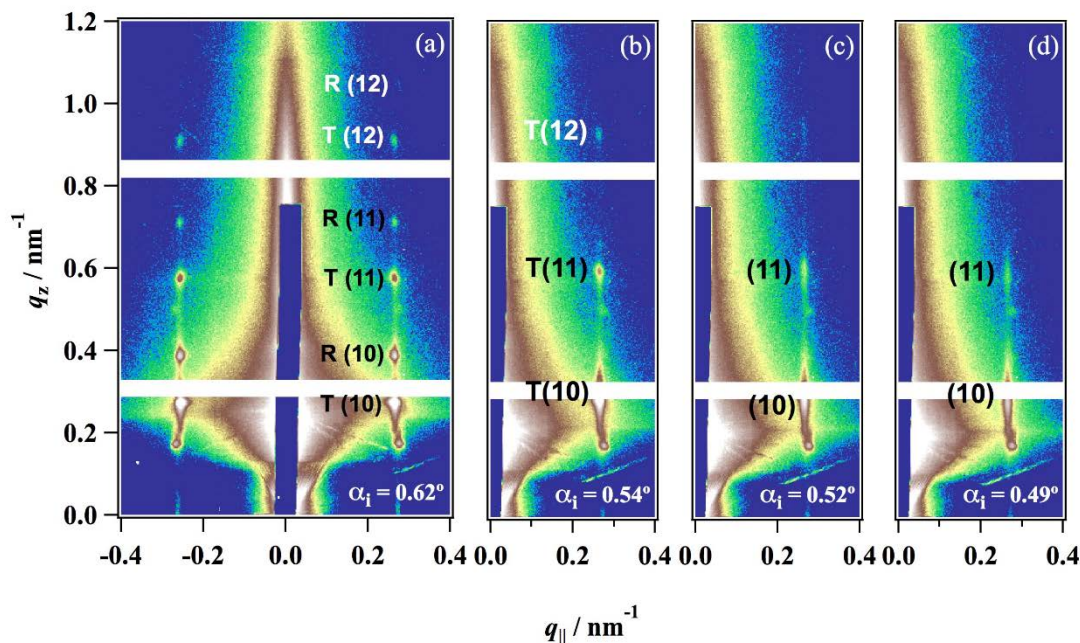


Figure 6. GISAXS patterns of PS thin film observed at different incident angles.

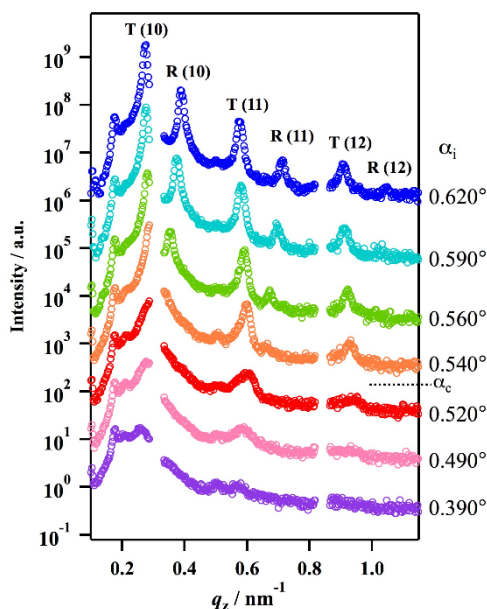


Figure 7. Energy dependence of penetration depth of X-ray calculated for f PS thin film. White circles indicate the critical angles for given energy.

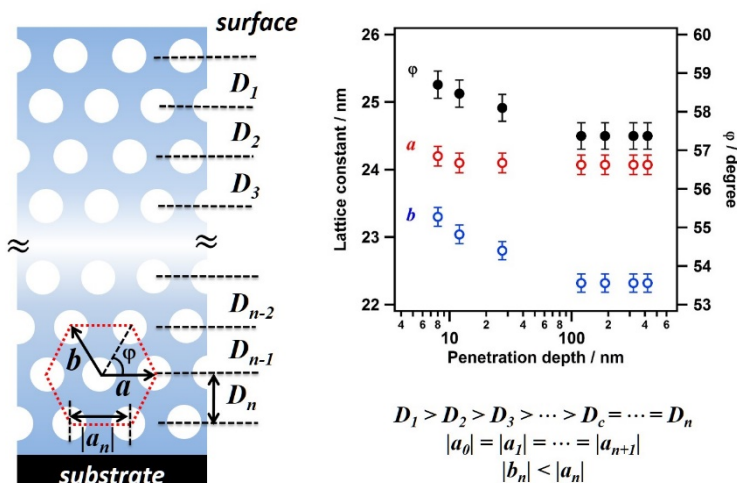


Figure 8. Depth dependence of lattice parameters of hexagonally packed cylindrical micro-domains.

解析の結果、薄膜内部におけるシリンダー状マイクロ相分離構造の格子定数の深さ方向への変化の様子を図 8 に示す。六方充填したシリンダーではあるが、正六角形状には位置しておらず、若干ひずんだ構造であることが分かった。さらに膜表面に

近づくとそのひずみが解消させていく傾向にあることも明らかとなった。詳細については文献 1) を参照いただきたい。

2.3 側鎖液晶高分子薄膜の液晶分子の配向性について

図9に示すようなシアノビフェニル基を側鎖に有するポリアクリレートにおいて、液晶メソゲンとなるシアノビフェニル基が形成する液晶の配向性について評価した例を示す。図8に示すように、メソゲンが基板に垂直に配向（ホメオトロピック配向）する時、スメクチック層は基板に平行になり、散乱（回折）ピークは q_z 方向に観測される。一方、メソゲンが基板に平行（プラナー配向）になるときは散乱ピークは q_y に観測されることとなる。この試料においてもテンダーX線を用いた

GISAXS から配向性に関する評価を行った。通常の硬X線（波長0.1~0.15nm）では、深さ方向への分解能はなく、散乱は膜全体からの情報をとらえてしまい。例えば配向がホメオトロピックである成分とプラナー配向である成分のどちらも観測され、試料中のどの部分でどちらの配向を優先しているかといった考察は不可能であった。

テンダーX線を用いれば、2.2で示した通り。その問題が解決できると考え、実験を行った。膜厚30nmの薄膜に対してテンダーX線GISAXS結果を図10に示す。入射角が浅いとき（図10左）には、スメクチック液晶からの散乱が q_z 方向に集中して観測されることが分かる。これは表面近傍では平行に配列したスメクチック層が形成されていることを意味する（ホメオトロピック配向）。入射角を大きくすることで初めて、 q_y 方向に矢印で示すスポットが観測された（図10右）。すなわち基板界面では図に示すようなプラナー配向をしていることを意味している。詳細は文献2）を参照いただきたい。

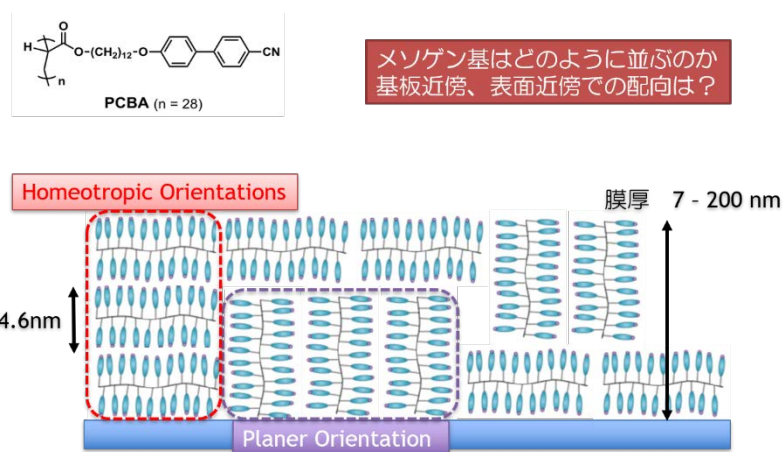


Figure 9. Illustration of the orientation of liquid crystal of polymer with side-chain liquid crystal units.

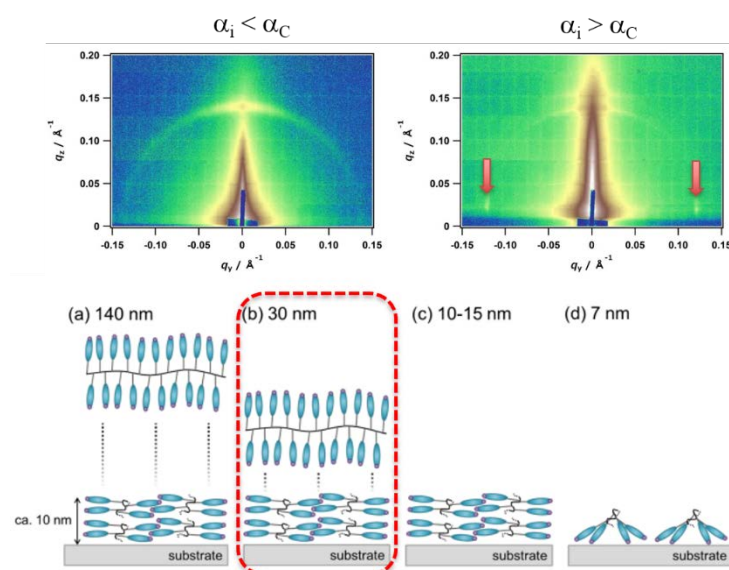


Figure 10. GISAXS patterns of polymer with side-chain liquid crystal units.

3. さいごに

射入射小角散乱法は薄膜の構造解析に有効である。数多くの実験例が多数あるので参考文献中の文献を参考にさせていただきたい。ここでは特徴として、X線の波長をテンダー領域まで広げること得られる特徴を紹介した。

4. 参考文献

1. I.Saito, T. Miyazaki, K.Yamamoto, *Macromolecules* **2015**, 48, 8190 – 8196.
2. D.Tanaka, T.Seki, S.Nagano, K. Yamamoto et al. *Langmuir* **2016**, 32, 3737 – 3745.

3. 山本勝宏 他, CSJ カレントレビュー 29 構造制御による革新的ソフトマテリアル創成 ブロック共重合体の精密階層制御・解析・機能化 / 化学同人
4. 山本勝宏 他, ブロック共重合体の構造制御と応用展開 (新材料・新素材シリーズ) / シーエムシー出版 (2018)
5. K. Yamamoto, X-ray Scattering, Chapter 3 "Grazing-Incidence Small Angle X-Ray Scattering in Polymer Thin Films Utilizing Low-Energy X-Rays" Edited by Alicia Esther Ares, InTech,