



## 高分子薄膜の相分離構造およびその配向解析

山本勝宏  
名古屋工業大学大学院工学研究科

### 1. 測定実施日

2016年12月24日10時 - 18時30分 (2シフト) , BL8S3

### 2. 概要

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の薄膜における詳細構造解析を行うため、あいちシンクロトロン BL8S3 ステーションにて斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定のトライアル的実験を行った。試料にポリメタクリル酸メチルとポリアクリル酸 *n*-ブチルからなるラメラ状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体 (PMMA-*b*-PnBA) を用いた。薄膜試料中で相分離構造は膜面に対して平行と垂直配向した成分が存在することが確認できた。さらに垂直方向と水平方向のラメラドメインの面間隔を比べると垂直方向がやや縮んだ構造であることが解析により分かった。

### 3. 背景と研究目的

互いに非相溶性成分からなるブロック共重合体は、マイクロ相分離構造と呼ばれるナノメートルサイズの周期的な構造を形成する。その特徴を利用して、様々な分野に応用が進められており、薄膜分野にも広がっている。薄膜中の構造を非破壊的に解析するには、斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 法が非常に有効であり、広く利用されてきた。あいちシンクロトロン光放射光施設での GISAXS 法の利用を施設としても初めて試み、その有効性を検討する。薄膜中の相分離構造の配向挙動や相分離構造の詳細解析を行ったので報告する。

### 4. 実験内容

原子移動ラジカル重合により合成したポリメタクリル酸メチルとポリアクリル酸 *n*-ブチルからなるブロック共重合体 (PMMA-*b*-PnBA) を準備した。数平均分子量 36,600、PMMA の体積分率が 39.4 vol% である。相分離構造はラメラ状ミク

口相分離構造を形成する。ラメラドメインの面間隔  $d$  は小角散乱測定により 23.8nm と求まっている。薄膜試料はブロック共重合体をトルエンに溶解させた溶液(10wt%)を準備し、スピんキャスト法によりシリコン基板の上に製膜した(厚みは400 nm)。試料を 160 度で 24 時熱処理したものを散乱実験に用いた。GISAXS 測定はあいちシンクロトロン光センターの BL8S3 にて遂行した。カメラ長は 2,252 mm、X 線の波長 0.15 nm、検出器には Pilatus 100K を用いた。

## 5. 結果および考察

図 1a および b に薄膜の GISAXS パターンを示す。それぞれ X 線の入射角度が異なる時に得られたパターンである。図中のすれすれ角  $\alpha_i$  (Grazing angle) は試料表面と X 線の進行方向のなす角を表すものである。便宜上、入射角と呼ぶことが多いが、本来の入射角の定義とは異なるため注意しなければならないため、ここでは“すれすれ角”と呼ぶ。GISAXS パターンには概略して入射 X 線からの散乱パターン(T)と入射 X 線が基板に反射した X 線からの散乱パターン(R)が多重に観測される。GISAXS 散乱パターンの  $q_z$  方向(膜面に対して垂直方向: out-of-plane)( $q$  は散乱ベクトルの大きさ  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ 、散乱角  $2\theta$ 、波長  $\lambda$ )の解析には試料表面での X 線の屈折と基板での反射を考慮して解析しなくてはならない。一方、 $q_y$  方向(膜面に対して水平方向: in-plane)は屈折の寄与は受けない。

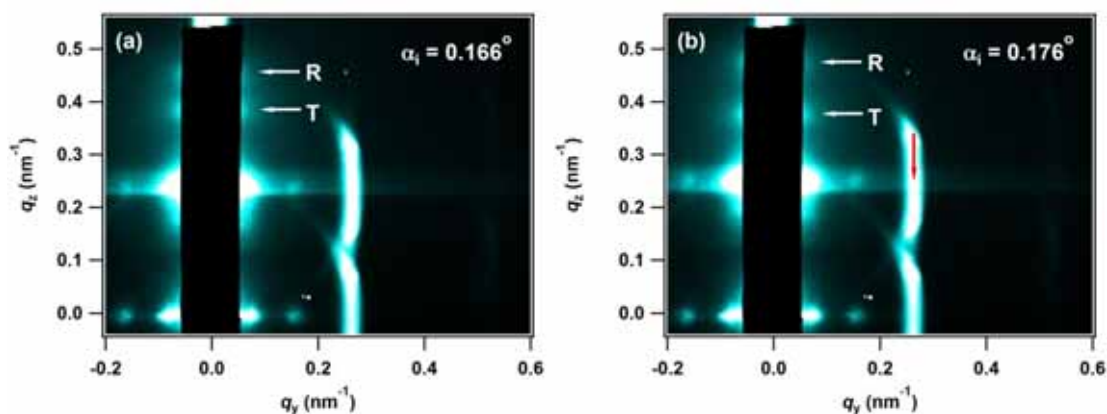


Fig.1. GISAXS patterns of PMMA-*b*-PnBA thin film at grazing angle of (a) 0.166 and (b) 0.176 degree.

図 1b に赤線で示す位置は in-plane 方向のミクロ相分離構造による散乱ピーク位置となる。この位置の散乱ベクトルの大きさ  $q_y$  から面間隔を求めると 23.8 nm と求まり、バルク状態での値に一致することを確認した。Out-of-plane 方向の面間隔については前述したように屈折の寄与を考慮し解析をする。白矢印で示す T

および R の位置に回折スポットが表れている（真の位置はビームストッパーに隠れた位置）ことが分かる。そこで、 $q_y = 0.0638 \text{ nm}^{-1}$  の位置での縦方向のラインプロファイルを図 2 に示す。図 2 の矢印で示す位置が、図 1 の白矢印の位置に対応するものである。すれすれ角が変わると回折スポットの位置が変化

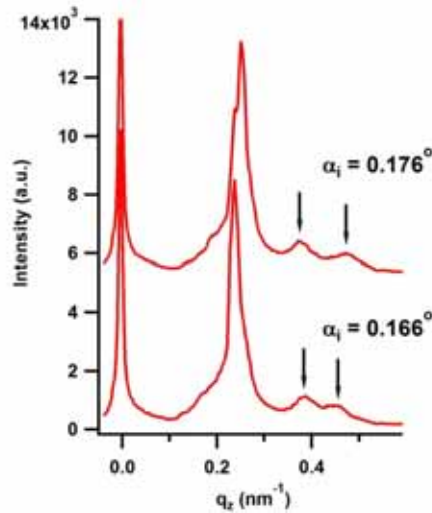


Fig.2. One dimensional profiles obtained by vertical cut at  $q_y = 0.0638 \text{ nm}^{-1}$  in Figures 1a and 1b. Arrows correspond to the white arrows (T and R) in Figure 1.

していることが分かる。概ね入射 X 線による散乱 T は角度依存性が小さく、反射 X 線による散乱 R は反射角度が大きくなることから広角側にずれる。

図 3 にすれすれ角に対して、回折スポットの出現した位置をプロットした。回折位置を解析する事で、out-of-plane 方向の面間隔が正確に求まる。ただし、屈折の寄与を考慮した歪曲波ボルン近似<sup>[1]</sup> (Distorted Wave Born Approximation: DWBA) により解析を行った。DWBA 理論によると out of-plane 方向の回折スポットの位置は次の式で表すことができる。

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \sin\alpha_i + \sqrt{\sin^2\alpha_c + \left(\frac{m\lambda}{d_z} \pm \sqrt{\sin^2\alpha_i - \sin^2\alpha_c}\right)^2} \right\}$$

ここで、 $\alpha_i$ はすれすれ角、 $\alpha_c$ はブロック共重合体表面の全反射臨界角、 $m$ は反射の次数（ここでは一次ピークしか観測されていないので 1 となる）、 $d_z$ は out-of-plane 方向の面間隔を表す。式中±の符号はマイナスが入射 X 線による散乱、プラスが反射 X 線による散乱を表す。試料の全反射臨界角は試料密度と X 線

反射率測定から求めた値であり、用いた X 線の波長においては  $0.158^\circ$  であった。観測されたスポット位置を最もよく再現する  $d_z$  は  $23.15 \text{ nm}$  であった。計算した結果を図 3 に実線で示した。 $d_z = 23.15 \text{ nm}$  は in-plane 方向およびバルクの値と比較すると若干小さい値である。膜厚方向の面間隔が狭いことが分かった。熱処理時間を延ばしていくと、バルクの値に近づくことも確認している。

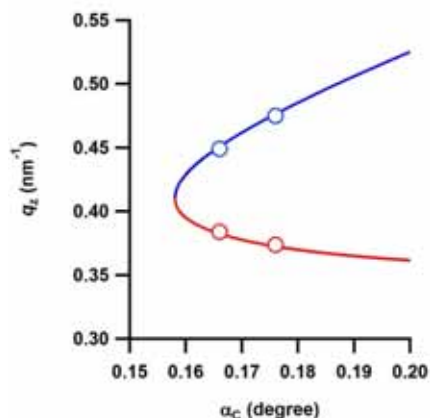


Fig.3. Diffraction spot positions from transmittance (red) and reflection (blue) X-ray. Lines indicated DWBA calculated diffractions.

## 6. 今後の課題

検出器に Pilatus100K を用いており、受光面が小さいためより広角側の情報が得にくい。検出器の位置をずらしながらデータを取得することも可能であるが、簡易のデータ変換プログラムを必要とする。今後、試料に合わせて検出器の配置を考えながら進めていく。

## 7. 参考文献

[1] P. Busch, M. Rauscher, D. -M. Smilgies, D. Posselste, and C. M. Papadakis, *J. Appl. Cryst.* **39**, 433-442 (2006).