

# ラボスケールの GI-SAXS 測定によるミクロ相分離構造の配向評価

原 光生<sup>1</sup>・土肥知樹<sup>1</sup>・日影達夫<sup>2</sup>・二村佑樹<sup>1</sup>・永野修作<sup>1,3,4</sup>・関 隆広<sup>1</sup>

## Abstract

Block copolymers form microphase-separated structure by self-assembly. The microphase-separated structures in block copolymer films are useful as advanced nanolithographic templates. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GI-SAXS) measurement provides structural aspects on both periodic structures and their orientation of the microphase-separated structure in films, which is powerful tool to evaluate the microphase-separated structures. GI-SAXS measurements generally have been performed by using synchrotron radiation source. Recently, we fabricated a GI-SAXS system using laboratory-scale SAXS diffractometer with GI attachment. By adjusting beam diameter, beam stopper, camera length, and incident angle, we optimized the conditions for the GI-SAXS measurement. Our system indicates the performance to obtain small-angle scattering corresponding to over 60 nm periodic structure. We note herein technical know-how about GI-SAXS measurement for the microphase-separated structure using laboratory diffractometer.

## 1. はじめに

自己集合的に形成されるブロック共重合体のミクロ相分離構造は、メソオーダーの周期構造を大面積にて再現よく構築できるため、ナノ/メソ材料の創出に有用である。近年、ボトムアップ型リソグラフィーとしての応用を目指した、ミクロ相分離構造の配向制御に関する研究がさかに行われている。<sup>1-6)</sup> ミクロ相分離構造の配向評価としては電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いた手法が一般的であるが、得られるのは局所的な構造のみであり、膜全体（表面・内部）の同時観察は困難である。本稿では、膜の表面および内部を含めた巨視的な領域を同時観察する手法として、二次元検出器を用いた GI-SAXS 法を紹介したい。二次元検出器を用いた GI-SAXS 測定は、膜全体における周期構造の有無ならびにその配向に関する情報が同時に得られるため、ナノ～メソ構造の評価ツールとして非常に有効である。測定前のサンプルの加工処理も必要としない。<sup>7)</sup> ただし、ミクロ相分離構造は通常の X 線回折にてターゲットとする周期構造のオーダーよりも比較的大きく、それ由来の散乱はダ

イレクトビーム近傍の小角領域に観測される。GI-SAXS 測定にてミクロ相分離構造由来の散乱を評価する場合、従来はシンクロトロン放射光施設を利用するのが一般的であった。これは、入射 X 線のビーム径が小さくても十分な強度が得られる高輝度 X 線が GI-SAXS 測定に必要とされるためである。

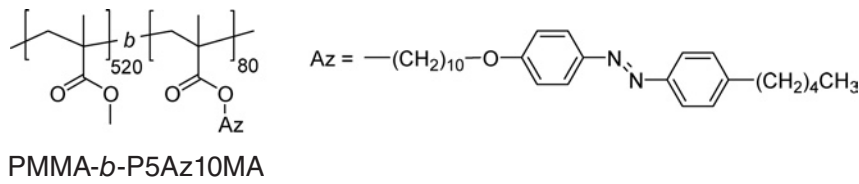
GI-SAXS 測定によるミクロ相分離構造の配向評価がラボスケールにて簡便に行えるようになれば、研究スピードの向上ならびにこの関連分野の技術発展につながるかと期待できる。我々は、測定条件（薄膜サンプルへの X 線入射角など）を精密に制御することで、ラボスケールの X 線回折装置（名古屋大学超強力 X 線回折実験室 NANO-Viewer）を用いた GI-SAXS 測定においても 60 nm を超える大きな周期構造由来の散乱を検出することに成功している。本稿では、ラボ装置における GI-SAXS 測定によって、我々が最近得た知見を紹介する。

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻

<sup>2</sup>名古屋大学超強力 X 線回折実験室

<sup>3</sup>名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

<sup>4</sup>JST-さきがけ



## 2. 試料の調製

GI-SAXS 測定のための標準試料として、二段階の原子移動ラジカル重合法にて合成した、ポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリアゾベンゼンメタクリレート (P5Az10MA) からなるブロック共重合体 PMMA-*b*-P5Az10MA を用いた。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 75000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.27、各成分のユニット比は PMMA : P5Az10MA = 520 : 80 (P5Az10MA の体積分率 0.45) の PMMA-*b*-P5Az10MA を用いた結果を本稿では述べる。この PMMA-*b*-P5Az10MA は、バルク状態において面間隔 68 nm のラメラ状マイクロ相分離構造を形成することがわかっており、GI-SAXS 測定での  $2\theta$  分解能を評価する標準試料として適していると判断した。

PMMA-*b*-P5Az10MA 薄膜は、ポリマー濃度 0.2 wt% のクロロホルム溶液を石英基板上にスピニングキャストし、130°C にて 1 時間のアニール処理を施すことで調製した。膜表面と基板との高低差を簡易型原子間力顕微鏡にて測定することで、膜厚を約 20 nm と見積もった。この薄膜を四酸化ルテニウム蒸気下に 10 分間暴露させること

で、ブロック共重合体の P5Az10MA 部位を選択的に金属ルテニウム染色した。四酸化ルテニウム蒸気は、塩化ルテニウム (III)  $\cdot n$  水和物と次亜塩素酸ナトリウムを室温にて混合することで調製した。染色後の PMMA-*b*-P5Az10MA 薄膜を GI-SAXS 測定のための標準試料とした。

## 3. X線入射角と面内散乱強度の関係

GI-SAXS 測定において、X線入射角が不適切であると正確なデータが得られない。そのため、マイクロ相分離構造の配向を GI-SAXS 測定にて精密に評価するにあたり、最適な X線入射条件を検討する必要があった。ラボ装置のなかで最高レベルの X線輝度 (45 kW/mm<sup>2</sup>) をもつ超高輝度 X線発生装置 FR-E (リガク) を用いて、入射角と散乱 X線強度の相関を調べた。サンプルの角度制御ステージとして ATS-C310-EM (中央精機)、高さ制御ステージとして ALV-300-HM (中央精機) を用いた。X線入射角の分解能は 0.0008° であり、パルス信号にて角度制御を行った。φ0.3 mm のコリメータにて絞られた CuK $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154$  nm) を薄膜サンプルに照射

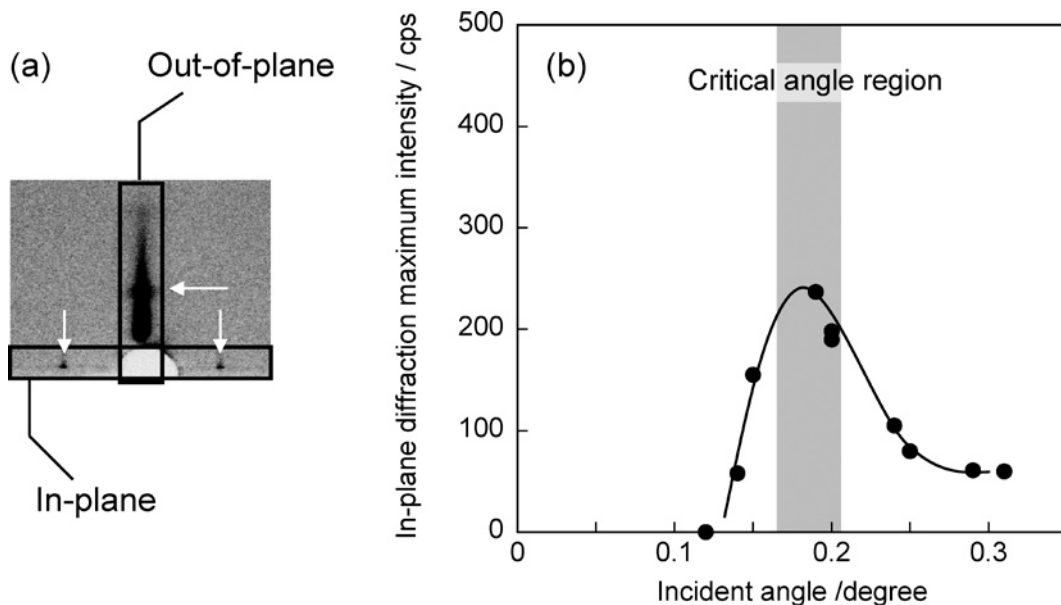


Figure 1. Imaging plate obtained by GI-SAXS measurement of PMMA-*b*-P5Az10MA spincoated film (a). Incident angle vs in-plane diffraction maximum intensity for the GI-SAXS measurement (b).

し、サンプルからの散乱 X 線を 300 mm 四方のイメージングプレートが組み込まれた二次元検出器 R-AXIS IV (リガク) にて検出した。ビームストッパーに  $\phi 1.6$  mm および厚さ 6.0 mm のタングステンを用い、カメラ長は 300 mm、X 線照射時間は 3 分とした。

FR-E を用いた GI-SAXS 測定にて得られたイメージングプレート像を図 1a に示す。基板平面を基準として面内および面外方向の  $2\theta = 2.6^\circ$  の位置に散乱が観測された。Bragg の式から算出した面間隔  $d$  は 3.4 nm であり、この散乱はマイクロ相分離構造由来ではなく、アゾベンゼンのスメクティック液晶構造由来の散乱であることがわかる。<sup>8)</sup> FR-E を用いた場合、ビームストッパーの位置やカメラ長の制限により、マイクロ相分離構造の散乱領域を測定することができない。そのため、GI-SAXS 測定の条件出しはアゾベンゼン液晶構造をターゲットとして行った。

X 線のサンプルへの入射角と面内散乱強度の関係を図 1b に示す。面内散乱強度は極大値をもち、最適な X 線入射角が存在することは明らかである。これは、GI-SAXS 測定において X 線入射角の精密な制御が重要であることを示唆するデータである。散乱強度が最大となるときの X 線入射角は臨界角（この場合は約  $0.2^\circ$ ）に近い値であり、X 線入射角は臨界角近傍に設定することが好ましいことがわかる。また、入射角が臨界角から遠ざかると顕著に散乱強度が減少することから、入射角の制御には  $0.01^\circ$  程度のあおり角分解能が最低限必要である。入射角が臨界角よりも小さすぎる場合は、入射 X 線は膜の表面で全反射して膜内部まで屈折しないため、膜内部構造からの散乱が満足に得られない。一方で、入射角が臨界角よりも大きすぎる場合には、屈折 X 線の発生が主となり、検出器に到達しない散乱 X 線の割合が増える。最適な X 線入射角（散乱 X 線強度が最大となる入射角）が存在するのは、上記の理由によると考えられる。

#### 4. GI-SAXS 測定における $2\theta$ 分解能の評価

PMMA-*b*-P5Az10MA 薄膜におけるマイクロ相分離構造の配向評価は、ナノスケール X 線構造評価装置 NANO-Viewer (リガク) および二次元検出器 (イメージングプレート) を組み合わせた GI-SAXS 測定にて行った。装置の光学系概略を図 2 に示す。サンプルのあおり制御ステージとして ATS-C316-EM (中央精機)、高さ制御ステージとして ALV-300-HM (中央精機) を用いた。X 線入射角の分解能は  $0.0015^\circ$  であり、測定時の X 線入射角は、サンプルの臨界角近傍の  $0.2^\circ$  とした。CuK $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154$  nm) をピンホールスリット (1st; 0.2 mm, 2nd; 0.1 mm, 3rd; 0.3 mm) にて  $\phi 0.3$  mm に絞り、サンプルからの散乱 X 線を 127 mm 四方のイメージングプレート BAS-IP SR 127 (富士フイルム) にて検出した。ビームストッパーは幅 2.0 mm  $\times$  長さ 5 mm  $\times$  厚さ 1.0 mm の矩形のタングステンを用い、カメラ長は 960 mm に設定した。この測定条件 (スリット、ビームストッパー幅、およびカメラ長) は、現在、超強力 X 線回折実験室での GI-SAXS 測定において最も小角領域をターゲットとする際の条件である。なお、X 線照射時間は 12 時間とした。

NANO-Viewer を用いた GI-SAXS 測定の結果を図 3 に示す。面内方向  $2\theta = 0.14^\circ$  の位置に散乱ピークが生じ、Bragg の式から算出した面間隔  $d$  の値は 63 nm であった。この  $d$  値はバルク状態で得られるラメラ状マイクロ相分離構造の面間隔 (68 nm) とよい一致を示し、また、二次および三次に相当する  $2\theta$  位置にもわずかな散乱が観測されたことから、ラメラ状マイクロ相分離構造由来の散乱であると帰属した。散乱ピークが基板面内方向にのみ観察されたことから、ラメラ状マイクロ相分離構造は基板上面にて縦縞のように垂直配向していることが明らかとなった。

PMMA-*b*-P5Az10MA 薄膜の表面の電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察像を図 4 に示す。無秩序な縞

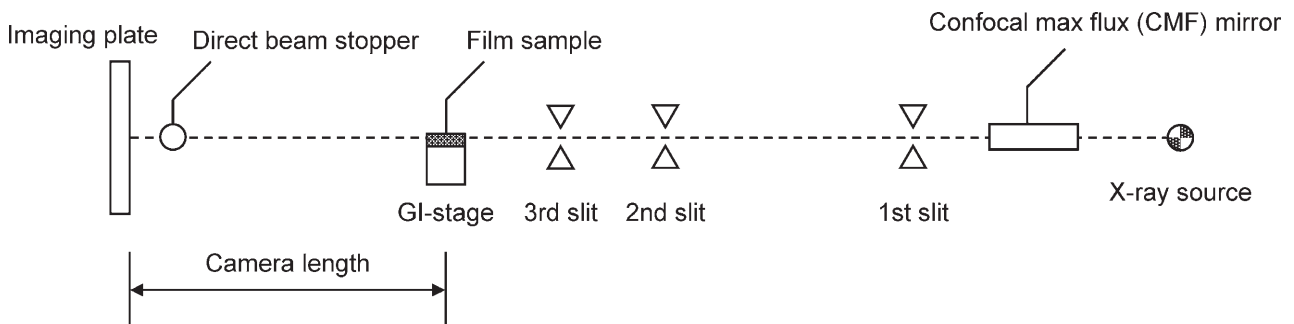


Figure 2. Optical system for NANO-viewer.

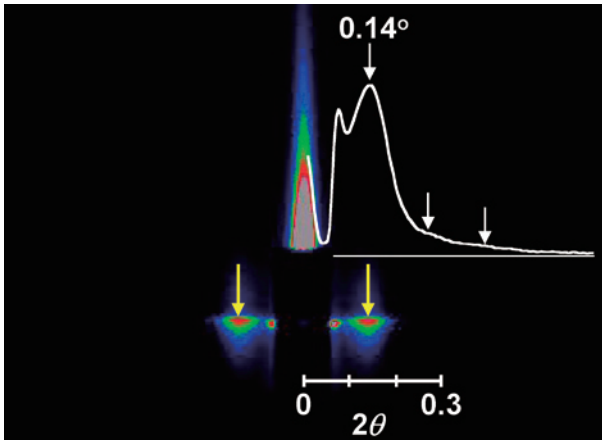


Figure 3. GI-SAXS pattern of PMMA-*b*-P5Az10MA spincast film.

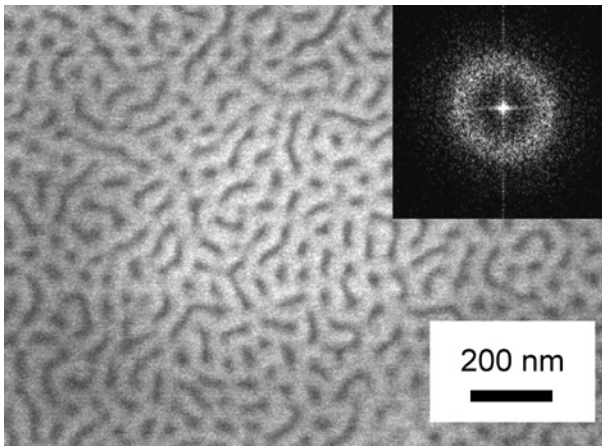


Figure 4. FE-SEM Image of PMMA-*b*-P5Az10MA spincast film. The inset shows a 2D fast Fourier transfer of the pattern.

模様が観察された。FE-SEM 像のフーリエ変換処理にて縞のピッチは約 65 nm と見積もった。この周期間隔は、GI-SAXS 測定にて得られたマイクロ相分離構造の面間隔に近い値であり、60 nm 程度の大きさの周期構造は GI-SAXS 測定にて適切に評価できていると判断した。

また、同一サンプルを、より大きなピンホールスリット (1st; 0.5 mm, 2nd; 0.25 mm, 3rd; 0.6 mm) 条件にて GI-SAXS 測定した。このときの X 線の絞りビーム径は 0.8 mm である。ビームストッパー幅、カメラ長、X 線入射角は変更せず、X 線照射時間は 5 分とした。ビーム径が 0.3 mm および 0.8 mm のときの GI-SAXS 測定にて得られたイメージングプレートの面内方向の散乱強度プロファイルを図 5 にそれぞれ示す。φ0.8 mm のときは、5 分というラボレベルでは比較的短時間の X 線照射であるにもかかわらず、マイクロ相分離構造由来の散乱が確認

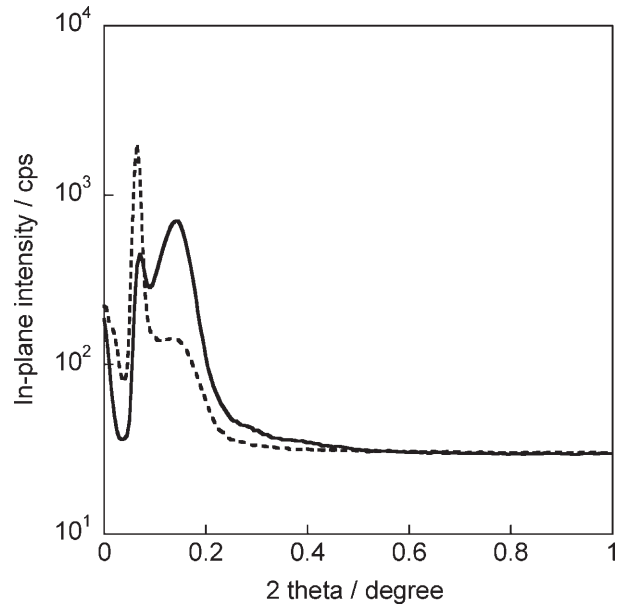


Figure 5. In-plane intensity profiles obtained by GI-SAXS measurements of PMMA-*b*-P5Az10MA spincast film. Solid line; narrow slit ( $\phi$ 0.3 mm) for 12 h exposure, dashed line; wide slit ( $\phi$ 0.8 mm) for 5 min exposure.

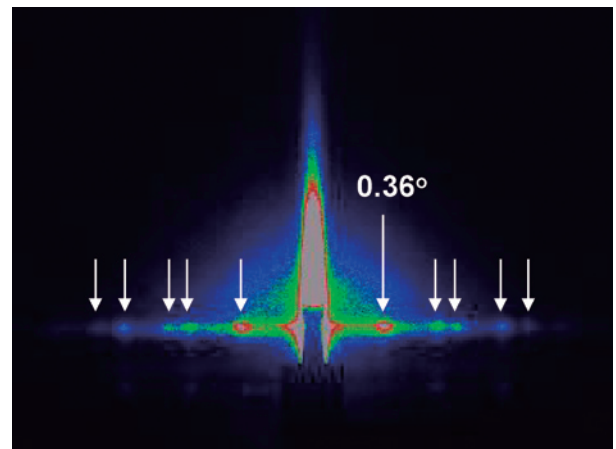


Figure 6. GI-SAXS pattern of PHS-*b*-PS spincast film.

できた。しかし、ビーム径が小さい方が、明瞭な散乱ピークであった。ビーム径が大きい場合に散乱が不明瞭となったのは、ビーム径の拡大によるダイレクトビームおよび散乱 X 線の発散角の増大が原因と考えられる。ビーム径は  $2\theta$  分解能に強く依存するため、超小角領域に散乱が生じるようなサンプルの場合は、ビーム径を小さくした方がより精度の良いデータが得られる。ただし、X 線ビーム径と入射 X 線強度はトレードオフの関係にあり、効率的な測定を行うためには常に小さなビーム径が



望ましいというわけではなく、状況に応じたスリットの選定が重要である。

## 5. シンクロトロン放射光施設との比較

ここでは、新たにポリ(4-ヒドロキシスチレン) (PHS) とポリスチレン (PS) からなるブロック共重合体 PHS-*b*-PS 薄膜を用いて評価する。数平均分子量 ( $M_n$ ) は 34000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.10、PS の体積分率 0.80 の PHS-*b*-PS を用いた。これまでに、ポリエチレングリコール (PEG) をドーブした PHS-*b*-PS 溶液からスピネクキャスト膜を調製し、最終的に PEG を除去することで、高度に垂直配向したシリンダー状マイクロ相分離構造が得られることが報告されている。<sup>9)</sup> シンクロトロン放射光施設 SPring8 における GI-SAXS 測定ではマイクロ秒程度の照射にて五次の高次散乱まで観測されていた。この PHS-*b*-PS スピネクキャスト膜を超強力 X 線回折実験室 NANO-Viewer にて GI-SAXS 測定した。ピンホールスリットの条件は、1st; 0.5 mm, 2nd; 0.25 mm, 3rd; 0.6 mm (ビーム径 0.8 mm) とし、ビームストッパー幅、カメラ長、X 線入射角の条件は PMMA-*b*-P5Az10MA を測定したときと同様である。図 6 は、照射 1 時間のときのイメージングプレート像である。SPring8 における測定データと同様に、面内方向に五次の高次散乱まで確認できた。イメージングプレートに写ったビームストッパーの影の位置から、理論的には  $2\theta = 0.08^\circ$  ( $d = 100$  nm) に相当する大きさの周期構造が評価可能であると考えられる。ラボでの測定は、シンクロトロン放射光施設での測定に比べるとはるかに時間がかかるものの、 $2\theta$  分解能に関しては同等レベルと判断できる。

## 6. まとめ

入射 X 線のビーム径、ビームストッパー幅、カメラ長、ならびに X 線入射角を最適な条件に設定することにより、60 nm 程度の大きさの周期構造由来の散乱をラボスケールの X 線回折装置を用いた GI-SAXS 測定にて検出することに成功した。特に、サンプルへの X 線入射角が重要であり、入射 X 線のビーム径を小さくしても X 線入射角を臨界角近傍の最適値に設定することで、散乱 X 線を高効率に検出できることを明らかとした。また、入射 X 線のビーム径が小さいほど高分解能なデータが得られるが、ビーム径と入射 X 線強度はトレードオフの関係であるため、効率的かつ精度のよい測定のためにはターゲットとする小角領域に応じたビーム径の調整が重要であることがわかった。ラボでの測定にはシンクロ

トロン放射光施設とは比較できないくらい長い照射時間を必要とするが (シンクロトロン放射光ではマイクロ〜ミリ秒で検出できるものが、ラボ装置では数分〜数時間かかる)、 $2\theta$  分解能に関してはシンクロトロン放射光施設と同等レベルを達成しており、時分割測定などの特殊な条件下での測定を行わないのであれば、十分活用できる測定クオリティである。今後、GI-SAXS 測定がラボレベルで活発になり、より身近な測定手法となることで、配向性ナノ材料に関する研究のますますの発展を期待したい。

## 謝辞

PHS-*b*-PS の薄膜サンプルを提供して下さった、名古屋工業大学 山本勝宏先生に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) J. Y. Chen, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 3657.
- 2) M. P. Stoykovich, M. Müller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science*, 2005, **308**, 1442.
- 3) S. Xiao, X. Yang, E. W. Edwards, Y.-H. La, P. F. Nealey, *Nanotechnology*, 2005, **16**, S324.
- 4) V. R. Koganti, D. Dunphy, V. Gowrishankar, M. D. McGehee, X. Li, J. Wang, S. E. Rankin, *Nano Lett.*, 2006, **11**, 2567.
- 5) E. M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller, H.-C. Kim, *Nano Lett.*, 2005, **10**, 2014.
- 6) Y. Morikawa, S. Nagano, K. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda, T. Seki, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 883.
- 7) B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4311.
- 8) T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules*, 2009, **42**, 312.
- 9) T. Matsutani, K. Yamamoto, *J. Phys.: Conference Series*, 2011, **272**, 1.