

 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016AM0017 実験課題名(Title of experiment) 斜入射中性子散乱を用いたブロックコポリマーの内部構造解析(トライアル ユース) 実験責任者名(Name of principal investigator) 堀内 雄史 所属(Affiliation) 日産化学工業(株)		装置責任者(Name of responsible person) 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL20 実施日(Date of Experiment) 2017.1.22.

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>シリコン基板上に誘導自己組織化したブロックコポリマー (BCP) の構造形態について、これまで X 線を用いた斜入射小角散乱測定 (GI-SAXS) を中心に検討を行ってきた。しかし、GI-SAXS では基板表面の周期構造が優先的に観察できるものの、基板界面では多重散乱の影響を受け、正確な有機薄膜の内部構造の評価を行うことが難しかった。そこで、本研究では中性子線がシリコン基板を容易に貫通できる点に注目し、斜入射中性子散乱 (GI-SANS) をシリコン基板側から測定し、シリコン基板付近での BCP の構造状態を観察することを目的とした。</p> <p>BCP の構造状態を観察するため、以下の 2 種類の方法で構造状態を区別した。</p> <p>(1) 膜厚依存性</p> <p>BCP の周期は膜厚の変化により、周期構造が乱れることが分かっている。そこで、同一の BCP で膜厚を変化させた試料を作成し、その違いを評価することを目的とした。</p> <p>(2) O₂ ガスエッチング時間依存性</p> <p>O₂ ガスエッチングで BCP の一方の成分を優先的に削ることで、空気/有機物界面をもつ周期構造が作成可能である。O₂ ガスエッチング時間を変化させると、BCP の削れの程度が異なるため、その構造状態の違いを評価することを目的とした。</p>

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

今回用いたブロックコポリマーはポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)の共重合体で分子量はそれぞれ 21kDa のもの(PS(21k)-b-PMMA(21k))を使用した。約 0.5mm 厚の Si 基板は、PS-r-PMMA を塗布し中性化処理を行った。ブロックコポリマーは酢酸ブチルに溶解した後、スピンキャストにより中性化した基板に塗布した。塗布後の基板をアニール温度 240°C で焼成し、膜厚を光干渉計にて測定した。測定用に以下のような試料を調製した。

- (1)BCP の膜厚を変化させた(100nm、300nm)シリコン基板
- (2)O₂ ガスエッチング時間を変化させた(7 秒、15 秒、20 秒)シリコン基板(膜厚は 100nm)
- (3)何も塗布していないシリコン基板

2.2 実験方法(Experimental procedure)

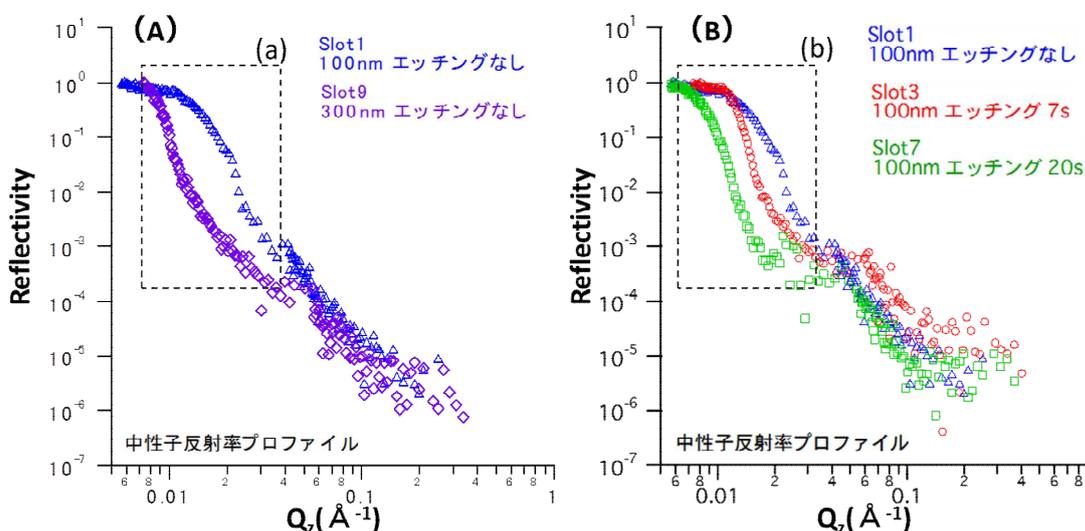
上記シリコン基板を 5cm 角にカットし、iMATERIA(BL20)の小角散乱機能として新たに開発された斜入射中性子散乱(GI-SANS)の測定を実施した。シリコン基板側からの測定が目的であったが、まずは中性子における BCP の小角散乱状態を確認するため、基板表面からの測定を実施した。膜内部への侵入度合いを制御するため、基板の傾斜角度を変化させた測定を行った。低角側は $\omega=0.5^\circ$ 、広角側は $\omega=2.0^\circ$ とし、測定時間は低角で 10 分、高角で 30 分とした。

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

今回時間内に測定出来たサンプルは膜厚を変化させた試料 2 点 (100nm, 300nm)、エッチング時間を変化させた試料 2 点 (7 秒、20 秒)、および比較用の何も塗布していないシリコン基板の 1 点であった。目的であった GI-SANS についてはいずれの試料においても明確に観測することは出来なかった。今回観測出来なかった理由としては、中性子線が X 線に比べ感度が低いことが原因だと考えている。GI-SANS を観測するためには露光時間をより長くするか、膜厚をさらに厚くすることが重要だと考えられ、今後の課題とする。一方で、測定側の不備がないかどうかを含め、茨城大の方で、本サンプルで改めて GI-SANS の測定が可能かどうかの再検証を行う予定。

一方で、今回の測定試料において、中性子反射率は各サンプルにおいて観測された。各反射率のプロファイルを Fig.1 に示した。Fig.1(A)では膜厚の異なる試料の、Fig.1(B)ではエッチング時間の異なる試料の反射率のプロファイルを示した。図中、破線領域 (a)と (b)は散乱長密度に依存する減衰を示しており、今回、膜厚やエッチングによって薄膜の散乱長密度が異なることが分かった。



反射率においても基板界面の情報を反映しているため、X 線の反射率と比較しながら、今後、解析を行う。

4. 結論(Conclusions)

薄膜基板上に配列させた BCP の周期構造について GI-SANS を明確に観測することは出来なかった。中性子線のエネルギーが弱いことが原因ではないかと推定している。本件に関しては、茨城大の方で、改めて検証を行い、GI-SANS 測定が可能かどうかの検証を行う予定。一方で、中性子の反射率を観測することが出来た。反射率も内部構造を推定する上で有用である可能性がある。今後、GI-SANS の測定条件の検討を行うとともに、中性子の反射率と X 線反射率を比較し、解析を進める予定。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

今回の目的であった GI-SANS については成果を得ることが出来なかったため、今後、検討が必要。また、シリコン基板側からの測定も未検討。茨城大の方から斜入射測定の再チャレンジを行う旨を伺っており、その結果に期待したい。一方で中性子を用いた反射率については想定していなかったが、内部構造を反映するため、他の材料などへの展開も考えたい。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)
目的の GI-SANS の信号が得られなかったのは、中性子強度が弱かったためと推定している。今後の茨城大の再検討で良い結果が出ることに期待したい。一方で、中性子の反射率に関しては、想定していなかったデータのため、今後、解析を行った上で判断したい。