

先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進

利用報告書

課題番号:	2014I007
研究責任者:	山口 徹、日本電信電話株式会社
利用施設:	高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-6A
利用期間:	2014年10月~2015年6月

X線小角散乱法によるブロック共重合体の構造解析 Structural analysis of block copolymers by small-angle X-ray scattering method

山口 徹 Toru Yamaguchi

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 NTT Corporation, NTT Basic Research Laboratories

<u>アブストラクト</u>:

Sub-10-nm リソグラフィ技術として期待されている誘導自己組織化技術に用いられるブロック共重 合体構造解析を小角 X 線散乱(SAXS)法及び斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)法により調べ、解像性の限 界を明らかにした。その結果、ポリスチレンとポリジメチルシロキサンのブロック共重合体 (PS-*b*-PDMS)のキャスト膜にて、7-nm ハーフピッチ(hp)のシリンダ構造を形成できることを SAXS 解析により明らかにした。また、PS-*b*-PDMSの単層膜にて形成されるシリンダ構造の周期を GISAXS 解析により決定できることを明らかにした。本結果は、SEM や AFM などの局所的な構造解析手法と 組み合わせることにより、SAXS/GISAXS 解析が非常に強力な手法となることを示している。

Structural analysis of block copolymers that are used in directed self-assembly technique, which is a promising for sub-10-nm lithography, was performed using both small-angle X-ray scattering method and grazing incidence small-angle X-ray scattering methods and the limit of resolution was revealed. As a result, it was clarified that the cylindrical domains with 7-nm hp can be formed in a block copolymer film of polystyrene and polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS) using SAXS analysis and also that the period of the cylindrical domains formed in a single layer film can be determined using GISAXS analysis. These results indicate that the SAXS/GISAXS analysis would be a powerful technique in combination with local structural analysis method such as scanning electron microscope or atomic force microscope.

キーワード: リソグラフィ、ブロック共重合体、ミクロ相分離、誘導自己組織化

<u>1. はじめに</u>:

半導体微細加工技術の進展により、現在19nmハ ーフピッチ(hp)の NAND 型フラッシュメモリを 量産することが可能になってきている。この微 細化技術の劇的な進展は高解像リソグラフィ技 術に支えられてきた。しかしながら、これまで 微細化技術を牽引してきた光リソグラフィ技術 は、量産レベルで 38nm hp でその解像限界を迎 えた。それ以降の微細化では、二回露光による ピッチ分割法やスペーサー技術によるダブルパ ターニング法が用いられている。しかしながら、 sub-10nmの解像性を実現するためには、光リソ グラフィに代わる革新的なリソグラフィ技術の 開発が期待され、EUV(極端紫外線リソグラフィ)、 ナノインプリント法、あるいはマスクレス電子 線露光法といった様々な露光法が提案され、研 究開発が進んでいる。中でも、ブロック共重合

体のミクロ相分離構造を用いたブロック共重合 体リソグラフィ^{III}は注目を浴びており、近年急 速に研究開発が進んでいる。

ブロック共重合体リソグラフィ(BCL)技術は、 ブロック共重合体薄膜中で形成した単層のミク ロ相分離ドメインをパターニングのテンプレー トとして用いることを特徴としたボトムアップ 技術であり、分子レベルの解像性をもつ超高解 像リソグラフィ技術として期待されている。さ らに、光リソグラフに代表されるトップダウン 技術と組み合わせることにより、ミクロ相分離 ドメインの精密な配列配向制御が可能となる。 さらに片方のドメインを選択的に除去すること により、デバイス回路パターンの基本パターン であるコンタクトホール(C/H)やライン&スペー ス(L&S)パターンを形成できる。例えば、球状相 や垂直配向シリンダ相は C/H パターン形成に、 面内配向シリンダ相や垂直ラメラ相はL&Sパタ ーン形成に、それぞれ用いることができる。本 融合技術は、Directed Self-Assembly(DSA,誘導 自己組織化)と呼ばれており、グラフォエピタキ シ法^[2]や化学エピタキシ法^[3]等、種々の手法が提 案されている。

ブロック共重合体を用いた DSA 技術へ求めら れる性能は、先端レジスト材料への要求性能と 基本的に同じであり、解像性・ラインエッジ(幅) ラフネス(LER/LWR)・欠陥等の因子について、 可能な限り低減することが求められる。弊社で は、グラフォエピタキシ技術を用いた DSA 技術 によりパターンを形成しているが、パターンの 評価方法は原子間力顕微鏡(AFM)や走査電子顕 微鏡(SEM)のみであり、ミクロン領域での局所的 な構造評価に限定されていた。しかも、ナノ構 造の観察は非常に困難であり、片方のドメイン の選択除去・基板への転写等の破壊処理をして コントラストを増大させて観察する必要があり、 ミクロ相分離構造そのものを直接非破壊で観 察・評価することは困難である。さらに、ミク ロ相分離構造のサイズが sub-10nm領域になると、 観察することさえ困難になることが容易に予想 される。このような状況の中、sub-10 nm hp のパ ターン形成のためのブロック共重合体材料探 索・配向ガイドパターンのレイアウト設計を、 既存の評価手法のみで行うのは評価のスループ ットが悪く、研究開発のスピードが鈍化する恐 れがあり、既存の評価手法とは全く異なり、か つ相補的なナノ構造評価手法の確立が急務とな っている。そこで本研究では、ブロック共重合 体のミクロ相分離構造の周期・配向特性等の巨 視的(ウェハスケール)評価手法として、X線回折 法を取り上げ、その性能評価を行うことを主目 的とする。

BCL技術では、ミクロ相分離構造のサイズ及 び周期がそのままパターンサイズ及び周期とな るため、ミクロ相分離構造のサイズ及び周期の 正確な値を把握することが配向ガイドパターン の設計上非常に重要となる。また、ミクロ相分 離構造の誘起には臨界分子量が存在し、それ以 下の分子量を持つブロック共重合体ではミクロ 相分離が起きないため、臨界分子量を把握する ことは、ブロック共重合体の材料開発において 解像性の観点から非常に重要となる。そこで本 研究では、DSA技術を用いない単純な平坦面上 で形成されるミクロ相分離構造のサイズ及び構 造周期の測定を主目標とする。さらに、構造周 期だけでなく、界面ラフネスの評価も今後ます ます重要性が増してくることが予想されること から、界面ラフネスの抽出に関する予備的評価 を行うことを第2の目標とする。

2. 実験:

ブロック共重合体のミクロ相分離構造について、 (1)バルク試料、及び(2)薄膜試料でのサイズ及び 構造周期をX線小角散乱(SAXS)法、及び斜入射X 線小角散乱(GISAXS)法により行い、 SAXS/GISAXS法による構造周期測定の性能評 価を2回のビームタイムを用いて行った。1回目 のビームタイムでは、作製したサンプルの適合 性の確認、及び測定法の習得に重点を置きつつ 測定を行い、2回目のビームタイムでは、1回目 の結果を基に、試料水準及び測定条件の水準を 改めて設定し、本測定を行った。

2-1. ブロック共重合体材料

ブロック共重合体材料としては、①ポリスチレ ン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)の ブロック共重合体(PS-b-PMMA)、②ポリスチレ ン(PS)とポリジメチルシロキサン(PDMS)のブロ ック共重合体(PS-b-PDMS)を用いた。前者は既存 の半導体プロセスとの整合性が高く、BCL技術 の標準材料(第1世代)として知られており、後者 はドメイン間の反発力が大きく、いわゆる高 χ パラメータブロック共重合体材料として知られ、 sub-10nm hpパターン材料(第2世代)として有望 視されている。各種ブロック共重合体は、米国 Polymer Source社から購入したものを精製等行 わずにそのまま用いた。用いたブロック共重合 体の水準を表1に示す。PS-b-PMMAでは、ラメ ラ相を形成すると予想される組成比について5 分子量水準、PS-b-PDMSでは、球状相及びシリ ンダ相を形成すると予想される組成比について

表1. 各種ブロック共重合体の分子量

サンプル名	分子量 (Mn)			
PS- <i>b</i> -PMMA (ラメラ相)				
SMMA 50-48	50,000- <i>b</i> -48,000			
SMMA 38-36.8	38,000- <i>b</i> -36,800			
SMMA 18.5-18	18,500- <i>b</i> -18,000			
SMMA 10-10	10,000- <i>b</i> -10,000			
SMMA 5-5	5,000- <i>b</i> -5,000			
PS-b-PDMS (球状相)				
SDMS 47.1-9	47,900- <i>b</i> -9,000			
SDMS 22.5-4.5	22,500- <i>b</i> -4,500			
SDMS 11.6-2.2	11,600- <i>b</i> -2,200			
SDMS 5.6-2.2	5,600- <i>b</i> -2,200			
PS-b-PDMS (シリンダ相)				
SDMS 31-14.5	31,000- <i>b</i> -14,500			
SDMS 12-3	12,000- <i>b</i> -3,000			
SDMS 10-3	10,000- <i>b</i> -3,000			
SDMA 6.3-2.4	6,300- <i>b</i> -2,400			
SDMS 5.2-2.1	5,200- <i>b</i> -2,100			

それぞれ4分子量水準及び分子量水準のサンプ ルを用いた。

2-2. 試料作製

SAXS測定用の試料には、各種ブロック共重合体のキャスト膜を使用した。ブロック共重合体の8wt%のトルエン溶液をガラスシャーレに入れ、蓋をして数週間放置して、自然乾燥させ、厚さ数百ミクロンのキャスト膜を作製した。残念ながら、多くの低分子量ブロック共重合体では、自立したキャスト膜は形成できず、粉々になってしまった。そこで、ワッシャ(M4)の片面にカプトンフフィルムを貼り付けたサンプルホルダーを作成し、ワッシャの穴部分にキャスト膜を入れ、真空オーブンにて175℃x48時間の熱処理を行い、ミクロ相分離を誘起した。

GISAXS測定用の試料には、4インチシリコン 基板上に形成したスピン塗布膜を使用した。 PS-b-PMMAでは、ブロック共重合体の5%のo-ジクロロベンゼン溶液を用いて、ピラニア洗浄 により表面を親水性化したシリコン基板上に、 1000rpm x 60秒間の塗布条件にてスピン塗布膜 を形成した。塗布直後の膜厚を光干渉式膜厚計 により測定したところ、分子量の低い水準から、 それぞれ180、210、230、280、310nmであった。 その後、窒素雰囲気下にて235℃ x 16時間の熱処 理を行い、ミクロ相分離を誘起した。PS-b-PDMS では、ブロック共重合体の1.5%のo-ジクロロベ ンゼン溶液を用いて、表面にPSをグラフト結合 させたシリコン基板上に、約4000rpm x 30秒間の 途布条件にてスピン塗布膜を形成した後、ホッ トプレート上で加熱を行い、ミクロ相分離を誘 起した。スピン塗布回転数は、熱処理後のスピ ン塗布膜を光学顕微鏡により観察することによ り、できるだけ均一に単層膜が形成されるよう に設定した。熱処理温度は195℃とし、熱処理時 間は5秒間から10分間までの範囲とした。最後に、 2cm x 2cmの大きさにサンプルを切り出し、 **GISAXS**測定に用いた。

2-3. SAXS/GISAXS測定

SAXS/GISAXS 測定は、高エネルギー加速器研究 機構フォトンファクトリーのBL6Aにて行った。 用いた X 線の波長は 1.5Å、カメラ長は 2.0m と し、検出器は PILATUS3 1M (Dectris)を使用した。 測定時間は、SAXS 測定・GISAXS 測定とも 60 秒間とした。SAXS 測定では、得られた 2 次元 回折像から、Igor 用に開発された Nika パッケー ジ^[4]を用いて、動径方向平均プロファイルを抽 出し、解析に用いた。解析には、高エネ研より 供与された Igor 用のパラクリスタル理論^[5]に基 づいた解析パッケージを用いて、相の同定に用 いた。GISAX 測定では、得られた 2 次元回折像 から、上記の Nika パッケージを用いて、ライン カットプロファイルを抽出し、解析に用いた。

3. 結果および考察:

3-1. ラメラ相形成 **PS-***b***-PMMA** 試料 **3-1-1. SAXS** 測定結果

各種分子量のPS-b-PMMAのキャスト膜のSAXS 結果を図1に示す。図1(a)-(d)に、低分子量から 4 水準のSAXSの2次元回折像を、図1(e)に2 次元回折像の動径方向平均プロファイルを示す。 回折像から明らかなように、最も低分子量の SMMA5-5 ではミクロ相分離が起きていないこ とがわかる[図1(a)]。SMMA10-10では、ブロー ドな一次ピークを持つ散乱のみ観察された。こ れは correlation hole と呼ばれる高分子鎖の回転 半径程度の大きさのピークを持つのが特徴であ る。従ってミクロ相分離が起きておらず、相溶 していることがわかる。SMMA18.5-18より高分 子量の水準では、1次回折ピークとともに高次の 回折ピークが明瞭に観察され、ミクロ相分離が 起きていることが確認できた。

図 1(f)に、SMMA38-36.8 の回折像の動径方向 平均プロファイルに対し、パラクリスタル散乱 理論に基づく理論散乱曲線を用いてフィッティ ングした結果を示す。格子散乱因子と粒子散乱 因子の全散乱関数に対する寄与を合せて示す。



図 1. ラメラ相形成 PS-b-PMMA 試料の SAXS 結果

各種分子量試料の(a-d)SAXSの2次元解説パターン 及び(e)動径方向平均プロファイル.(f) SMMA38-36.8 に対する理論散乱曲線のフィッティング結果. ミクロ相分離構造を、ラメラ相、球状相(bcc)、 シリンダ相と仮定して、それぞれの理論散乱関 数を用いてフィッティングしたところ、ラメラ 相を仮定した場合に、比較的よく一致した。し かしながら、今回作製した試料ではフィッティ ングの精度が悪いため、回折ピーク位置の確認 によるミクロ相分離構造の相同定及び構造周期 の抽出にとどめ、ミクロ相分離構造のサイズ等 のその他の情報の抽出は行わないこととした。

1 次回折ピーク位置 q*より、面間隔 d₁(d₁=2π/q*)を求め、構造周期 D(ラメラ相の場合 は、D=d₁)を決定した(図 1 内の表)。平坦面上で 形成した SMMA38-36.8 の垂直ラメラ相の直上 走査電子顕微鏡観察結果では、約 40nm 周期の 構造が観察されており、妥当の結果が得られて いることを確認した。一方、SMMA18.5-18 の垂 直ラメラ相では、約 32nm 周期の構造が観察さ れており、SAXS の結果とはかなり違った値と なっていることが分かった。また、このような 値のずれは、同一分子量の試料においても、キ ャスト膜の作製条件が異なると起こることがわ かった。今後は、キャスト膜作製の際の熱処理 条件を系統的に変えて試料を作製するなど、慎 重に試料を作製することが必要である。

3-1-2. GISAXS 測定結果

GISAXS の試料として、PS と PMMA のドメイ ン界面が基板表面に対して、平行に配向してい るパラレルラメラ構造を選択した。このような パラレルラメラ構造は、基板表面の存在により、 SAXS 測定で用いたバルク試料(キャスト膜)よ りも、ミクロ相分離構造が形成されやすいので



図 2. ラメラ相形成 PS-b-PMMA 試料の GISAXS 測 定結果

各種分子量の GISAXS の 2 次元回折パターン(a-d)

はないかと予想されるからである。PS-b-PMMA では、PS 相の方がわずかに表面張力が低く、表 面ウェッティング層を形成しやすいことが知ら れている。一方、基板表面が親水性の場合は PMMA 相が基板表面に濡れやすくなる。したが って、ラメラ相の周期を L とすると、ミクロ相 分離により(2n+1)L (n: 整数)の膜厚で膜厚が量 子化される。図2に、各種分子量の GISAXS の 2 次元回折パターンを示す。SMMA5-5 では、中 央部に入射X線と反射X線の強度ピークが観察 されるだけで、SAXS 測定同様、回折パターン は観察されておらず、ミクロ相分離は起きてい ないことがわかる。SMMA10-10 では、SAXS の 測定結果と同様に、楕円状の散漫散乱が観察さ れ、膜全体としては相溶していると思われる。 但し、水平(q_v)軸上に回折パターンが観察され、 入射角が低いほど、この回折ピークが支配的と なることから、極表面近傍では垂直ラメラ相が 形成されていることが示唆される。 PMMA18.5-18 及び SMMA38-36.8 では、垂直(qz) 軸上に回折パターンが観察され、パラレルラメ ラ構造が形成されていることが分かった。

3-2. 球状相形成 PS-*b*-PDMS 試料 3-2-1. SAXS 測定結果

各種分子量の PS-b-PDMS のキャスト膜の SAXS

(a) SDMS5.6-1.05	(b) SDMS1	1.6-2.2	(c) SDMS2	22.5-4.5	
- (4)					
(d) SDMS47.9-9 各種分子量で得られた構造周期					
	サンブル名	q* (nm-1)	d ₁ -spacing (nm)	周期D (nm)	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	SDMS 5.6-1.05	5 (0.4823) (13.0)	(15.9)	
	SDMS 11.6-2.2	0.3895	16.1	19.7	
	SDMS 22.5-4.5	5 0.1975	31.8	38.9	
	SDM5 47.9-9	0.1455	43.2	52.9	
(e) PS-b-PDMS, Spl 1e+20 1e+15 1e+15 1e+15 1e+05 1e+05 1e+00	MS47.9-9 MS22.5-4.5 MS11.6-2.2 MS5.6-1.05	(F) 1e+08- (ne) (f) 1e+06- (ne) (f) 1e+04- 1e+02- 1e+02-	PS-b-PDMS. Sr 二 測版 - 理語 - 格子 - 粒子	Abere BE散乱曲線 論散乱曲線 子散乱因子 子散乱因子	
0.00 0.25 0.50 q (nm ⁻¹)	0.75 1.00	0.00	0.25 0.50 q (nm ⁻¹)	0.75 1.00	

図 3. 球状相形成 PS-b-PDMS 試料の SAXS 測定結 果

各種分子量試料の(a-d)SAXSの2次元回折パターン、 及び(e)動径方向平均プロファイル.(f) SDMS11.6-2.2 に対する理論散乱曲線のフィッティン グ結果. 結果を図3に示す。図3(a)-(d)に、低分子量から 4 水準のSAXS2次元回折像を、図3(e)に2次元 回折像の動径方向平均プロファイルを示す。最 も低分子量のSDMS5.6-1.05では、非常にブロー ドな1次回折ピークq*が観察されたが、高次の 回折ピークが観察されないことから、相溶した 状態である[図3(a,e)]。SMMA11.6-2.2より高分 子量の水準では、1次回折ピークとともに高次の 回折ピークが明瞭に観察され、ミクロ相分離が 起きていることが確認できた。

図 3(f)に、SDMS11.6-2.2 の回折像の動径方向 平均プロファイルに対し、パラクリスタル散乱 理論に基づく理論散乱曲線を用いてフィッティ ングした結果を示す。球状相(bcc)を仮定した場 合に、比較的よく回折ピーク位置が合うことを 確認した。1 次回折ピーク位置 q*より、球間の 構造周期 $D(球状相の場合は、D=(\sqrt{3}/\sqrt{2})d_1)$ を決 定した(図 3 内の表)。SDMS11.6-2.2 よりも低分 子量であれば、sub-10nm hp の解像性を実現でき ることが分かった。

3-3. シリンダ相形成 **PS-b-PDMS** 試料 **3-3-1. SAXS** 測定結果

各種分子量の PS-*b*-PDMS のキャスト膜の SAXS 結果を図 4 に示す。図 4(a)-(d)に、低分子量から 4 水準の SAXS2 次元回折像を、図 4(e)に 2 次元



図 4. シリンダ相形成 PS-b-PDMS 試料の SAXS 測定 結果

各種分子量試料の(a-d)SAXSの2次元回折パターン、 及び(e)動径方向平均プロファイル.

SDMS10-3 に対する理論散乱曲線のフィッティング結果.

回折像の動径方向平均プロファイルを示す。最 も低分子量の SDMS5.6-2.1 においても、明瞭な 1 次回折ピーク q*、及び高次の回折ピークが観 察されており、ミクロ相分離が起きていること がわかる。1 次回折ピーク q*より、シリンダー 間の構造周期 $D(シリンダ相の場合は、D=(\sqrt{4}/\sqrt{3})d_1)$ を決定した(図4内の表)。SDMS5.6-2.1 で は、構造周期が14.8nm と、今回検討した試料の 中で最も構造周期の小さい値が得られた。 SDMS6.3-2.4 よりも低分子量であれば、確実に sub-10nm hp の解像性を実現できることが分か った。

3-3-2. GISAXS 測定結果

GISAXS 測定試料として、SDMS12-3 の面内シリ ンダ相単層膜を用いた。図 5(a)に、形成した面 内シリンダ相単層膜の断面模式図を示す。表面 張力の低い PDMS ブロック鎖(赤)が表面に露出 し、表面ウェッティング相を形成するとともに、 膜内において面内配向シリンダ相を形成する。 195℃2 分間の熱処理を行い形成した SDMS12-3



図 5. シリンダ相形成 PS-b-PDMS 試料(SDMS12-3) の GISAXS 測定結果

(a)面内配向シリンダ相の直上 SEM 観察像(500nm 角 領域). (b)GISAXS の 2 次元回折パターン(195℃2m 処理).GISAXS の qy 方向のラインカットプロファイ ル:(c)熱処理時間依存性(195℃ 処理), (d)熱処理温 度依存性(2m 処理). の面内配向シリンダ相単層膜の直上 SEM 観察 像を図 5(a)に合わせて示す。表面の PDMS 相及 び PS 相をドライエッチングにより除去して膜 内に埋め込まれた PDMS シリンダ相を表面に露 出させた試料を観察している。確かに、面内配 向シリンダ相が形成されていることがわかる。 本試料の GISAXS の 2 次元回折パターンを図 4(b)に示す。水平(q_y)方向に、1 次回折ピーク q* 及び 2 次回折ピーク 2q*が明瞭に観察され、シリ ンダ相の 1 次元格子(単層膜)が形成されている ことが確認できた。

熱処理温度 195℃ での熱処理時間依存性の結 果を図 5(c)に示す。図 5(b)の回折ピーク付近の ラインカットプロファイルを示してある。1次回 折ピーク位置 q*より、構造周期 D(D=d1)を決定 したところ(図5内の表)、熱処理時間によらず約 18.3nm であることが分かった。SAXS 測定で求 められた d_1 -spacing の値 18.5nm とよく一致して おり、キャスト膜が比較的うまく作製されてい ると思われる。単層膜では、ヘキサゴナル格子 ではなく、1次元格子が形成されるため、バルク の構造周期 21.4nm とはならない。同一サンプル の SEM の結果からは、熱処理時間が増加すると ともに、シリンダ相の配向秩序相関長が増大し ていくことがわかっている。相関長が大きくな るにつれ、散乱ピーク幅が狭くなるはずである。 そこで、散乱ピーク q*付近のプロファイルをガ ウス分布でフィッティングして、半値幅 (FWHM)を求めた。結果を表に示してある。 FWHM の数値自体は、熱処理時間とともに、単 調減少しており、SEM の結果と定性的に一致し ていることがわかる。さらに、熱処理温度依存 性の結果を図 5(d)に示す。FWHM の値から判断 すると、235℃2m 処理では、195℃2m 処理より も配向秩序相関長が増大しているが、195℃10m 処理には及ばず、温度をさらに上げて 275℃2m 処理では、むしろ配向秩序相関長が減少してい ると予想されることがわかった。

<u>4.まとめ</u>:

本課題では、sub-10-nm リソグラフィの実現に向 けて近年研究が活発化している DSA 技術に用い られるブロック共重合体材料について、それら のミクロ相分離構造のサイズ及び構造周期の測 定を主目的として、SAXS/GISAXS 測定を実施し た。

バルク試料の SAXS 測定においては、ラメラ 相形成 PS-b-PMMA、球状相形成 PS-b-PDMS、 シリンダ相形成 PS-b-PDMS の3 種類のブロック 共重合体について、ミクロ相分離構造及び構造 周期を決定した。しかしながら、サンプルの作 製条件に結果が大きく依存することがわかり、 今後は、試料作製を慎重に行うとともに、作製 条件の水準を増やして、信頼性の高い測定を行 うことが必要である。薄膜試料の GISAXS 測定 においては、面内方向の構造周期を決定した。 得られた周期は、2 cm x 0.5 mmの大面積で の平均値であり、非常に信頼性の高い測定であ ることが分かった。本課題の主目的である構造 周期の決定に関しては、充分目的を達成できた と考えている。一方、ミクロ相分離構造のサイ ズ評価や界面ラフネスの定量評価については、 実施は困難と判断した。

GISAXS 法は、膜内での配向方向に関する情報も得られることから、SEM などの局所構造解析法と組み合わせることにより、非常に強力な測定方法であることが分かった。他の分析手法にて構造が充分明らかになった試料に対して、GISAXS 法を適用することが最も効果的な利用法だと思われる。

謝辞

本課題にあたり、ご尽力いただきました高エネ ルギー加速器研究機構(PF)の古室昌徳博士、伴弘 司博士、清水伸隆准教授、高木秀彰博士をはじ め、PFのスタッフの皆様のご支援のもと実施さ れました。ここに深く謝意を表します。

また本課題遂行にあたり、PFの高木博士には BL-6Aの使用法から測定方法、データの解析方 法に至るまで詳細にご指導・ご助言いただきま した。ここに感謝申し上げます。

なお、本研究は、文部科学省の先端研究基盤 共用・プラットフォーム形成事業の補助をいた だき、実施いたしました。

参考文献

[1] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register,
R. A.; Adamson, D. H. *Science* 276 (1997) 1401-1404.

[2] Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. *Advanced Materials* **13** (2001) 1152-1155.

[3] Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Nature* **424** (2003) 411-414.

[4] J. Ilavsky, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 324-328.

[5] R. Hoseman and S. N. Bagchi, õDirect Analysis of Diffraction by Matterö, North-Holland Publishing Co., Amstedam (1962).

<u>成果発表状況</u>:

(1) T. Yamaguchi and A. Fujiwara, öOrdering Analysis of In-Plane Cylindrical Domains of Polystyrene-*b*-Polydimethylsiloxane Formed by Thermal Annealingö, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC), 2015.