


実験報告書様式(一般利用課題・成果公開利用)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 2013B0213 実験課題名 中性子反射率測定による粘着剤表面の低分子成分偏析の評 実験責任者名 宮崎 司 所属 日東電工株式会社 機能設計技術センター第一グループ	装置責任者 山田 悟史 装置名 BL16 実施日 2014/03/05-2014/03/08

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
物質名; ノルマルブチルアクリレート C ₄ H ₁₂ O ₂ 、重水素化ノルマルブチルアクリレート C ₄ H ₃ D ₉ O ₂

2. 実験方法及び結果 (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 method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

【実験】

分子量158万で分子量分布が1.40の単分散hBA(ポリマーソース製)のトルエン溶液中に、①分子量3650、分子量分布1.16②分子量1万、分子量分布1.20③分子量3万、分子量分布1.30の3種類のdBAを10wt%混ぜたポリマー質量割合で2%溶液を用意した。①はポリマーソースより購入した。②③は我々のグループで合成した。まずATRP法(原子移動ラジカル重合法)により ターシャルブチルアクリレート (t-BA)を重合する。d化ブタノールとt-BAのエステル交換反応によりdBAを得た。

この溶液を2インチφ で厚み2mmのSiウエハ上にスピコートすることにより、100 nm程度の薄膜を形成した。この試料を温度100°Cで120分、600分、2040分アニールした試料をBL16 SOFIAにより中性子反射率測定をおこなった。

またモデル試料としてのdPSとhPSおよびdBA-hPMMAの薄膜は、トルエンを溶媒にし、ポリマー質量割合で2%溶液を用いスピコートによりSiウエハ上に薄膜を形成した。dBA-hPMMA薄膜は130°C×4.5 hアニールした後測定に供した。ブロックポリマーは我々の研究室でATRP法により合成した。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

【結果と考察】

初めに単純な構成のPS薄膜の測定結果の解析をおこなった。Fig.1にhPSとdPSの測定結果および独自に作成した解析プログラムにより解析した結果を示す。hPSについては散乱長密度が $1.46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 程度になり、dPSは $6.22 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 程度になった。これは密度が1.05-1.10程度と報告されているPSから計算される散乱長密度とよく一致した。これにより、測定法および解析法に問題がないことが分かった。

BA-PMMAブロック共重合体はアニールすると、表面自由エネルギーの低いBAが表面に偏析し、逆にSi上の自然酸化膜との相互作用の大きなPMMAが基板と膜の界面に偏析することで、BA/PMMAの多層構造をとることが透過電子顕微鏡観察からわかっている(Fig.2)。薄膜にした場合も同様、表面からBA、PMMAの順番

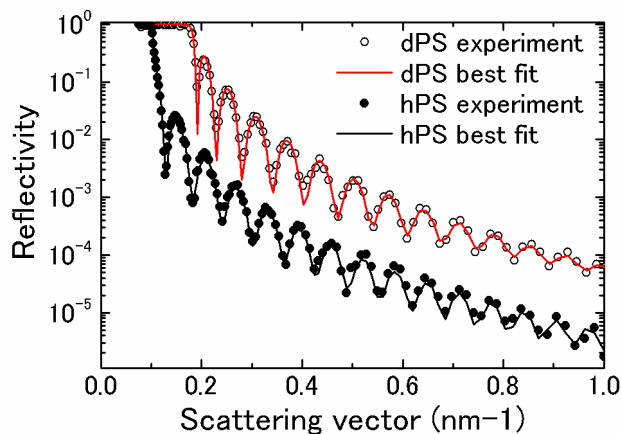


Fig.1 重水素化ポリスチレン(dPS)と軽水素ポリスチレン(hPS)薄膜の中性子反射率測定結果

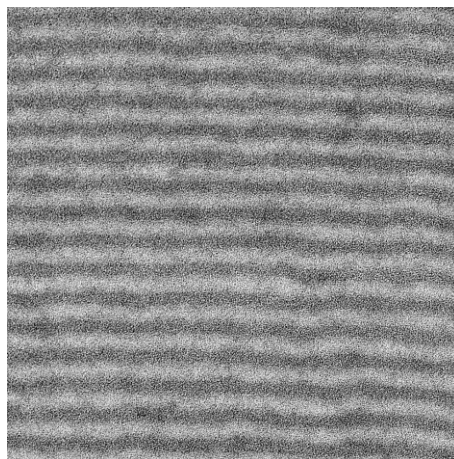


Fig.2 アニール後の dBA-hPMMA 共重合体の断面 TEM 像

に多層構造をとることが期待される。中性子反射率測定結果

(Fig.3)は8層の多層膜構造を仮定したモデルでよく再現できることもわかった。最表面の散乱長密度は約 $5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ でdBAが最表面に偏析していることも初めて分かった。

高分子量hBAに低分子量dBAを混ぜた試料についての解析も進めているが、現在初期モデル化に成功しておらず、解析に至っていない。今後早急にモデル化し、偏析のメカニズムについて調べていきたい。

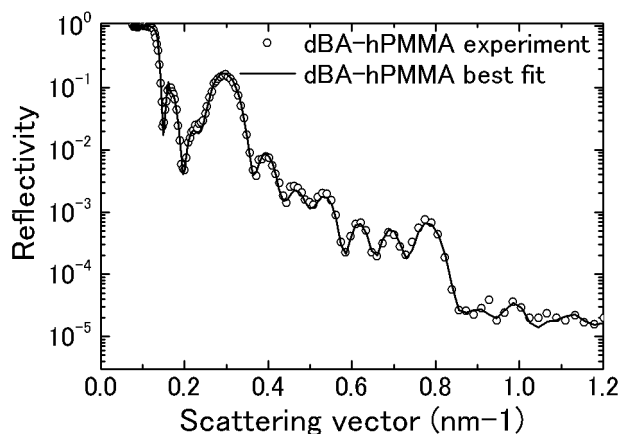


Fig.3 dBA-hPMMA 共重合体薄膜の中性子反射率測定および解析結果