

## PS-*block*-PMMA の選択的有機-無機ハイブリッド化 ～Semi-static mode と continuous flow mode での比較～

Area-selective organic-inorganic hybridization of PS-*block*-PMMA

～Comparison between semi-static mode and continuous flow mode～

○廣芝 伸哉・中川 勝 (東北大多元研)

°Nobuya Hiroshiba and Masaru Nakagawa (IMRAM, Tohoku Univ.)

E-mail: hiro48n@tagen.tohoku.ac.jp

**【緒言】**近年、逐次浸透合成法 (SIS) 等のレジストなどのエッチング耐性の強化手法が着目されている [1,2]。SIS 法は 2010 年に Darling らから報告された原子層堆積法 (ALD) を応用した手法で有機金属 precursor の樹脂への浸透現象を利用している [3]。特に、SIS とマイクロ相分離した polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) を組合せることで、PMMA ドメインのみに選択的にアルミナ構造体を形成できる [4]。PS-*b*-PMMA を鋳型とし SIS 法を適応する手法は酸化物の sub-20 nm ナノ造形技術としての応用が期待される [5]。本研究では、SIS で用いられる semi-static mode (SSM) [1] と ALD で用いられる continuous flow mode (CFM) [6] により PS-*b*-PMMA の有機無機ハイブリッド化を行い、条件の違いによるナノ構造形成の比較を行った。

**【実験】**周期 29 nm、直径 13 nm のシリンダ状 PMMA ドメインを形成する PS-*b*-PMMA ( $M_n = 37.0 - 16.8 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1.07$ ) の 0.7 wt% トルエン溶液を清浄な Si 基板に 5000 rpm でスピン塗布した。作製した PS-*b*-PMMA 薄膜を 200 °C で 3 分間熱処理し、AFM によりマイクロ相分離形成を観察した。自作装置 [7] で、反応温度、トリメチルアルミ (TMA) 及び水の曝露時間、サイクル数、など異なる実験条件下で行った。

**【結果と考察】**図 1 に典型的な SSM と CFM の際の反応室内の圧力変化を示した。有機-無機ハイブリッド化後、O<sub>2</sub> RIE (20 W, 0.5 Pa, 10 sccm, 30 s) にて有機残渣を除去した。図 2 に CFM で加熱温度 100 °C、曝露時間各 0.1 秒、N<sub>2</sub> パージ各 30 秒、1 サイクルでの堆積を行ったサンプルの FE-SEM 観察像を示す。TMA の酸化によって PMMA ドメインに沿って直径 10 nm 程度のナノ粒子が形成されている。CFM では曝露時間が短いため ALD 的な吸着優先な反応と考えられる。しかし、PMMA ドメインでは TMA に短時間曝露された場合でも吸着と浸透、凝集が起こり、直径 10 nm 程度のナノ粒子ドメインの形成が示唆された。このように逐次反応による有機-無機ハイブリッド化は、単に樹脂材料への浸透 (SIS) だけでなく、表面吸着 (ALD) や凝集などとの協働機構と考える。そこで我々は ALD や SIS などの逐次反応を統一した名称として逐次化学気相堆積 (SCVD) を提案する。本報告では SCVD の実験条件の違いによる PS-*b*-PMMA への有機-無機ハイブリッド化を比較した結果について報告する。

### 【文献】

[1] Yu-Chih Tseng et al. *J. Mater. Chem.* **21** (2011), 11722.  
[3] Qing Peng et al. *Adv. Mater.* **22** (2010), 5129.  
[5] Qing Peng et al. *ACS. Nano.* **5** (2011), 4600.  
[7] 畔柳志帆, 他, 第 62 回応物春季講演会, 11p-B2-11

[2] Yu-Chih Tseng et al. *Adv. Mater.* **24** (2012), 2608.  
[4] Yu-Chih Tseng et al. *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011), 17725.  
[6] Steven M. George, *Chem. Rev.* **110** (2010), 111.

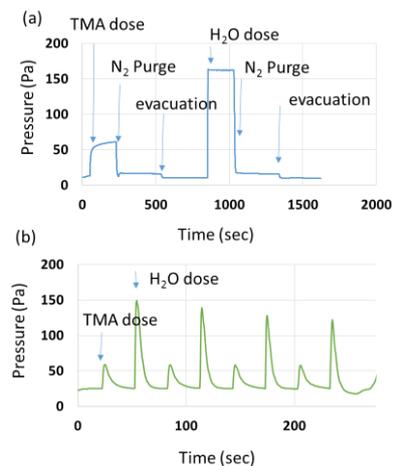


Fig.1 Typical chamber pressure during (a) SSM and (b) CFM processes.

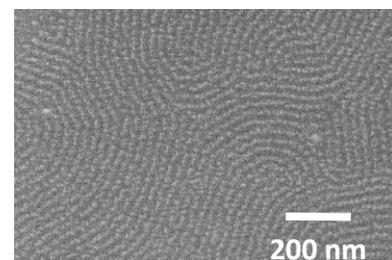


Fig.2 FE-SEM image of a 25-nm-thick PS-*b*-PMMA film after CFM process.