トリメチルアルミニウムで染色した光硬化ナノ薄膜の内部構造解析

Analysis of internal structure of nanometer-scale photo-cured thin films

doped with trimethylaluminum

東北大多元研 ⁰千葉 康平, 中村 貴宏, 伊東 駿也, 中川 勝

IMRAM, Tohoku Univ., °Kohei Chiba, Takahiro Nakamura, Shunya Ito, Masaru Nakagawa

E-mail: masaru.nakagawa.c5@tohoku.ac.jp

【緒言】光ナノインプリント成形で形状特性と離型性に優れたレジストパターンに、反応性有機 金属前駆体の蒸気浸透による有機-無機ハイブリッド化を施し、レジスト耐性の強化を図ること ができる^{III}。我々はこれまで、ビスフェノール A を骨格とした光ラジカル重合型光硬化性液体か ら成膜した光硬化ナノ薄膜に、トリメチルアルミニウム (TMA)の前駆体を用いた逐次蒸気浸透 法 (SVI) でハイブリッド化を施し、モノマーの化学構造に依存した TMA の浸透挙動やレジスト 耐性の違いを報告してきた^{III}。本研究では、光ナノインプリント成形に適した独自開発の光硬化 性液体 NL-SU1^[2]のスピン塗布膜に紫外線照射して得られた光硬化ナノ薄膜に SVI 処理を施し、 TMA の内部浸透挙動をX線反射率 (XRR) 測定と走査透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線 分析 (STEM-EDS) で解析した。

【実験】図1に示したビスフェノールA骨格のOH基含有モノマーAとOH基フリーなモノマー Bを重量比4:5で混合し、光重合開始剤を加えてNL-SU1を調製した^[2]。シリコン基板上のスピン塗布膜に、紫外線照射を行い、膜厚約100nmの光硬化ナノ薄膜を形成させた。既報^[1]と同様に、 光硬化ナノ薄膜にTMAを100回曝露した後、水を1回暴露するSVI処理を行った。

【結果と考察】XRR 測定より、SVI 処理した NL-SU1 光硬化ナノ薄膜は基板側から低密度、高密度の二層構造が存在し、アルミニウム (Al) 含有量が低い層、高い層で構成されていると考えられた(図 1a)。既報^[1]と同様に、SVI 処理したモノマーAの光硬化ナノ薄膜は、基板側から Al 含有量が高い層、低い層、高い層の三層構造 (図 1b)、SVI した処理モノマーBの光硬化ナノ薄膜は、基板側から Al 含有量が低い層、高い層、低い層の構造 (図 1c) で構成されていたことが XRR からも確認できた。各薄膜で形成された内部層状構造は STEM-EDS からも確認された。以上から、モノマーA もしくはモノマーB を主成分とした光硬化ナノ薄膜の場合と、両方を混合した NL-SU1の光硬化ナノ薄膜では、TMA の浸透挙動が明らかに異なることがわかった。

【参考文献】[1] M. Nakagawa et al., J. Vac. Sci. Technol. B 2018, 36, 06JF02. [2] T. Uehara et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 178.



Figure 1. Schematic illustrations of density distributions of SVI-treated 100 nm-thick photo-cured films made with (a) NL-SU1, (b) monomer-A, and (c) monomer-B on silicon substrates. The dark and bright color parts indicate high-density (Al-rich) and law-density (Al-poor) layers, respectively.