

# 階層構造制御に向けた POSS 含有液晶性ブロック共重合体の合成

三神悠、柿本雅明、早川晃鏡

## 要旨

分子集合体の形状と形態を利用した分子リソグラフィーの実現と分子テンプレートの創製を目指し、側鎖型ポリマーおよびそのブロック共重合体の開発を行った。マイクロ相分離構造と液晶構造が組み合わさった階層構造の形成とリアクティブイオンエッチング加工による構造形成について検討した。

## 1. 緒言

現在、半導体加工を始めとした微細加工の場面ではフォトリソグラフィーに代表されるトップダウン型リソグラフィーが広く用いられている。フォトリソグラフィーは任意の形状のマスクを用いることで任意の形状のパターンを形成させることができるが、解像度の限界に至りつつあり、フォトリソグラフィーに代わる高解像度の微細加工の手法が求められている。

その手法として現在注目を集めているのがブロック共重合体リソグラフィーに代表されるボトムアップ型リソグラフィーである。ブロック共重合体は化学的に性質の異なる2種あるいはそれ以上のポリマーが片方の末端で共有結合したポリマーであり、同種のポリマーセグメントが自発的に寄り集まり、マイクロ相分離構造と呼ばれる自己組織化構造を形成することが知られている<sup>1</sup>。このマイクロ相分離構造をテンプレートとして用いた微細加工技術がブロック共重合体リソグラフィーである。テンプレートとして用いられるブロック共重合体には高いエッチング耐性比を持つことと低い相溶性を持つことが求められる。ポリマー成分間に高いエッチング耐性比が存在することで、エッチングにより片方のポリマー成分のみを選択的に除去し、明確なパターンを形成させることができる。また、低い相溶性を持つブロック共重合体を用いることでより微細なマイクロ相分離構造を形成させることができるため、フォトリソグラフィーでは形成させることが非常に困難なサイズのパターンを形成させることができる。

当研究室ではブロック共重合体リソグラフィー用テンプレート材料としてかご形シルセスキオキサン(POSS)含有ブロック共重合体について研究を行ってきた。POSS含有ポリマーは高い酸素プラズマエッチング耐性を有し、かつ炭化水素系ポリマーとの低い相溶性を有し、微細なマイクロ相分離構造を形成することがこれまでの研究において明らかとなっている<sup>2,3</sup>。これらの知見から、POSS含有ブロック共重合体はブロック共重合体リソグラフィー用テンプレートとして有用な材料であることが分かった。

ブロック共重合体リソグラフィーは次世代の微細加工技術として有望視されているが、形成できるパターンがスフィア構造あるいは基板に対して垂直に配向したシリンダー構造由来のドットパターンと基板に対し水平に配向したシリンダー構造あるいは垂直に配向したラメラ構造由来のラインパターンの2種類しかないことが課題となっている。ブロック共重合体リソグラフィーの応用展開先の一つとして有望視されているビットパターンドメディアの開発では、高感度な読み取りおよび書き込み処理を実現するために、磁性体ドットの形状が長方形であることが望ましいとされている<sup>4</sup>。長方形のパターンを得るためには、これまでにブロック共重合体リソグラフィーと電子線リソグ

ラフィーを組み合わせる手法が提案されているが、多段階の工程を必要とし、煩雑であることが大きな課題であった<sup>5</sup>。

そこで本研究では分子の自己組織化のみによって長方形の周期構造を形成させることを狙い、マイクロ相分離構造と液晶構造から形成される長方形の階層構造に注目した<sup>6</sup>。長方形の階層構造が形成され、かつ高いドライエッチング耐性比をもつブロック共重合体を設計、合成することを本研究の目的とした。

## 2. 実験

新規液晶性ポリマーの前駆体として新規モノマーMAC6,6Bを合成した。

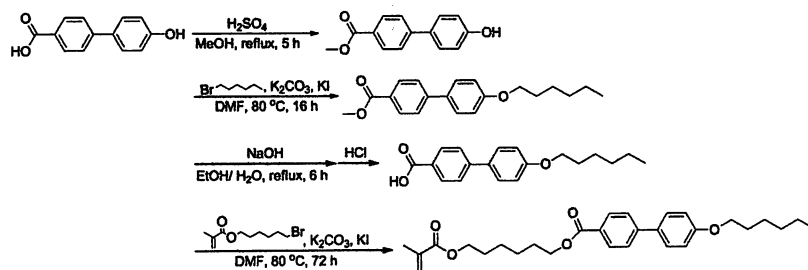
合成したMAC6,6Bをリビングアニオン重合法により重合し、新規液晶性ポリマーPMAC6,6Bを合成した。合成したPMAC6,6Bの相転移挙動を明らかにするため、示差走査熱量計(DSC)測定、偏光光学顕微鏡(POM)観察、広角X線回折(WAXD)測定を行った。

POSS含有ポリマーPMAEtPOSSとPMAC6,6Bのブロック共重合体PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6Bをリビングアニオン重合法により合成した。合成したブロック共重合体のクロホルム溶液を自然乾燥させ、180℃にて2時間加熱し、0.1℃/mで30℃まで降温し、バルク状態のサンプルを作製した。バルクサンプルにおいてどのような周期構造が形成されているのかを観察するために、小角X線散乱(SAXS)測定、WAXD測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6Bの薄膜を作製し、酸素プラズマによるエッチング(O<sub>2</sub>-RIE)を行った。マイクロトームによりバルクサンプルから薄切片を切り出し、O<sub>2</sub>-RIEを行った。エッチング前後の薄膜及びバルクサンプルの表面観察は走査型電子顕微鏡(SEM)観察により行った。

## 3. 結果と考察

MAC6,6Bの合成はScheme 1で示す反応経路にて行い、全収率39%で目的とするMAC6,6Bを得た。構造の同定は<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、IRにより行い、全てのピークが明確に帰属されたことから目的とするMAC6,6Bが得られたことを明らかにした。



Scheme 1. Synthetic route of MAC6,6B.

PMAC6,6Bの合成は分子量を制御可能なリビングアニオン重合により行った。リビングアニオン重合により分子量を制御して比較的狭い分子量分布を持つホモポリマーを合成することができた。DCS測定より昇温過程、降温過程ともに相転移由来のピークが観察された。また、POM観察、WAXD測定の結果からPMAC6,6Bは恒等周期長32Å

の層状の液晶相であるスメクチック A 相及びスメクチック B 相を形成することが明らかとなった。

ブロック共重合体 PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6B の合成は PMAC6,6B ホモポリマーと同様にリビングアニオン重合法によって行った。リビングアニオン重合により組成比の異なるブロック共重合体を得ることができた。得られたブロック共重合体について SAXS 測定を行ったところラメラ構造あるいは POSS シリンダー構造を形成していることが示唆された。これらのサンプルについて WAXD 測定、TEM 観察を行ったところ WAXD 測定からは液晶構造由来のピークとともに POSS のかご形構造に由来すると考えられる 8.8 Å 程度のピークが観察され、TEM 観察からはラメラあるいはシリンダー構造が形成するライン状構造に液晶構造由来の層状構造が直交し、長方形の階層構造が形成されていることが明らかとなった(Figure 1)。

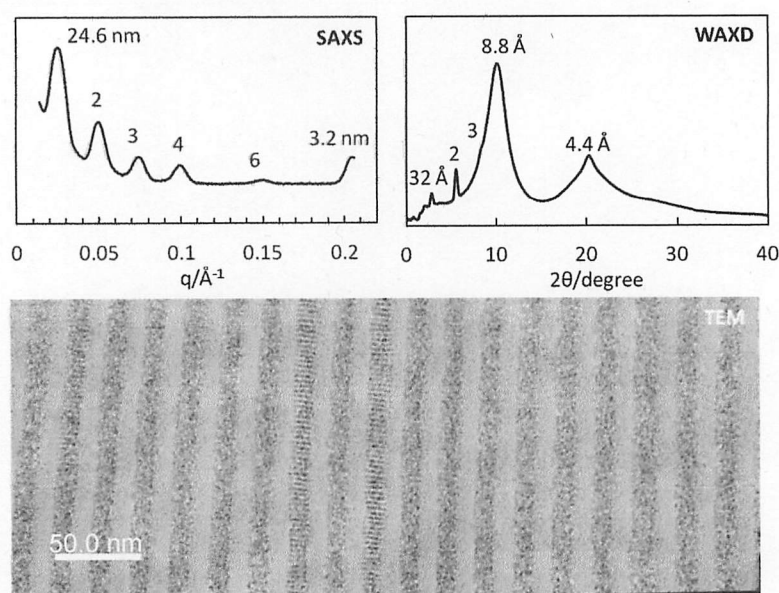


Figure 1. SAXS profiles, WAXD profiles and TEM images of PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6B.

得られたブロック共重合体を用いて薄膜を作製し、SEM 観察を行ったところライン状のマイクロ相分離構造が観察された。そこで、O<sub>2</sub>-RIE を行ったが、エッチングが効果的に行われず、明確なパターンが形成されていないことが明らかとなった。これは、高いエッチング耐性を有する PMAEtPOSS 成分が薄膜表面に偏析したためであると考えられる。

そこで、エッチングにより明確なパターンが形成できるかを検討するため、バルクサンプルの薄切片に対して O<sub>2</sub>-RIE を行った。その結果、液晶構造内に明確なエッチング耐性比が存在せず、マイクロ相分離構造由来のパターンのみが形成された。液晶構造のエッチング耐性比を向上させるため、四酸化ルテニウムによる染色を行った。液晶構造内のビフェニル部位を重金属が選択的に染色することでエッチング耐性が向上し、染色を行った薄切片では液晶構造由来と考えられるパターンが観察された。しかしながら、その周期はエッチング前の液晶構造の周期と比べかなり大きなものとなっており、パターンの倒れや寄り集まりなどが起こってしまっていることが示唆された(Figure 2)。

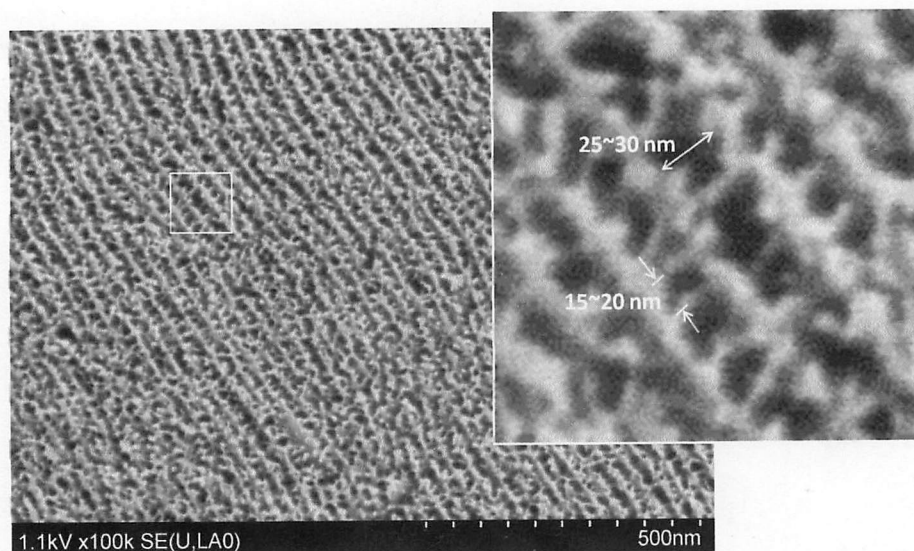


Figure 2. SEM images of a piece of PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6B followed by an O<sub>2</sub>-RIE.

#### 4. 結論

本研究ではマイクロ相分離構造と液晶構造を組み合わせることで分子の自己組織化により長方形の階層構造を形成し、ドライエッチングにより長方形パターンを形成するボトムアップ型リソグラフィ材料の開発を目的とした。

合成したブロック共重合体 PMAEtPOSS-*b*-PMAC6,6B は自己組織化により長方形の階層構造を形成することが明らかとなった。

ドライエッチングの検討を行ったところ、薄膜では明確なパターンが形成されなかった。このことから、薄膜でのパターン形成を行うためには薄膜の作製条件について更なる検討を行うことが必要であると考えられる。バルクサンプルの薄切片に対してエッチングを行ったところ液晶構造内に十分なエッチング耐性比が存在せず、液晶構造由来のパターンが形成されなかった。そこで、重金属による染色を行い、エッチングを行ったところ、部分的ではあるが、液晶構造由来のパターンが形成されていることが明らかとなった。より明確な長方形パターンを形成させるために染色条件やエッチング条件の更なる検討を行うことが求められる。

#### 5. 参考文献

1. Lodge, T. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265-273.
2. Hirai, T.; Leolukman, M.; Liu, C. C.; Han, E.; Kim, Y. J.; Ishida, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M.-a.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4334-4338.
3. Tada, Y., Yoshida, H., Ishida, Y., Hirai, T., Bosworth, J., K., Dobisz, E., Ruiz, R., Takenaka, M., Hayakawa, T., Hasagawa, H., *Macromolecules* **2012**, *45*, 292-304.
4. Schabes, M. E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 2880-2884.
5. Ruiz, R., Dobisz, E., Albrecht, T., R., *ACS NANO*, **2011**, *5*, 79-84.
6. Maeda, R., Hayakawa, T., Tokita, M., Kikuchi, R., Kouki, J., Kakimoto, M., Urushibata, H., *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 519-529.