T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	次世代半導体微細加工に向けた強偏析性PS-b-PMMA誘導体の開発に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	前川伸祐
Author(English)	Shinsuke Maekawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第299号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,松本 英俊,戸木田 雅利,相良 剛光
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第299号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	前川 伸祐	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「次世代半導体微細加工に向けた強偏析性 PS-*b*-PMMA 誘導体の開発に関する研究」と題し，以下の七章で構成されている．

第一章「序論」では，ブロック共重合体を半導体微細加工に用いる先行研究の事例，半導体微細加工における標準物質として polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate)（PS-*b*-PMMA）が用いられている背景，および微細加工材料に求められる特性について論じた上で，本研究の意義と目的を述べている．

第二章「Poly(glycidyl methacrylate)，poly(glycidyl methacrylate)-*random*-poly(methyl methacrylate)，およびそれらの誘導体の合成と物性評価」では，目的の PS-*b*-PMMA 誘導体の合成に先立ち，poly(glycidyl methacrylate)（PGMA）ホモポリマー，PGMA-*random*-PMMA（PGM）ランダム共重合体，およびそれらの誘導体の合成と得られるポリマーの物性評価について述べている．リビングアニオン重合法による PGMA と PGM の合成を行い，続くチオールを用いた PGMA のエポキシ基の開環反応（thiol-epoxy 反応）により，チオール由来の官能基を有する PGMA 誘導体と 2,2,2-トリフルオロエチル基を有する PGM 誘導体（PG_FM）が得られたことを示している．PGMA 成分の割合が 10 mol%程度の PG_FM の表面自由エネルギー値は PS のそれと同程度であることを示している．

第三章「垂直ラメラ構造の創製を志向した polystyrene-*block*-[poly(glycidyl methacrylate)-*random*-poly(methyl methacrylate)]およびその誘導体の合成と薄膜高次構造制御」では，ブロック共重合体薄膜内における線幅 10 nm 以下の線状構造の創製を目的として，リビングアニオン重合法による PS-*b*-PGM の合成と，続く 2,2,2-trifluoroethanethiol を用いた thiol-epoxy 反応により PS-*b*-PG_FM が得られたことを示している．表面処理されたシリコン基板上に，PG_FM 中の PGMA 成分が 23 mol%以下の PS-*b*-PG_FM 薄膜を製膜し，熱アニーリングによってドメイン界面が空気界面に対して垂直に配向したラメラ構造（垂直ラメラ構造）の形成に成功している．誘導自己組織化による線幅 7.6 nm の線状構造の創製にも成功している．

第四章「低欠陥の線状構造の創製を目指した polystyrene-*block*-[poly(glycidyl methacrylate)$_F$-*random*-poly(methyl methacrylate)]の誘導自己組織化」では，転位欠陥のない線幅 10 nm 以下の線状構造の創製を目的に，PS-*b*-PG_FM の誘導自己組織化における実験条件の最適化を行っている．化学ガイドの間隔と寸法，基板表面改質剤の組成，および熱アニーリング温度の最適化により，1000 μm^2 の領域内において転位欠陥のない線幅 10 nm 以下の線状構造の創製に成功している．ブロック共重合体の分子量およびブロック間の斥力相互作用が大きいほど均一な構造が得られることを示している．

第五章「垂直シリンダー構造の創製を志向した polystyrene-*block*-[poly(glycidyl methacrylate)$_F$-*random*-poly(methyl methacrylate)]の合成と薄膜高次構造制御」では，垂直シリンダー構造の創製を目的として，PS の体積分率が 0.7 程度の PS-*b*-PG_FM の合成を行っている．得られた PS-*b*-PG_FM はバルク状態においてシリンダー構造を形成することを示している．PS-*b*-PG_FM の薄膜内において垂直シリンダー構造の形成に成功している．

第六章「ケイ素含有強偏析性 PS-*b*-PMMA 誘導体の合成と薄膜高次構造制御」では，ブロック間のエッチング選択制が高いブロック共重合体の開発を目的に，リビングアニオン重合法と続く thiol-epoxy 反応により，PS ブロックに poly(4-trimethylsilylstyrene)（PTMSS）が導入された PS-*b*-PMMA 誘導体として，PS-*b*-(PS-*random*-PTMSS)-*b*-PG_FM（PS-*b*-PST-*b*-PG_FM）の合成を行っている．PS に 3 mol%の PTMSS を導入した PS 誘導体は，未修飾の PS と比較して酸素プラズマエッチングに対する耐性が向上することを明らかにしている．さらに，ブロック共重合体に導入される PTMSS の位置が薄膜内のミクロ相分離構造の配向性に影響を及ぼし，PS ブロックと PG_FM ブロックの結合点近傍に PTMSS を導入した PS-*b*-PST-*b*-PG_FM 薄膜内に垂直ラメラ構造が形成されることを見出している．

第七章「総括および今後の展望」では，各章の結論を総括するとともに，本研究の今後の展望について述べている．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 系 材料 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 （ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	前川 伸祐	審査員主査： Chief Examiner	早川 晃鏡

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This dissertation, "A Study on Development of Strongly Segregating PS-*b*-PMMA Derivatives for Next Generation Semiconductor Microfabrication", consists of seven chapters.

Chapter 1 reviews previous studies on block copolymer lithography, focusing on polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) as a standard material, and the required properties of microfabrication materials. The importance and objectives of this study are described.

Chapter 2 explains the synthesis of poly(glycidyl methacrylate) (PGMA), PGMA-*random*-PMMA (PGM), and their derivatives by living anionic polymerization and post-functionalization with the thiol-epoxy reaction. Estimation of the surface free energy of the random copolymers synthesized from PGMs and 2,2,2-trifluoroethanethiol (PG_FM) shows the similar surface affinities of the PG_FM with about 10 mol% of PGMA units and PS.

Chapter 3 demonstrates the synthesis of PS-*b*-PGM and its derivative functionalized with 2,2,2-trifluoroethanethiol (PS-*b*-PG_FM) as strongly segregating PS-*b*-PMMA derivatives by living anionic polymerization and post-functionalization with the thiol-epoxy reaction. A line pattern with a half-pitch of 7.6 nm is obtained in a PS-*b*-PG_FM thin film by directed self-assembly (DSA).

Chapter 4 elaborates on DSA using PS-*b*-PG_FM for dislocation-free line patterns with sub-10 nm half-pitches. Some conditions of DSA are optimized and dislocation-free patterns with sub-10 nm half-pitches are obtained. More uniform patterns are formed from PS-*b*-PG_FM with higher interblock repulsion and larger molecular weight.

Chapter 5 expounds the orientation control of cylindrical structures in PS-*b*-PG_FM thin films. PS-*b*-PG_FMs with PS volume fractions of about 0.7 produce cylindrical structures in the bulk states. Perpendicular cylinders are obtained.

Chapter 6 describes the synthesis of PS-*b*-[PS-*random*-poly(4-trimethylsilylstyrene)]-*b*-PGM (PS-*b*-PST-*b*-PGM) and its 2,2,2-trifluoroethanethiol-functionalized derivative (PS-*b*-PST-*b*-PG_FM) by living anionic polymerization and post-functionalization with the thiol-epoxy reaction. PS-*b*-PST-*b*-PG_FM achieves a line pattern with a half-pitch of 9.6 nm by DSA. PS derivatives, including poly(4-trimethylsilylstyrene), exhibit high oxygen plasma etch resistance. The location of the functional groups introduced into the block copolymer is important for the perpendicular orientation of the microphase-separated structure.

Chapter 7 summarizes the results of this study and describes future prospects.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).