

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360059

研究課題名（和文）自己組織化現象を利用した三次元ナノ構造作製技術

研究課題名（英文）Three dimensional nanostructure fabrication technology using self-assemble phenomena

研究代表者

割澤 伸一 (WARISAWA SHINICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：20262321

研究成果の概要（和文）：ポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロック共重合体が持つ自己組織化現象によって構成される 30～100 nm 程度のピラー，ポア，膜の各自己組織化ナノ構造を三次元ナノ構造として作製する技術を開発した．具体的には，(1)三次元ナノ構造表面に自己組織化構造を配置する方法，(2)ナノテンプレートを利用して三次元的に自己組織化構造の配列を制御する方法，(3)自己組織化構造をテンプレートにした多層膜を作製する技術，(4)三次元ナノフレームに自己組織化自由膜を作製する方法，(5)エネルギービーム照射による自己組織化構造のナノパターンニング技術，(6)集束イオンビーム照射による薄膜接合技術を提案し，実験により可能性を示した．

研究成果の概要（英文）：We developed three-dimensional nanostructure fabrication methods using a self-assembly phenomena of diblock copolymer, polystyrene-polymethyl methacrylate that forms pillar, pore and lamella structures at 30 – 100 nm order scale. Concretely speaking, we proposed and demonstrated the following four methods: (1) Arrangement of the self-assembled nanostructures on three-dimensional nanostructures. (2) Alignment of the self-assembled nanostructures in three-dimensional space by using nano templates. (3) Fabrication of multilayer nanostructures using the self-assembled nanostructures as templates. (4) Fabrication of free standing self-assembled nanostructures using three-dimensional nano frames. (5) Nano patterning method of the self-assembled nanostructures by energy beam irradiation. (6) Thin film jointing method using focused ion beam irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2011 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工，自己組織化，三次元ナノ構造，ブロック共重合体，集束イオンビーム化学気相成長法，テンプレート，多層膜，自由膜

1. 研究開始当初の背景

機械要素をナノスケールまで小型化する

ことにより現われる新しい物理を利用して従来にない革新的機能を実現する可能性を有する。素子の構成要素の寸法は数 100nm から数 nm であり、それらの優れた物理的特徴を用いることにより、MEMS では実現不可能であった超高感度・超高速の力検出、熱伝導度の制御、微小エネルギーの検出、機械的運動自由度における量子力学的効果などの新しい機能が出現する。

しかしながら、寸法を小さくすることによって共振周波数は上げられるがセンサ性能としてもう一つ重要な Q 値の低下や、これらの特性が実験室レベルの極低温高真空環境下でのみ得られ、実用的には真空封止構造の検討の必要性、フォトリソグラフィの波長限界に代表される微小化の限界、半導体製造プロセスのアンダーカットに代表される設計通りの構造を作製しにくい欠点、さらには三次元構造の作製がきわめて困難であるという問題が指摘できる。

このような背景から、ナノスケール機械要素の三次元構造作製技術の開発が急務であることがわかる。必要な構造要素を持ったモールドへの材料充填方式だけでなく申請者のグループが有する薄膜形成技術や自己組織化技術を組み合わせれば、アンダーカットのない構造やメンブレン構造やシェル構造のような三次元構造要素を容易に作製できるという発想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、自己組織化現象を利用した三次元ナノ構造作製技術を開発することを目的とした。具体的には、以下を大きな目的とした。

- (1) 所望の構造要素を持つモールドあるいはテンプレートに対して薄膜形成や自己組織化のプロセスを局所的に適用してできるナノ構造要素作製技術の開発
- (2) FIB による常温接合技術の開発

3. 研究の方法

自己組織化現象を利用するために、ポリスチレンとポリメチルメタクリレート (PS-PMMA) のブロック共重合体を採用した。まず、自己組織化ナノ構造の作製条件を検討した。研究の目的に照らして、具体的に以下の要素技術を取り上げて研究を進めた。

- (1) 三次元ナノ構造表面に自己組織化構造を配置する方法
- (2) ナノテンプレートを利用して三次元的に自己組織化構造の配列を制御する方法
- (3) 自己組織化構造をテンプレートにした多層膜構造を作製する技術
- (4) 三次元ナノフレームに自己組織化自由膜を作製する方法
- (5) エネルギービーム照射による自己組織化

構造のナノパターンニング技術

(6) 集束イオンビーム照射による薄膜接合技術

4. 研究成果

本研究で得られた主な成果は、I. 三次元ナノ構造表面及び空間に自己組織化ナノ構造を平面的あるいは立体的に作製・配置する方法の提示 ((1), (2), (4)), II. 自己組織化ナノ構造をテンプレートとして多層膜構造を作製する方法の提示 ((3)), III. エネルギービーム照射による自己組織化構造のナノパターンニングする方法の提示 ((5)), 並びに IV. 集束イオンビーム照射による薄膜接合技術の提示 ((6)) である。(1)は他に同類の研究はなくオリジナリティが高い。(2)は MIT のグループが発表した成果を3次元空間に拡張する新しいアイデアを提示している。(3)は多層膜構造作製手法は既報であるが、そのテンプレートとなる自己組織化構造の作製法に新規性がある。(4)はアイデアとして若干の報告があるもののこの技術に焦点を当てて作製条件や作製構造を検討した例はない。(5)の手法は既報があるが、極微細構造での可能性を検討した例はない。自己組織化ナノ構造は自己組織化の性質上うまく制御することができれば電子線描画やフォトリソグラフィに比べて安価かつより微細な構造作製手法となる。本研究で得られた成果はそれをいくつかの側面から3次元ナノ構造へ展開できることを示した点で大きなインパクトがある。LSI 回路パターンも3次元構造化が加速しており、ナノメカニカル振動子の機能拡張がトレンドである現状において、重要な成果を示したと考えている。以下に、個々の技術の成果を示す。

(1) 三次元ナノ構造表面に自己組織化ナノ構造を配置する方法

FIB-CVD 技術を用いてさまざまな形状の三次元ナノ構造を作製し、この構造表面に自己組織化ナノ構造を配置する方法を検討した。

原料ガスにフェナントレンを使用することによってダイヤモンドライクカーボン (以下、DLC) の三次元ナノ構造を作製した。この3次元ナノ構造の表面にPS-PMMAのブロック共重合体を塗布するためにディップコート法を利用した。ブロック共重合体がマイクロ相分離構造を形成する最適な手法および条件を決定した。疎水性の高いDLCの三次元ナノ構造の表面に自己組織化ナノ構造を形成するためにAuをコーティングさせることが有効であることを明らかにした。また、自己組織化ナノ構造形成が表面形状や傾斜角度の影響を受けにくいことも明らかにした。

これらの方法を利用してミラミッド構造や角柱・円柱構造の表面に自己組織化ナノ構

造を配置することに成功した (図1). また, 三次元ナノ構造表面にガイドフィンを付加することによって自己組織化ナノ構造の配列制御にも成功した (図2).

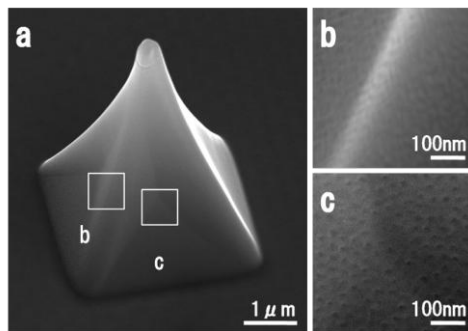


図1 ナノピラミッド構造表面への自己組織化ナノ構造配置例

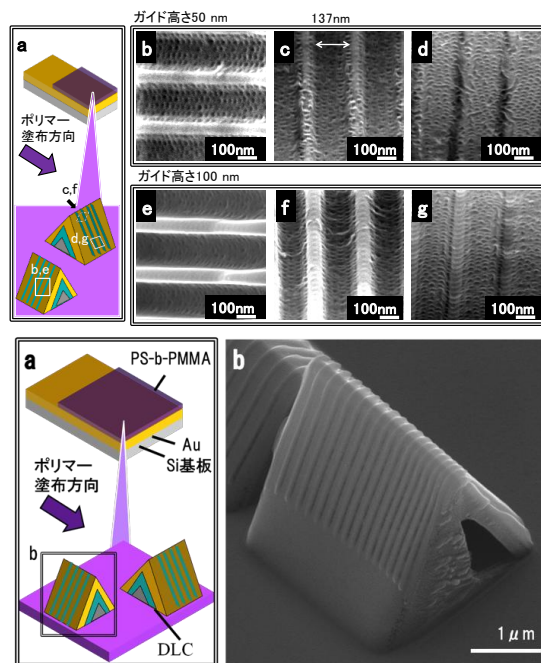


図2 三次元ナノ構造表面への自己組織化ナノ構造配列制御

(2) ナノテンプレートを利用して三次元的に自己組織化構造の配列を制御する方法

ナノテンプレートとして, 化学的テンプレートと物理的テンプレートを検討した.

化学的テンプレートとしては, 部分的に表面を処理して PS, PMMA 両親和性あるいは部分的親水性をもたせることで, 所望の位置にドット構造やライン構造を作製することに成功した. これにより, 部分的表面処理基板がマイクロ相分離の構造の制御に有用であることを示した (図3).

物理的テンプレートとしては, HSQ 薄膜を電子線描画することによって作製したポスト (直径約 20 nm, 長さ 35~100nm) を利用した. HSQ ピラー (pillar) の配列ピッ

チ L_x, L_y をブロック共重合体の自然長 L_0 をベースに適宜組み合わせ, さらに基板に対して垂直あるいは傾斜させることによって, シリンダ構造を平面内に所望のパターンで配列させるとともにこれを z 方向 (基板に垂直な方向) にも配列させることに成功した (図4).

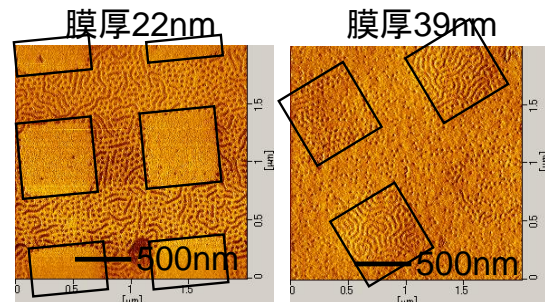


図3 化学的テンプレートによる自己組織化構造の局所配置制御

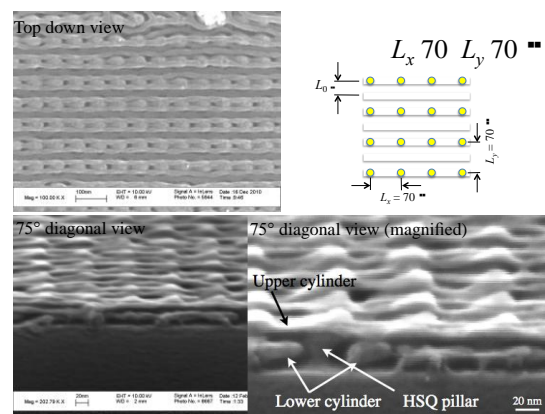


図4 物理的テンプレートによる自己組織化構造の三次元配置制御

(3) 自己組織化構造をテンプレートにした多層膜構造を作製する技術

光学機器のレンズやミラー表面に施される誘電体多層膜は特定の波長帯の光を反射させる性質がある. 波長帯は微細構造の代表寸法を制御すれば多様な光フィルタが実現できる. ここでは自己組織化による微細構造の専有面積率を制御する方法とこれをテンプレートにして多層膜構造を作製する方法を検討した.

微細構造作製には PS-PMMA のブロック共重合体に PMMA のホモポリマーをブレンドしたものを Si 基板にディップコートした. ブレンド率を変えることによって微細構造の代表寸法を 100nm-200nm に拡大して制御できることを明らかにした. また, 膜厚を変えることによって微細構造の専有面積率を 10-40% の間で制御できることを明らかにした (図5).

上記方法を利用して自己組織化ナノ構造をテンプレートにしてバイアスパッタ法で $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ の誘電多層膜を合計5層させた。具体的には、0.1 mm/s でディップコートした部分と 1 mm/s でディップコートした部分を交互に成膜し自己組織化によりテンプレートを作製した。このテンプレートに対して、膜厚 68 nm の Si_3N_4 と膜厚 95 nm の SiO_2 の薄膜を交互にバイアスパッタして合計5層 (Si_3N_4 3層, SiO_2 2層) 積層した。図6に示すように、2つの異なる発色が確認でき、多層膜構造ができていることが示された。

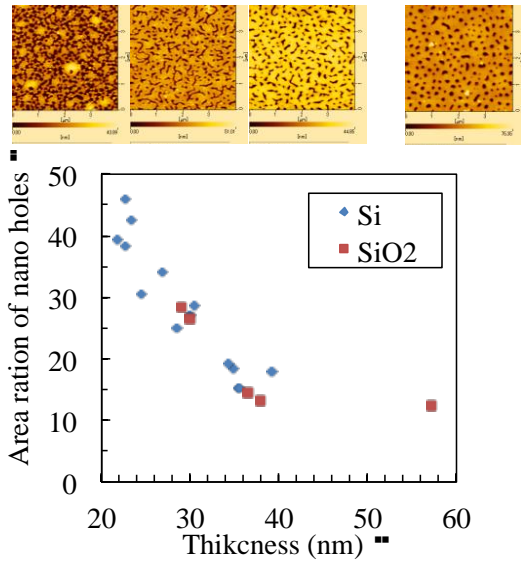


図5 ブロック共重合体の膜厚と微細構造占有面積率の関係

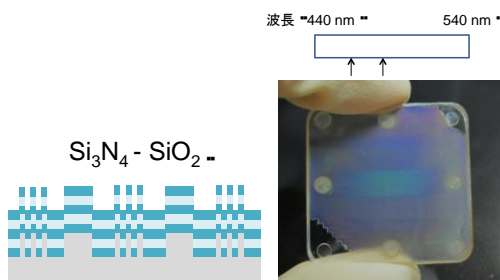


図6 自己組織化テンプレートにバイアスパッタ法で5層積層した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ 誘電体多層膜：左：多層膜構造イメージ。右：成膜例

(4) 三次元ナノフレームに自己組織化自由膜を作製する方法

塗布するブロック共重合体の表面張力と粘性を利用すれば自由液膜を形成することが可能である (図7)。この自由液膜をそのまま自己組織化させることによってナノ構造を有する自由膜を作製することができる。

まず、FIB-CVD 法とウェットエッチングにより架橋ガイドを作製した。次に PS-PMMA ブロック共重合体のトルエン溶

液に架橋ガイド構造を浸漬して引き上げる。最後に液膜を加熱することによって支持面の内空中状態での自己組織化構造が作製される (図8)。

作製結果を図9に示す。拡大図を見ると架橋ガイドの間に自由膜が形成されそこに自己組織化による微細周期穴構造が観察できる。架橋ガイドの間隔を変えたときの PS-PMMA の配列結果を図9の右下に示す。使用した PS-PMMA (PS : PMMA = 50000 : 21000) の分子量で計算される 30-40nm のピッチで穴構造が配列されていることが分かる。ただし、架橋ガイドの間隔が大きくなると表面張力や重力の影響を受けて薄膜が引っ張られピッチが大きくなっていった。このことは、穴の大きさが膜の中央部で大きくなっていることから推察される。しかしながら、このように自由膜によりナノ構造を配置できることが明らかになったので、3次元フレーム構造を FIB-CVD 法あるいは別の方法で用意すれば、例えばフィルタ機能を有する封止構造などの作製に応用可能と考えられる。

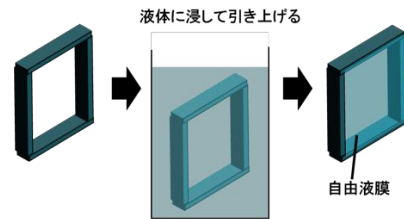


図7 自由液膜形成のイメージ

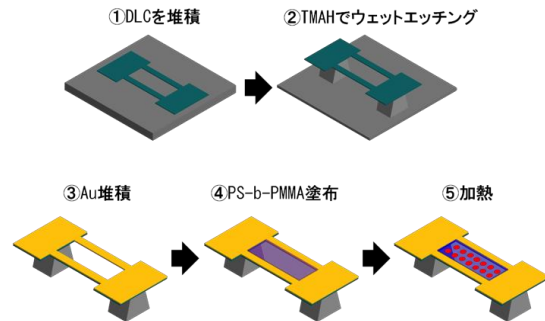
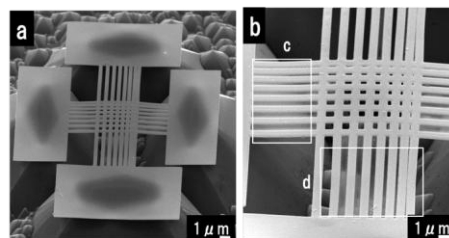


図8 自己組織化自由膜作製プロセス



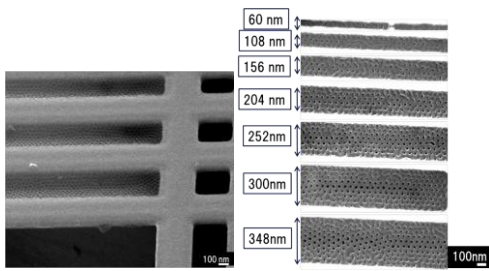


図9 自己組織化自由膜作製結果. 左上: 全体. 右上: 中央部拡大, 左下: c部拡大, 右下: 架橋ガイドと自己組織化構造の関係

(5) エネルギービーム照射による自己組織化構造のナノパターンニング技術

ブロック共重合体を構成するポリマーの組み合わせの中には、ネガあるいはポジのレジストとして利用されるホモポリマーの組み合わせがある。PS-PMMAはその一例である。そこで、PS-PMMAブロック共重合体薄膜を自己組織化したあとに、電子線で所望の領域をパターンニングすることによって極めて局所的に精度良く微細構造を配置することが可能となる(図10)。

図11は、上記アイデアによって作製した矩形パターンやラインパターンである。矩形パターンやラインパターンは電子線照射によって形成されている。そのパターン内部に自己組織化によって形成されたドットパターンが維持されていることが確認できる。この方法を(1)や(4)で作製した自己組織化構造に適用すれば、3次元ナノ構造の所望の場所のみ自己組織化構造を配置したり、自己組織化構造を所望の形状で有する架橋メンブレンを作製することが可能である。これらは、研究代表者らが目指している機能を持ったナノメカニカル振動子やナノ構造の作製に大きな進歩を与えるものと考えている。

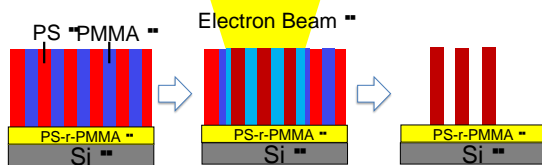


図10 電子線照射による自己組織化構造のナノパターンニング方法

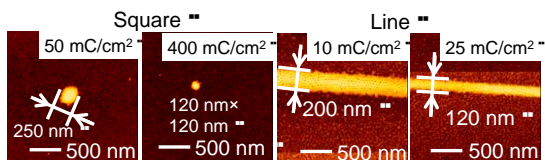


図11 矩形およびラインパターン内に維持された自己組織化ドット構造

(6) 集束イオンビーム化学気相成長法による薄膜接合技術

3次元ナノ構造を作製する上で、いわゆる半導体関連プロセスやエネルギービームプロセスによって機能構造を作製する技術以外に、機能構造を組み立てる技術が鍵となる。そこで、FIB-CVDを用いて薄膜を接合する技術を検討した。

具体的には、グラフェンによるナノメカニカル振動子作製において、振動子となるグラフェンをその支持部に固定する方法として集束イオンビームを照射するものである。グラフェンを基板や支持構造にファンデルワールス力によって貼り付ける方法が簡便な取付方法として採用されている。ここでは、その後、フェナントレングスを原料ガスとしてFIB-CVD法によりDLCをグラフェンの接合部に堆積させる。これにより接合強度を上げよう試みた(図12)。

図13はその結果の一例である。グラフェンナノメカニカル振動子の作製において、グラフェンを整形(カット)するためにFIBを照射すると図13左のようにグラフェンが滑るためカットできない。DLCで固定することによって図13右のようにグラフェンをカットすることに成功した。これによりFIB-CVDで堆積させたDLCがグラフェンを支持部に接合させていることが分かる。

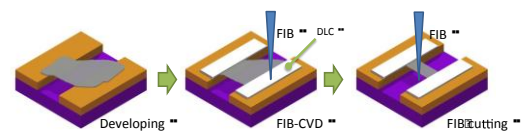


図12 FIB-CVD法による薄膜接合法

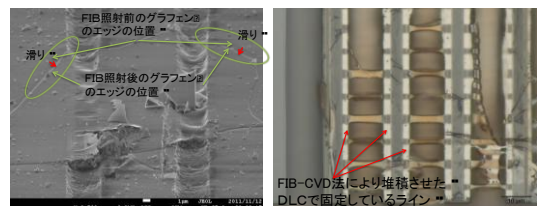


図13 FIBによるグラフェン整形における固定方法による加工結果の相違: 左) ファンデルワールス力による固定. 右) FIB-CVD法で堆積させたDLCによる固定

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① T. Takagi, R. Kometani, S. Ishihara, S. Warisawa, "Gradually shifting surface plasmon resonance by controlling the

diameter of a nano-hole structure by self-assembly,” J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 29, 06FF03-1-5 (2011)

- ② H. Mino, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara: "Nanostructure fabrication by self-assembly of block copolymers on three-dimensional diamond-like carbon structures", J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 28, C6B20 (2010).

[学会発表] (計 15 件)

- ① H. Suzuki, R. Kometani, S. Warisawa and S. Ishihara: “Selective Patterning of Self-Assembled Block Copolymer Thin Films by Electron Beam Lithography”, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, USA, 2011/11
- ② S. Warisawa, H. Mino, R. Kometani and S. Ishihara: “Fabrication of Self-Assembled Cylindrical Structures within Free-Standing Block Copolymer Ultrathin Membranes”, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, USA, 2011/11
- ③ S. Warisawa, R. Mitsuhashi, R. Kometani and S. Ishihara: “Patterning and Carbonization of Block Copolymer Self-assembled Structures by Focused-ion-beam”, 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2011), ANA Hotel Kyoto, Kyoto, Japan, 2011/10
- ④ S. Warisawa, J. G. Son, J. B. Chang, C. Ross, K. Berggren, “Multi-Layer Block Copolymer Self-Assembled Structures Using Tilted Pillar Templates,” The 55th EIPBN Conference, 1A-1, Las Vegas, Nevada, June 1 (2011)
- ⑤ T. Takagi, K. Kurihara, K. Awazu, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara: “A gradually shifted surface plasmon resonance with a controlled diameter of a nano-hole structure by self-assembly technique”, The 55th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2011), Las Vegas, Nevada, USA, 2011/06
- ⑥ H. Mino, R. Kometani, S. Warisawa, S. Ishihara: “Nanostructure Fabrication by Self-assembly of Block Copolymer on 3-D DLC Structure”, The 54th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2010), Anchorage, Alaska, USA, Jun. 2, 2010.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

割澤 伸一 (WARISAWA SHINICHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：20262321

(2) 研究分担者

石原 直 (ISHIHARA SUNAO)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：422329
米谷 玲皇 (KOMETANI REO)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号：90466780