

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20912

研究課題名(和文) 誘導自己組織化を用いたsub-20 nm解像度での有機デバイス作製技術

研究課題名(英文) Directed self-assembly for fabrication of organic devices with sub-20 nm resolution

研究代表者

廣芝 伸哉 (Hiroshiba, Nobuya)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40635190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的はナノリソグラフィを利用して、機能性有機材料のナノ構造化・配向制御を行うことにより、従来性能を大きく凌駕するデバイス応用の可能性を探索することである。ナノ構造化のために重要なプロセスの最適化を行った。その結果、チエノアセン誘導体(C8-BTBT)において、特異な1次元配向ナノワイヤの作製に成功した。典型的なナノワイヤは厚さ15nm、幅100nm、長さ100 $\mu$ m以上の高いアスペクト比を有していた。また、基板のナノ構造に沿ってナノワイヤの配列構造を形成させることにも成功した。サイズ制御性も高く500nmから100nmまでの幅制御性を有し、高いデバイス応用可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to explore the possibility of device application greatly exceeding conventional performance by controlling nano-structuring and orientation of functional organic materials by using nano-lithography. We optimized etching and residual film removal process for fabrication of nanopattern of SiO<sub>2</sub> which is important for nanostructuring. We tried to fabricate nanostructures by graphoepitaxy for fabricating organic nanostructures. As a result, we succeeded in fabricating anomalous one-dimensional nanowires (NWs) in thienoacene derivatives (C8 - BTBT). A typical NW had a high aspect ratio of 15 nm in thickness, 100 nm in width, 100  $\mu$ m in length. We also succeeded in forming an array structure of NWs along the nanostructure of the substrate. It has width controllability from 500 nm to 100 nm, suggesting high device application possibility.

研究分野：有機デバイス物性工学

キーワード：有機半導体 ナノリソグラフィ グラフォエピタキシ

### 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜デバイスのキャリア移動度、励起子拡散長や発光効率や発光寿命などのキャリアダイナミクスは、デバイス構造の界面近傍の数分子の分子配向やナノ構造が大きく影響される。高性能、高機能な有機デバイスを実現するためには、有機半導体薄膜の分子配向やナノ構造を高精度に制御する方法が必要とされている。これまで、有機ナノ構造の制御を試みた作製プロセスがいくつも提案されているが、いずれの方法もいまだ実用化にはいたっていない。

特に、有機ナノワイヤをはじめとしたナノ材料を基板上に配列させる技術は、非常に重要であるにもかかわらず、これまでまったく研究がなされてこなかった。本研究で取り扱う、機能性有機材料で sub-20nm 以下の 3 次元ナノ構造を作製した例は僅少である。特に、光物性評価、トランジスタ特性などの物性評価を行い、系統的に議論した例はない。基板上に有機半導体を用いたナノワイヤの配列構造が作製できれば、たとえば、ナノワイヤによる多値スイッチングデバイスや共振器構造による誘導放出やレーザー発信など新奇物性開拓に寄与できる。

### 2. 研究の目的

ナノ構造化のために重要な SiO<sub>2</sub> のナノパターン作製のためのエッチング、残膜除去プロセスの最適化を行った。当初計画に加えてグラフォエピタキシによるナノ構造作製にも挑戦し、機能性有機材料のナノ構造の作製と配向を目指した。各種の有機半導体材料へのナノ構造作製および制御、有機デバイス応用への適応性を検討した。電子移動度、励起子拡散長などの物性値などと分子配向、サイズ、形状を系統的に議論することを目標とした。

### 3. 研究の方法

ナノインプリントリソグラフィによりパターン作製、エッチング、残膜除去プロセスにより SiO<sub>2</sub> 基板上へのナノパターン作製を目標に実験を実施した。酸化膜付 Si 基板にブロック共重合体 PS-*b*-PMMA (M<sub>n</sub> = 37.0 - 16.8 kg mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 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 によりミクロ相分離形成を観察した。逐次浸透合成装置で、反応温度 100 °C、トリメチルアルミ (TMA) 及び水の暴露により PMMA ドメインのみの選択的 AlO<sub>x</sub> を合成した。その後、酸素による反応性イオンエッチングを行い、PS および未反応有機材料の残渣を除去した。

また、ナノインプリントによる SiO<sub>2</sub> ナノパターン作製プロセスも検討した。膜厚約 100 nm の光硬化性組成物スピン塗布膜を成形した。離形処理したモールド (NIM-PHL45

レプリカ, NTT-AT) を使い、光ナノインプリントにより樹脂パターンを成形した。O<sub>2</sub> RIE により作製した樹脂パターンの残膜除去を行った後、ICP プラズマエッチング装置 (CE-300I, ULVAC) を用いた SiO<sub>2</sub> のエッチングプロセスにより深さ 50 nm の L&S パターンを得た[図 1]。

今回の実験においてナノ構造を作製する有機半導体として 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT)、 $\alpha$ -sexithiophene (6T)、N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C<sub>8</sub>) を用いた。超高真空蒸着装置を用い、パターン加工した SiO<sub>2</sub> 基板上にそれぞれの有機半導体が膜厚 10 nm となるように成膜した。成膜された有機半導体薄膜の表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。また、偏光赤外分光測定を行いその配向性を評価できないか試みた。大気安定な C8-BTBT については、パターンにあわせた金属マスクを設計し、Al を蒸着により 20 nm 形成し電界効果トランジスタ (FET) を試作した。大気下で半導体パラメータアナライザ (B1500A, Agilent) を用いて FET 測定を行った。

### 4. 研究成果

図 1 に TMA および水に暴露した PS-*b*-PMMA の O<sub>2</sub> RIE 処理後サンプルの FE-SEM 観察像を示す。

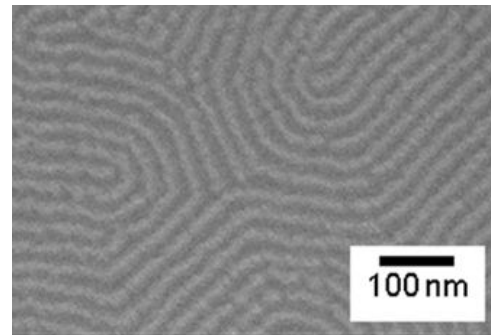


図 1 PS-*b*-PMMA 薄膜に逐次浸透合 3 分間 TMA 暴露を O<sub>2</sub> RIE 処理後の FE-SEM 像

PMMA ドメインに吸着した TMA の浸透および酸化によって PMMA ドメインに沿って直径 13 nm 程度のシリンダ状の AlO<sub>x</sub> のナノ構造が形成されている。これは、SiO<sub>2</sub> 表面に sub-20nm 以下の解像度を持つ酸化物構造体を再現性よく作製できることを示している。また、TMA や水の酸化条件によっては、ドメイン形状の変化が観測された。これは従来の逐次浸透合成の報告には、見られなかった知見である。従来の報告ではシリンダではなくラメラ構造の PS-*b*-PMMA を用いているため、このような差が生まれたのではないかと

考えている。これらの選択的無機化プロセスを最適化することによって、 $\text{AlO}_x$  ナノ構造体の  $\text{SiO}_2$  基板上での形状の再現性が高い作製プロセスを確立した。

次に  $\text{SiO}_2$  基板上にエッチング条件、残膜除去プロセスを実施することで、再現性よくナノパターンを作製することに成功した。また、熱ナノインプリントにより機能性有機材料のナノ構造作製を計画していたが、研究進行中の結果から、グラフォエピタキシによるナノ構造作製のほうが有力であることが判明し、ダメージ無く機能性有機材料のナノ構造を作製できることが明らかとなった。また、PTCDI 誘導体は高い電子移動度を有する有機半導体であるが、これ以外の有機半導体材料 2 種についても検討を行った。その結果、PTCDI 誘導体よりも移動度が高い新規有機半導体材料については、配向制御を行った高いアスペクト比を有するナノワイヤの作製に成功した。

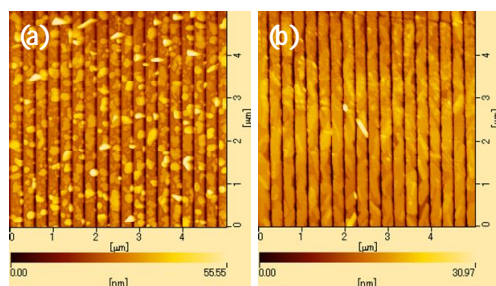


図 2  $\text{SiO}_2$  ナノパターンに成膜された (a) 6T および (b) PTCDI-C8 の AFM 形状像

図 2 に 6T および PTCDI-C<sub>8</sub> 薄膜の AFM 像を示す。6T 薄膜は L&S パターンと独立に 2 次元的な島状成長している(図 2(a))。一方、PTCDI-C<sub>8</sub> では、異方性ある島状ドメインが L&S パターンの溝にそって薄膜成長が誘導されている様子が確認できる(図 2(b))。これらの結果では、明確な分子の配向性を見出すことは出来なかった。また、偏光赤外分光の結果からも明瞭な違いは見出されなかった。一方で、C<sub>8</sub>-BTBT の場合、L&S パターンの溝にそって、ナノワイヤ成長することが明らかとなった(論文投稿のため本報告書にはデータ未掲載)。ナノワイヤは最長で 100  $\mu\text{m}$  以上の長さを持ち、膜厚は 20 nm 程度、幅 300 nm 程度と高いアスペクト比を示した。作製した C<sub>8</sub>-BTBT の FET デバイスを大気下で測定したが、素子の FET 動作は確認できなかった。これは、測定した FET 素子の電極間にナノワイヤがチャネルを形成していなかったためと考えられる。ナノワイヤを用いた FET デバイスでは、チャネルを形成するサンプル数が確率的に小さいため、今後、十分なサンプル数を作製し、系統的な FET 特性の評価を通じて、さらなる FET デバイス評価が必要だとわかった

## 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 5 件)

[1] “Elemental depth profiles and plasma etching rates of positive-tone electron beam res” Y. Ozaki, S Ito, N Hiroshiba, T Nakamura, M Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 06HG01, 2018. 査読あり  
[DOI: 10.7567/JJAP.57.06HG01]

[2] “Crystallographic polarity effect of ZnO on thin film growth of pentacene” T. Nakamura, T. Nagata, R. Hayakawa, T. Yoshimura, S. Oh, N Hiroshiba, T. Chikyow, N. Fujimura, Y. Wakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 04CJ03, 2017. 査読あり  
[DOI: 10.7567/JJAP.56.04CJ03]

[3] “Anisotropic Oxygen Reactive Ion Etching for Removing Residual Layers from 45 nm-width Imprint Patterns” T. Uehara, S. Kubo, N. Hiroshiba, M. Nakagawa. *J. Photopolym. Sci. and Technol.* **29**, 201-208, 2016. 査読あり  
[DOI: 10.2494/photopolymer.29.201]

[4] “Monitoring Thermally Induced Cylindrical Microphase Separation of Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) by Atomic Force Microscopy” N. Hiroshiba, R. Okubo, A. N. Hattori, H. Tanaka, M. Nakagawa, *J. Photopolym. Sci. and Technol.* **29**, 659-666, 2016. 査読あり  
[DOI: 10.2494/photopolymer.29.659]

[5] “Condition Determination of Ultraviolet Light Exposure for High-throughput Nanoimprinting” Y. Ishito, H. Yano, N. Hiroshiba, S. Kubo, M. Nakagawa *Chem. Lett.* **45** 1373-1375, 2016. 査読あり  
[DOI: 10.1246/cl.160663]

[ 学会発表 ] (計 8 件)

[1] 上原 卓也、尾崎 優貴、廣芝 伸哉、中村 貴宏、中川 勝、”領域選択的原子層堆積に基づく光ナノインプリントリソグラフィ”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年

[2] 尾崎優貴、伊東駿也、廣芝伸哉、中村貴宏、中川勝 ”逐次浸透合成によるボジ型電子線レジストの有機 - 無機ハイブリッド化” 第 6 回高分子討論会 (愛媛大学)2017-9-21

[3] N. Hiroshiba, M. Nakagawa, “PMMA-selective organic-inorganic hybridization using cylindrically micro-phase separated PS-block-PMMA”、

29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), 2016 年

[4] N. Hiroshiba, S. Kuroyannagi, M. Nakagawa, “Growth of aluminum oxide on, in imprinted resin patterns by an atomic layer deposition technique”, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), 2016 年

[5] N. Hiroshiba, R. Okubo, A. N. Hattori, H. Tanaka, M. Nakagawa, “Monitoring thermally induced cylindrical microphase separation of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) by atomic force microscopy”, The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology, 2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eb.waseda.ac.jp/yanagitani/hiroshiba.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

廣芝 伸哉 (Nobuya, HIROSHIBA)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40635190