

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550131

研究課題名(和文) POSS含有ブロック共重合体の自己組織化構造解析と方形超微細ナノパターンの創成

研究課題名(英文) Structural characterization and creation of square-shaped ultrafine nanopatterns for POSS-containing block copolymers

研究代表者

早川 晃鏡 (Hayakawa, Teruaki)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60357803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：一分子中に数多くのケイ素を含有するかご形シルセスキオキサン(POSS)を含有する新規高分子ブロック共重合体の合成を行い、詳細な高次構造解析を実施することで階層構造を明らかにした。分子間相互作用に基づく分子構造と階層構造の形をデザインし、精密な高分子合成を駆使することによって、ブロック共重合体の階層構造を利用する方形超微細ナノパターンの創成に向けた研究基盤を確立した。

研究成果の概要(英文)：A new series of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing block copolymers have been synthesized and their higher-order structures have been also characterized in detail. By considering the design of molecular structures and hierarchical structures with intermolecular interactions and by using precision polymerization techniques, the fundamental study of creating the square-shaped ultrafine nanopatterns has been established for the designed POSS-containing block copolymers and its hierarchical structures.

研究分野：高分子合成

キーワード：ブロック共重合体 ナノパターン 階層構造 シルセスキオキサン 微細加工 自己組織化 方形

1. 研究開始当初の背景

光リソグラフィに代表される従来の微細加工技術において加工サイズの回折限界が迫るなか、自己組織化現象を利用する新しいナノパターン形成法を確立することは、幅広いデバイス開発研究においても非常に意義がある。

我々は、これまでに一分子中に数多くのケイ素を含有したかご形シルセスキオキサン (POSS) を有する高分子ブロック共重合体 (PMAPOSS) を自己組織化型微細加工用材料として世界に先駆けて開発してきた。POSS 含有ポリマーおよび種々のブロック共重合体の合成法の確立とともに、その高次構造解析から自己組織化階層構造について明らかにしてきた。また、PMAPOSS がパターン形成時に使用するドライエッチング酸素プラズマガスに対する耐性に優れること、さらにブロック共重合体の他成分となる炭化水素系ポリマーとの斥力相互作用に優れ、sub-10nm 級の微細構造を形成することを見出してきた。今後は、更に新しい自己組織化構造形成の可能性を探りながら、自己組織化材料の醍醐味である階層構造を利用した超微細ナノパターンの形成に向けた基盤研究を行うことが必要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、POSS 含有ブロック共重合体の階層構造を利用して超微細ナノパターンの創成に向けた基盤研究を行うことである。このためには、まだ未解明な POSS 含有ブロック共重合体の階層構造に関わる基礎研究を進めながら、微細加工に適切な分子構造の設計と合成を行う必要がある。特に、ここでは、分子構造設計と階層構造を駆使して方形状超微細ナノパターンの創成に向けた研究基盤の確立を目指す。

具体的には以下の基盤研究に注目する。

(1) PMAPOSS 含有ブロック共重合体の自己組織化構造の形成について知見を深めるために、Flory-Huggins 理論における相互作用パラメータ χ を求める。

(2) 自己組織化によってマイクロ相分離構造が形成される分子量の限界値と最小周期長をバルクおよび薄膜について明らかにする。

(3) 液晶分子を側鎖に有する POSS 含有ブロック共重合体 (PMAPOSS-*b*-PMAC66B) の階層構造を基に、側鎖にシロキサン鎖を導入した液晶性ポリマー (PMAC66MSi3) および PMAPOSS との新規ブロック共重合体 (PMAPOSS-*b*-PMAC66MSi3) の合成を目指す。

(4) PMAPOSS-*b*-PMAC66MSi3 のバルクおよび薄膜における階層構造の形成について明らかにする。酸素プラズマエッ

チング法を用い、階層構造内の炭化水素系ドメインの選択的な分解を行い、方形状 (正方形、長方形) の超微細ナノパターンの創成を目指す。

3. 研究の方法

(1) PMAPOSS 含有ブロック共重合体 (PMMA-*b*-PMAPOSS) の相互作用パラメータ χ を求め、重合度 N との積 (χN) の値とブロック組成比との関係から自己組織化と形成される構造について明らかにした。小角 X 線散乱測定から PMAPOSS 含有ブロック共重合体の order-disorder 構造転移温度を明らかにし、 χ の値を求め評価した。

(2) 分子量数千程度で組成比のそれぞれ異なるポリマーをいくつか合成し、ミクロ相分離構造の形成を検討した。キャスト溶媒の残存による影響を低減し自己組織化を促進させるために、熱アニリング温度についても検討した。主に小角 X 線散乱装置、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いてバルクおよび薄膜に形成されるミクロ相分離構造の最小周期長を評価した。

(3) 規則性の高いラメラ-within-ラメラの方形状階層構造を形成することを目標に、側鎖の液晶分子にシロキサン鎖を導入した新規メタクリレートモノマー (MAC66MSi3) の合成を行った。このモノマーのリビングアニオン重合を検討し、新規ポリマー (PMAC66MSi3) の合成と PMAPOSS とのブロック共重合体 (PMAPOSS-*b*-PMAC66MSi3) の合成を行った。

(4) PMAPOSS-*b*-PMAC66MSi3 のラメラ-within-ラメラ階層構造を基に、酸素プラズマエッチングを施した。ミクロ相分離ラメラ構造内に形成される液晶分子で形成された層状構造を基盤とした方形状の超微細凹凸パターン形成を行った。

4. 研究成果

(1) PMAPOSS 含有ブロック共重合体では初めての例となる Flory-Huggins 理論における相互作用パラメータ χ の値を小角 X 線散乱測定による評価から見出した。小角 X 線散乱測定における PMMA-*b*-PMAPOSS の order-disorder 構造転移温度から、 χ の値を求めたところ、180 において 0.147 であることが明らかとなった。既存の炭化水素系ポリマーによるブロック共重合体に比べると比較的高い値であり、強い斥力相互作用の存在が示唆された。

(2) PMMA-*b*-PMAPOSS の組成比 (PMMA:PMAPOSS) を 80:20 に固定し、分子量の低下を図りながらミクロ相分離構造の最小周期長を明らかにした。その結果、PMMA の球形ミクロ相分離による点状構造が形成されるポリマー薄膜において、その点状重心間距離が 8.9 nm となることがわかった。バルクにおいては、より明確で微細な構

造が形成されることが透過型電子顕微鏡観察により明らかとなり、その値は7 nmであった。この組成比において明確なミクロ相分離構造が形成される分子量は数平均分子量にて8,900であることも明らかとなった。従来のブロック共重合体では、到達がきわめて難しい微細な構造であり、次世代の微細加工用材料開発における分子設計に貴重な知見となることが期待されるものであった。

(3) 液晶分子を側鎖に有する POSS 含有ブロック共重合体、PMAPOSS-*b*-PMAC66B、および PMAPOSS-*b*-PMAC66MSi₃ の合成をリビングアニオン重合法に基づいて行い、目的物を得ることに成功した。それぞれ得られたポリマーのバルクサンプルを調製し、階層構造について透過型電子顕微鏡観察、小角X線構造解析によって明らかにした。その結果、ミクロ相分離ラメラ構造の中に、側鎖の液晶分子が層状に自己集合した“ラメラ-within-ラメラ”階層構造が形成されていることがわかった。

(4) 先に得られた“ラメラ-within-ラメラ”階層構造を基に、酸素プラズマエッチング処理を行った。その結果、一部過度なエッチングによる構造の崩壊は見受けられるが、液晶分子の自己集合構造が選択的にエッチングされた方形の微細構造パターンが創成されていることを明らかにした。ポリマーの自己組織化階層構造を利用した方形の超微細ナノパターンの形成に世界で初めて成功した。

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 0件)

[学会発表](計 24件)

- 1) Fuminobu Kato, Rina Maeda, Teruaki Hayakawa, “Cylindrical Nanostructuring of Polyhedral Pligomeric Silsesquioxane-containing Polymers in Block Copolymer Self-Assembly”, Korea-Japan Joint Polymer Symposium 2014, Daejeon/Korea, 2014年10月29日~2014年11月01日
- 2) Teruaki Hayakawa, “Development of Silsesquioxane-containing Block Copolymers For DSA Materials”, 応用物理学学会 NGL 2014(招待講演), 東京工業大学・東京, 2014年7月17日
- 3) Hiroyuki Shima, Chiharu Hirano, Haruka Mikami, Rina Maeda, Teruaki Hayakawa, “Synthesis of New Block Copolymer for Creation of Rectangular-shaped Patterning on Substrate”, IUPAC MACRO 2014, Chiang Mai/Thailand, 2014年7月06

- 日~11日
- 4) 早川晃鏡, “ブロック共重合体を用いた微細加工用テンプレート材料”, 高分子学会第22回ポリマー材料フォーラム(招待講演), タワーホール船堀会館・東京, 2013年11月27~29日
 - 5) Teruaki Hayakawa, “The Challenge of Making nanostructures: From Molecular Design and Synthesis to Self-Assembly of Functional Block Copolymers”, The 11th International Conference on Nano Science and Nano Technology (Plenary Talk), Chosun Univ./Korea, 2013年11月7日
 - 6) 加藤史修, 前田利菜, 早川晃鏡, “ブロック共重合体リソグラフィを指向した POSS 含有トリブロック共重合体のナノ構造制御”, 第62回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス・金沢, 2013年9月11日
 - 7) 早川晃鏡, 前田利菜, 加藤史修, 後関頼太 “合成的視点から考えるブロック共重合体相分離界面制御とナノ構造の創成”, 第62回高分子討論会, 金沢大学角間キャンパス・金沢, 2013年9月11日
 - 8) Teruaki Hayakawa, “POSS-containing Block Copolymers For Ultra-High Density Patterns”, The 24th Magnetic Recording Conference (Invited), 東京工業大学・東京, 2013年8月20日
 - 9) 早川晃鏡, “ブロック共重合体を利用した超微細ナノ構造およびポラス構造の創製”, 高分子学会北海道支部会員増強セミナー(招待講演), 北海道大学・北海道, 2013年6月6日
 - 10) 加藤史修, 前田利菜, 早川晃鏡, “POSS 含有トリブロック共重合体のミクロ相分離構造形成”, 第62回高分子年次大会, 京都国際会議場, 2013年5月29~31日
 - 11) 杉本晋, 前田利菜, 早川晃鏡, “線端構造揺らぎの低減を目指した POSS 含有ブロック共重合体の界面構造制御”, 第62回高分子年次大会, 京都国際会議場, 2013年5月29~31日
 - 12) 吉田博史, 早川晃鏡, “高分子の自己組織化によるナノリソグラフィと分子技術”, 日本化学会第93回春季大会(招待講演), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス・滋賀, 2013年3月24日
 - 13) 早川晃鏡, “工学的利用を目指した自己組織化高分子薄膜の開発”, 高分子学会九州支部材料フォーラム(招待講演), 九州大学伊都キャンパス・福岡, 2013年2月23日~23日
 - 14) Teruaki Hayakawa, “The Challenge of Lithography: Developing

- Next Generation Polymeric Materials and Making Patterns on the Size Scale of Molecules”, The 2nd Green MAP Center International Symposium (Invited) 、 Yonezawa/Yamagata Univ./Yamagata, 2013年1月25日
- 15) 早川晃鏡、“ナノスケールパターンニングにおけるブロック共重合体の利用と新規材料開発”、高分子学会東北支部会員増強対策講演会(招待講演)、米沢・山形大学・山形、2012年12月7日
- 16) Teruaki Hayakawa, “ Hierarchical Structures of Silicon-containing Materials for Single Nanoscale Lithography ”, Korea-Japan Joint Symposium(Invited), Seoul National Univ./Korea, 2012年11月09日
- 17) Teruaki Hayakawa, “ Challenge in Self-Assembling Lithography Materials ” , Kyoto DSA Workshop(Invited), Kyoto Univ./Kyoto, 2012年11月01日
- 18) Teruaki Hayakawa, “ Cage Silsesquioxane-containing Side Chain Block Copolymers For Next Generation Lithographic Materials ” , 17th Malaysian Chemical Congress(Invited), Kuala Lumpur/Malaysia, 2012年10月16日
- 19) Teruaki Hayakawa, “ Silicon-containing Side Chain Polymers with 5 nm Features for Lithographic Materials ” , IUMRS-ICEM 2012 (Invited), Yokohama/Kanagawa, 2012年9月25日
- 20) 鈴木吉則、前田利菜、横山英明、早川晃鏡、“ POSS 含有ブロック共重合体における Flory- Huggins 相互作用パラメータの算定と超微細周期構造に向けた材料創製 ”、第 61 回高分子討論会、名古屋国際会議場・愛知、2012年9月19~21日
- 21) Teruaki Hayakawa, “ Cage Silsesquioxane-containing Block Copolymers For 10 nm Nanopatternable Materials ” , 12th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science (Invited), Vrije Univ. /Brussel/Belgium, 2012年9月11日
- 22) 早川晃鏡、“新しいブロック共重合体テンプレート材料の開発と Directed Self- Assembly による精密構造制御 ”、高分子学会茨城地区活動講演会(招待講演)、日立製作所日立研究所・茨城、2012年7月13日
- 23) 平野千春、三神悠、前田利菜、柿本雅明、早川晃鏡、“分子集合体域グラフィを指向したシロキサン側鎖を有する

液晶性ポリメタクリレートの合成と階層構造形成、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜・神奈川、2012年5月29~31日

- 24) 三神悠、前田利菜、柿本雅明、早川晃鏡、“分子リソグラフィを指向した側鎖型ポリマー及びブロック共重合体の合成と階層構造形成 ”、第 61 回高分子年次大会、パシフィコ横浜・神奈川、2012年5月29~31日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早川 晃鏡 (HAYAKAWA TERUAKI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：60357803

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：