

# 研究報告書

## 「超微細加工分子材料の創成と自己組織化技術」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 早川 晃鏡

### 1. 研究のねらい

高度情報化社会の発展は電子機器の高性能化, すなわちエレクトロニクス技術の発展と密接に関係している. 特にシリコン半導体デバイスの高集積化は演算処理の高速化やメモリの大容量化を実現し, 身近なコンピュータやスマートフォンの高い利便性から情報通信産業の発展に至るまで幅広く貢献している. 次世代を担う高集積デバイスの製造には, シングルナノレベルの微細加工を伴うシリコン半導体デバイス量産技術を低コストで実現することが求められている. このような状況の下, 物質が自発的に構造を形成する自己組織化現象を巧みに活用する新しい微細加工技術が注目されている.

高分子ブロック共重合体(BCP)のマイクロ相分離構造を微細加工に利用する“ブロック共重合体リソグラフィ”は, BCP の分子量と組成比に応じて 10-20 nm レベル, あるいはそれ以下であるシングルナノレベルの微細加工を多様なパターン形状とともに供給することができる. また併せて, ミクロ相分離構造の広範囲・長距離における構造制御技術として基板上的特定の場所にBCPの自己組織化を誘導する“誘導自己組織化=Directed Self-Assembly(DSA)”が, 量産性に見合う技術として開発が進められている. このように自己組織化を基盤とする微細加工技術は, シリコン半導体の微細加工はもとより, 今後, 非半導体による多様なデバイス開発とその製造にも適用されることが期待されている. しかしながら, その一方で本技術に適した微細加工用分子材料は未だ限定されている. 自己組織化と微細加工の機能がプログラムされた多様な分子構造を創成することにより, 従来の微細加工技術では困難とされてきた複雑なパターン形状や究極的な加工サイズを追求することができると考えられる.

本研究の目的は, 自己組織化と微細加工の機能がプログラムされた分子加工材料の創成の下に, 従来材料では得られない超微細構造の形成と加工, およびその自己組織化技術の確立を目指すことにある. これにより, 新しい微細加工分子材料の開発とその微細構造に基づく新機能の創出を導くことができると期待される.

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究の目的は, 自己組織化と微細加工の機能がプログラムされた分子加工材料の創成の下に, 従来材料では得られない超微細構造の形成と加工, およびその自己組織化技術の確立を目指し, 新しい微細加工分子材料の開発とその微細構造に基づく新機能の創出を導くことである. 本研究の成果は以下のように総括される(下図参照).

本目的を達成するために, 具体的に次の4つの課題を取り上げ, 本研究を遂行した.

- ① 分子集合体微細加工材料の開発と自己組織化構造制御
- ② 側鎖型液晶性ブロック共重合体の合成と階層的自己組織化構造制御

- ③ 超微細化と垂直配向制御を目指したケイ素含有ブロック共重合体の創成と微細加工  
 ④ 超微細多孔構造を有する高耐熱ポリマー膜の創成

各微細加工用分子材料の合成に成功した後、それぞれの材料に応じた自己組織化構造制御における最適条件の確立に至った。適切な材料に対する DSA 技術による長距離構造制御にも取り組んだ。詳細な高次構造解析の結果、微細加工に対応可能な階層的な自己組織化構造が形成されていることを明らかにした。これらの知見を基に、酸素プラズマ、オゾン分解、加水分解、熱分解などを適切に駆使した分子集合体の選択的分解と除去による微細加工を実施し、シングルナノサイズで精密に制御された超微細構造の創出や従来では成し得なかった高耐熱ポリマー材料の微細加工にも成功した。

以上の成果から、本研究期間を通して、学術論文 9 報、特許 3 件を報告した。

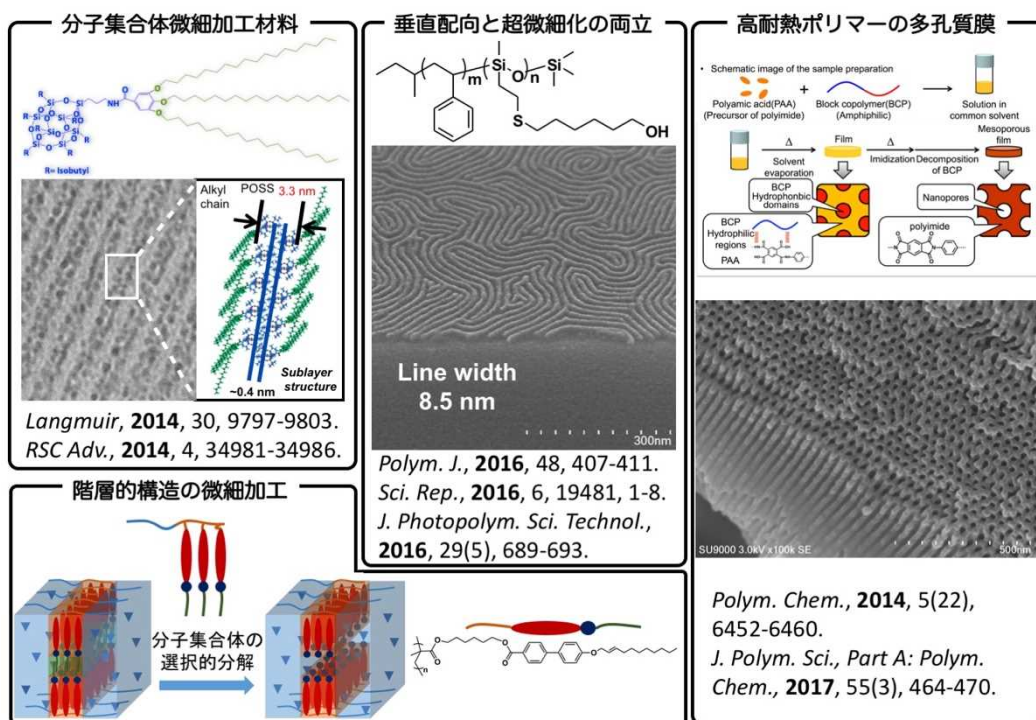


図1. 本研究の成果のまとめ

## (2) 詳細

### 研究テーマ① 分子集合体微細加工材料の開発と自己組織化構造制御

酸素プラズマに対する耐エッチング性に優れるかご形ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)を取り上げ、その8個存在するケイ素の一つに長鎖アルキル鎖を導入した分子集合体微細加工材料の開発を実施した。系統的に長鎖アルキル鎖の分岐構造、炭素数などの制御を行い、自己組織化構造の形成と解析技術を確立した。すべての分子は成膜性に優れ、微細加工によって線状構造を創出するのに適したラメラ状のナノ構造が形成されることがを明らかにした。その恒等周期長の最小値は 3.3 nm であり、従来材料では形成が困難な加工サイズに相当する材料の創成に成功した。本成果に基づき、関連する論文を含め 2 報の論文報告を行った(論文1)。

#### 研究テーマ② 側鎖型液晶性ブロック共重合体の合成と階層的自己組織化構造制御

自己組織化による階層的な秩序構造を基にした微細加工に取り組むために、側鎖に微細加工機能を有する液晶分子が導入されたブロック共重合体の創成を行った。微細加工機能をプログラムした液晶分子として、①酸素プラズマ耐性の差を利用する芳香環分子と脂肪族分子を組み合わせた液晶分子、②酸による加水分解を利用するシッフ塩基で連結された液晶分子、③オゾン分解を利用する不飽和炭化水素鎖を有する液晶分子など、多数の分子構造の設計と合成を実施した。ブロック共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造内に側鎖の液晶分子に基づく分子集合体が階層的に形成されていることが明らかになった。各手法の微細加工を施したところ、一部構造の崩壊が見受けられることもあったが、階層構造に基づいたシングルナノサイズの微細加工に成功し、その基盤技術の確立に至った。

#### 研究テーマ③ 超微細化と垂直配向制御を目指したケイ素含有ブロック共重合体の創成と微細加工

シリコン半導体用シングルナノサイズの微細加工を目的としたブロック共重合体の開発に取り組んだ。特に、長年の課題であったブロック共重合体薄膜におけるマイクロ相分離構造の垂直配向制御を可能にする分子構造設計の確立を目指した。ブロック共重合体の構成ポリマー成分の強偏析性と表面自由エネルギーの調和に配慮した新しい分子構造の提案を行った。側鎖にアルキルアルコールを有するポリシロキサンとポリスチレンとのブロック共重合体をリビングアニオン重合とチオール-エン反応により合成した。得られたブロック共重合体は大気下、130℃、1分間の短時間の熱処理のみによって、ラメラ状のマイクロ相分離構造が垂直に配向した薄膜を与えることがわかった。DSA 技術への適用により、ラメラ構造の長距離配列も同時に達成した。酸素プラズマエッチングにより得られた凹凸パターンの幅は8 nmを示し、世界に先駆けてシングルナノサイズの超微細加工に成功した。本成果に基づき、3報の論文報告を行った(論文 2, 3, 特許 1-3)。

#### 研究テーマ④ 超微細多孔構造を有する高耐熱ポリマー膜の創成

超微細加工用分子材料の多様性を図ることを目的に、ポライミドによる高周期性多孔質膜の創成に取り組んだ。逐次重合により合成されるポライミドは分子量や分子量分布、組成比などの精密制御が困難なために、従来、周期性に優れたナノ構造の創出に課題を残してきた。本研究では、ポライミド前駆体のポリアミド酸とオレフィン系ブロック共重合体成分の親水的相互作用による選択的な混和を巧みに利用し、オレフィン系ブロック共重合体のマイクロ相分離構造をテンプレートにしたポリアミド酸のナノ構造形成を行った。多段階の熱処理によるポライミド化およびオレフィン系ブロック共重合体の熱分解により、ポライミド多孔質膜の創製に成功した。最も興味深かったことに、厚さ数ミクロンの膜の上面から底面に至るまで基板面に垂直に配向したポーラスシリンダー構造が得られ、ナノフィルターや新たな配向テンプレートなどの新機能材料の創出を期待させる結果を得た。本成果に基づき、2報の論文報告を行った(論文 4, 5)。

また、以上の研究課題に加え、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の形態制御に関する基礎的知見を見出し、その成果を薄膜構造制御に展開した。これらの成果は、2報の論文にて報告した。

### 3. 今後の展開

本研究では、自己組織化と微細加工の機能がプログラムされた超微細加工用分子材料の創成とその自己組織化技術の確立に取り組んだ。本研究成果は次世代半導体デバイスの微細加工技術はもちろんのこと、有機高分子を中心とした非半導体材料の微細加工によるデバイス開発に繋がる技術としても期待される。また、本研究過程で見出された分子構造設計の指針や合成技術、さらには自己組織化による配向・配列構造制御技術は、多様な薄膜機能材料の開発における基盤技術として利用することが可能である。特に、生体や医用、細胞培養の基材としての利用などへの展開も期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

研究成果に記載したとおり、研究目的はほぼ予定通り達成された。研究実施体制、および研究費執行状況に不備不足なく、充実した研究を遂行することができた。また、本さがけに支援して頂いたナノテク展などでの発表を通して、企業をはじめとする外部に対する研究成果を広くアピールすることができたことも大きな成果であった。これらの活動から共同研究や技術指導に発展した課題もあり、社会・経済への波及効果の一端として捉えられるかと考えている。さらに、本さがけ研究期間中に、幸いにも国際会議やシンポジウムでの招待講演を数多く受けるに至り、本分野における世界中の研究者らと積極的に交流を図る機会が得られたこともひとつの大きな成果であると考えている。

#### (2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

成果はほぼ目的を達成したと判断され、世界的にも評価される成果が数多く得られたと考えられる。特に、次世代半導体リソグラフィ技術の有力な候補として期待されるブロック共重合体リソグラフィに向けた材料開発および微細加工は優れた成果であると評価する。分子構造の設計から精密合成および重合、薄膜における配向と配列構造制御、さらにはドライエッチングプロセスによる微細加工に至るまで、一連の実験を横断的に実施し共通基盤技術に向けた体系的な研究にまで発展させたことは、基礎研究の枠に留まらず産業界からの大きな注目を集めることが期待される。また、従来ではナノメートルサイズの精密な構造制御が困難であったポリマーによる微細加工においても、自己組織化技術を駆使することにより、簡便で面白い手法として独自にその技術を確認しており高く評価できる。

一方で、微細加工された構造に基づく新しい機能の創出という点においては、より具体的

な事例やどの点がこれまでにない新しい点であるのかを客観的に示すことを望みたい。

今後、関連の学会・展示会を通じ世の中に成果を大いにアピールし、分子技術が実用化につながる技術となるようにさらなる研究の加速を図って欲しい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. L. Wang, Y. Ishida, R. Maeda, M. Tokita, S. Horiuchi, T. Hayakawa, “Alkylated Cage Silsesquioxane Forming A Long-Range Straight Ordered Hierarchical Lamellar Nanostructure”, <i>Langmuir</i> , <b>2014</b> , 30, 9797–9803.   |
| 2. T. Seshimo, R. Maeda, R. Odashima, Y. Takenaka, D. Kawana, K. Ohmori, T. Hayakawa, “Perpendicularly oriented sub-10 nm block copolymer lamellae by atmospheric thermal annealing for one minute”, <i>Sci. Rep.</i> , <b>2016</b> , 6, 19481, 1–8.  |
| 3. T. Seshimo, R. Odashima, R. Maeda, Y. Takenaka, D. Kawana, K. Ohmori, T. Hayakawa, “Perpendicularly Oriented Cylinders of Si-containing Block Copolymers by Atmospheric Thermal Annealing”, <i>J. Photopolym. Sci. Technol.</i> , <b>2016</b> , 29(5), 689–693.                                |
| 4. Y. Liu, K. Ohnishi, S. Sugimoto, K. Okuhara, R. Maeda, Y. Nabaе, M. Kakimoto, X. Wang, T. Hayakawa, “Well-ordered mesoporous polymers and carbons based on imide-incorporated soft materials”, <i>Polym. Chem.</i> , <b>2014</b> , 5(22), 6452–6460.   |
| 5. Y. Nabaе, S. Nagata, K. Ohnishi, Y. Liu, S. Li, X. Wang, T. Hayakawa, “Block copolymer templated carbonization of nitrogen containing polymer to create fine and mesoporous carbon for oxygen reduction catalyst”, <i>J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.</i> , <b>2017</b> , 55(3), 464–470. |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件

1.

発 明 者: 瀬下武広、早川晃鏡

発明の名称: ブロック共重合体、ブロック共重合体の製造方法及び相分離構造を含む構造体の製造方法

出 願 人: 東京応化工業株式会社, 国立大学法人東京工業大学

出 願 日: 2015/08/24

出 願 番 号: 特開 2016166323 号

2.

発 明 者: Tasuku MATSUMIYA, Takehiro SESHIMO, Katsumi OHMORI, Ken MIYAGI, Daiju SHIONO, Kenichiro MIYASHITA, Tsuyoshi KUROSAWA, Teruaki HAYAKAWA

発明の名称: METHOD OF PRODUCING STRUCTURE CONTAINING PHASE-SEPARATED STRUCTURE, METHOD OF FORMING PATTERN, AND TOP COAT MATERIAL

出 願 人: TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD., TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY





出願日: 2014/02/20  
出願番号: US20140238954

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

2015.9.16 SPSJ Wiley Award 2015, The Society of Polymer Science, Japan, “Study on Synthesis and Structural Control of Polymers for Nanofabrication”.