

研究助成 研究成果報告書

平成 27 年 12 月 14 日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

早川 晃鏡 印

記

1. 研究課題名

和文

ナノスケールパターニングにおける階層構造の利用と新規自己組織化材料の開発

英文

Development of New Self-assembling Materials and Utilization of Hierarchical Structures For Nanoscale Patterning

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 早川 晃鏡	ローマ字表記 Teruaki HAYAKAWA
所属大学・機関名 東京工業大学	英訳表記 Tokyo Institute of Technology
学部・部課名 大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻	英訳表記 Dept. of Organic and Polymeric Materials
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) 王 磊 (英訳表記) Lei WANG	東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻博士課程学生 (現: 博士研究員) (英訳表記) Ph.D. Student (currently PostDoc. in hayakawa group), Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
(氏名) 石田 良仁 (英訳表記) Yoshihito ISHIDA	神奈川大学工学部化学教室助教 (英訳表記) Assistant Prof., Department of Materials and Life Chemistry, Kanagawa University
(氏名) 前田 利菜 (英訳表記) Rina MAEDA	東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻博士課程学生 (現: 東京大学大学院新領域助教) (英訳表記) Ph.D. Student (currently Assistant Prof. in The Univ. of Tokyo), Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
(氏名) 戸木田 雅利 (英訳表記) Masatoshi TOKITA	東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻准教授 (英訳表記) Assoc. Prof., Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

4.英文抄録（300 語以内）

Nanoscale patterning with sub-10 nm width is an essential part of the development of next generation microelectronic devices. Block copolymer (BCP) lithography is regarded as a strong candidate for sub-10 nm width line and dot patterning. For achieving the high-resolution patterning, the BCP microphase-separated nanostructures with a different type of morphologies such as lamellar, cylinders, or spheres in the thin films are basically utilized. However, there are mostly limited in patterns such as straight lines or circle dots since the morphologies in the self-assembled nanostructures are limited. On the other hand, the pattern sizes are also limited.

Among various BCP materials, silicon-containing BCPs are attractive materials for sub-10 nm features in the patterning. We have been originally developed a series of polyhedral oligomeric silsesquioxanes-containing polymethacrylate (PMAPOSS) based BCPs so far. Here we show the development of a new series of PMAPOSS-based BCPs, PMAC11POSS-*b*-PMAPOSSs, which are designed to form hierarchical nanostructures combined microphase-separated nanostructures with layer structures of the side chains. We expected to create rectangular shaped patterns from the hierarchical nanostructures. Furthermore, in order to pursue the ultimate smallest patterns, we challenged in a design of materials which are well-defined POSS-containing small molecules. Detail structural characterizations for the new materials were investigated by using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and atomic force microscopy. Smallest size of 3.5 nm width was obtained in the self-assembled lamellar nanostructures of the POSS-containing small molecules.

5.研究目的

1990年代後半頃から、高分子ブロック共重合体はナノスケールパターニング用の自己組織化材料として大きな関心を集めてきた。半導体産業を牽引してきた光リソグラフィ技術におけるパターン解像度の限界と微細化に伴って高騰するプロセスコストの課題を解決し、より微細な構造を低コストで手軽に創出できる可能性に期待が高まっている。しかしながら、これまでの研究例は形態の限られたマイクロ相分離構造に基づいた数十ナノメートルスケールのパターニングのみであった。数多くの機能性高分子や自己組織化分子で培われたより微細で多様な形状、形態からなる自己組織化分子集合体を考えれば、それらの構造が未だナノスケールパターニングに十分に活かされていないと言える。本研究では、ブロック共重合体の分子設計に特徴づけられる自己組織化階層構造の創成と超微細ナノスケールパターニングに関する基盤研究を行うことを目的とした。

申請者らは最近、かご形シルセスキオキサン(POSS)と呼ばれる有機物(炭化水素成分)と無機物(シリコン成分)の双方の性質を兼ね添えた粒径 1.5nm 程度からなる三次元かご状結晶性分子に着目してきた。POSS が導入されたポリマーあるいはオリゴマーは、その有機無機ハイブリッド構造に由来する熱安定性、酸化安定性(酸素プラズマに対する耐性)、機械的特性等に優れた材料になることが期待される。一方で、自己組織化構造を利用するナノスケールパターニングでは、酸化分解耐性に優劣のあるポリマーの組み合わせ、およびそれらのナノスケールにおけるマイクロ相分離が求められる。POSS 含有ポリマーは易酸化分解性の炭化水素系ポリマーに対し比較的強い斥力が働くことから、これらの組み合わせによる自己組織化材料は明確なマイクロ相分離構造の形成も期待される。以上のことを背景に、本研究では POSS を含有したブロック共重合体の分子構造設計、自己組織化構造解析、ならびにナノスケールパターニングに関する基礎的知見を得ることを通した自己組織化材料による究極的な超微細パターニングに関する研究に取り組んだ。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

7.今後の研究の見通し

本研究で得られた知見を顧みると、ナノスケールパターンニング要求される分子構造設計は可能であること、また分子が階層的に組織化された究極的な超微細構造の形成は可能であることが明らかとなった。その一方で、薄膜における自己組織化構造の配向制御がきわめて重要であり課題であることがわかった。そのためには、空気界面に相当する薄膜表面および基板界面における自己組織化分子のダイナミクスを理解し、熱力学的に安定な構造の形成に努めるか、熱、あるいは溶媒蒸気などによる配列配向構造制御の最適化を積極的に図っていく必要があると考えられる。

自己組織化材料によるパターンニングの最大の利点はコストを抑え、安価且つ簡便に従来材料では到達の難しい微細加工が実施できることにある。そのためには、自己組織化材料そのものの開発だけでなく、周辺材料の開発が重要となる。とくに、薄膜表面界面における構造制御の理解と技術の発展は本研究を成熟させるのに不可欠であると思われる。材料の開発と構造制御技術の組み合わせおよびその最適化を推し進め、サイズと形状において多様なパターンニングが実現されることが期待される。これらの基盤技術の蓄積と積極的な利用が新たにさまざまなデバイスを生み出していくことに繋がっていくと思われる。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

L. Wang, Y. Ishida, R. Maeda, M. Tokita, and T. Hayakawa, "Alkylated cage silsesquioxanes: a comprehensive study of thermal properties and self-assembled structure", *RSC Adv.*, 2014, **4**, 34981-34986.

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

このたびは、貴財団より研究の機会とご援助を頂きまして、本当に有り難うございました。個人的な意見ではございますが、他の競争的資金などの多くが目標値の設定とその達成が余儀なくされることが多い中、貴財団のご支援による本研究においてはじっくりと取り組むべき研究を考える機会を与えて頂き、他では実施しにくいより挑戦的な内容を研究課題に掲げさせて頂きました。この点におきまして他ではなかなか難しい面が多く、心から深く感謝申し上げる次第でございます。現時点で論文掲載に至った数は決して多くはございませんが、本研究で得られた知見と結果が本分野の多くの課題を浮き彫りにしてくれました。現在、それらを基に新たな挑戦を実施しているところでございます。今後の研究の見通しにも触れさせて頂きましたように、最近では表面界面構造制御に大きな進展が見られる結果を得るに至り、国内外の発表にて注目を得ることが出来るようになって参りました。

今後、新たに得られた知見を取り入れた論文を纏めていくことに楽しみを感じているところでございます。貴財団のご支援は、特に若手、中堅の研究者に取りまして本当に心強いものであります。科学技術の益々の発展と新しい学術研究の種を作り上げる取り組みのためにも、是非今後もこのようなご支援を継続頂きたく、何卒よろしくお願い申し上げたいと思っております。このたびは、このような研究の機会を与えて頂きまして、本当にありがとうございました。言葉、文面では感謝しきれない気持ちでいっぱいではございますが、何卒、心よりの御礼とさせていただきます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上