

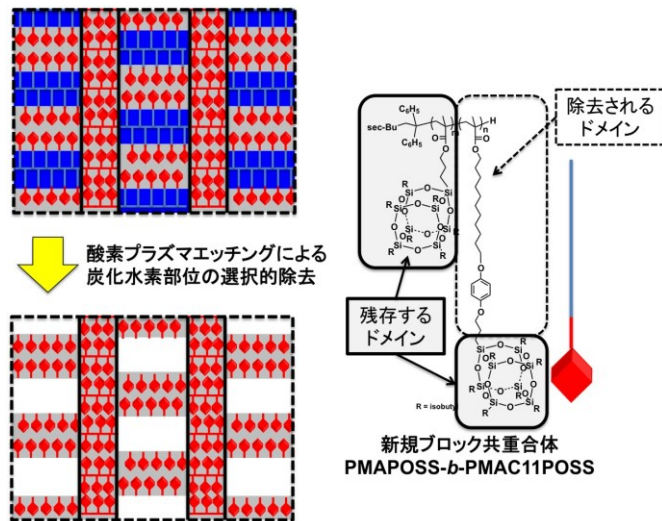
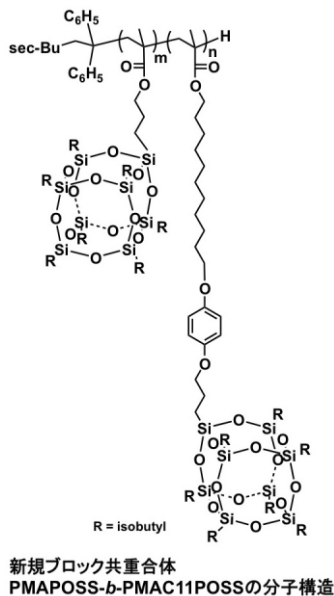
研究内容及び成果

ナノスケールパターン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

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻 早川 晃鏡

【はじめに】

近年の電子デバイス、高密度記録媒体、センサー等の飛躍的な小型化、高性能化に伴い、線状および点状、あるいはより複雑な形状からなる周期長 10 ナノメートルサイズの超微細構造物を安価に作製することが求められている。光リソグラフィや電子線リソグラフィ等による従来より信頼の高い微細加工技術の適用が優先される一方で、最近では装置・プロセスにおけるコスト面での利点が際立つ自己組織化技術による微細加工も注目を集めている。高分子ブロック共重合体の自己組織化現象を利用するリソグラフィ（ブロック共重合体リソグラフィ）では、分子設計に基づく材料の一次構造の最適化によってマイクロ相分離構造に由来する周期構造を微細構造物として与えることができる。この技術は材料であるブロック共重合体がマイクロ相分離を起こすことを基本として成り立っているためにポリマーの分子構造、分子量、組成比、化学的物理的性質等が、目的とする超微細構造の解像度と密接に関係している。自己組織化によって高度な規則配列構造が容易に形成されること、さらにその後のポリマードメインの選択的な除去によるパターン構造の創出が簡便に実施できる材料設計であることが重要であり、本技術の鍵を握っている。その一方で、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活かしたナノスケールパターンニングについては研究例がほとんど見られない。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ンニングに関する基盤研究を行うことを目的とした。特に、かご形シルセスキオキサン（POSS）を導入した側鎖型ブロック共重合体や自己組織化低分子化合物の創成について検討した結果を中心に報告する。



本研究課題の概念図：ラメラ-within-ラメラ階層構造を利用した超微細ナノパターンの創成

[POSS 含有ブロック共重合体の特徴]

化学組成のそれぞれ異なる複数の分子集合構造（ドメイン）をレジストとして利用するためには、選択的なドメインの除去による微細加工が求められる。炭化水素系ポリマーからなるドメインを分解除去するためには、酸素プラズマによるドライエッチング処理が有効である。これに対し、ケイ素元素を含有したポリマードメインは酸素プラズマ処理によってエッチング耐性の高い酸化層を形成するために、逆にポリマーの分解を妨げる。すなわち、酸素プラズマ処理に対するエッチング速度に差を生み出すことで、選択的なドメインの除去を実現し、残存したポリマードメインを構造物として利用できる。

ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサン（POSS）は、三官能性シランを加水分解することで得られる $(RSiO_{1.5})_n$ の明確な構造からなる有機・無機複合体である。多くのシロキサン系ポリマーと同様に、POSS を含有するポリマーは酸素プラズマに対して Si-O 結合の酸化開裂と再結合の繰り返しを起こし、膜表面にエッチング耐性に優れた酸化層を生み出す。さらに、POSS 含有ポリマーは、炭化水素系ポリマー、例えば、ポリスチレン（PS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等との間に生じる斥力相互作用も比較的強く示す。我々は、このような POSS 分子及び POSS 含有ポリマー（PMAPOSS）の特徴に着目し、POSS 含有ブロック共重合体の合成を分子量および組成比の制御が可能なりビングアニオン重合により取り組み、その重合条件を確立してきた^[1-4]。さらに、得られたポリマーの薄膜における自己組織化構造解析に加え、レジストとしても優れた機能を示すことを明らかにしてきた。

微細構造における周期長はブロック共重合体の分子構造と密接に関係している。これまでに開発した POSS 含有ブロック共重合体の中でも PMMA と PMAPOSS が組み合わさった PMMA-*b*-PMAPOSS においては、分子量がおおよそ 1 万程度のときにドメイン間距離がおおよそ 10 nm を下回るサイズになることがわかっている。さらに分子量を低下させると、その周期長が短くなる一方で、構造の周期性に乱れが見受けられるようになってくる。

このような POSS 含有ブロック共重合体の特徴と周期長の限界を顧みると同時に、自己組織化による多様な形態や形状を活かした微細加工材料の開発研究が出来ないかと興味を抱いた。以下に、POSS 含有側鎖型ブロック共重合体の階層構造を利用した超微細パターン形成、および POSS 含有自己組織化低分子化合物の微細加工材料としての可能性について検討した結果を記す。

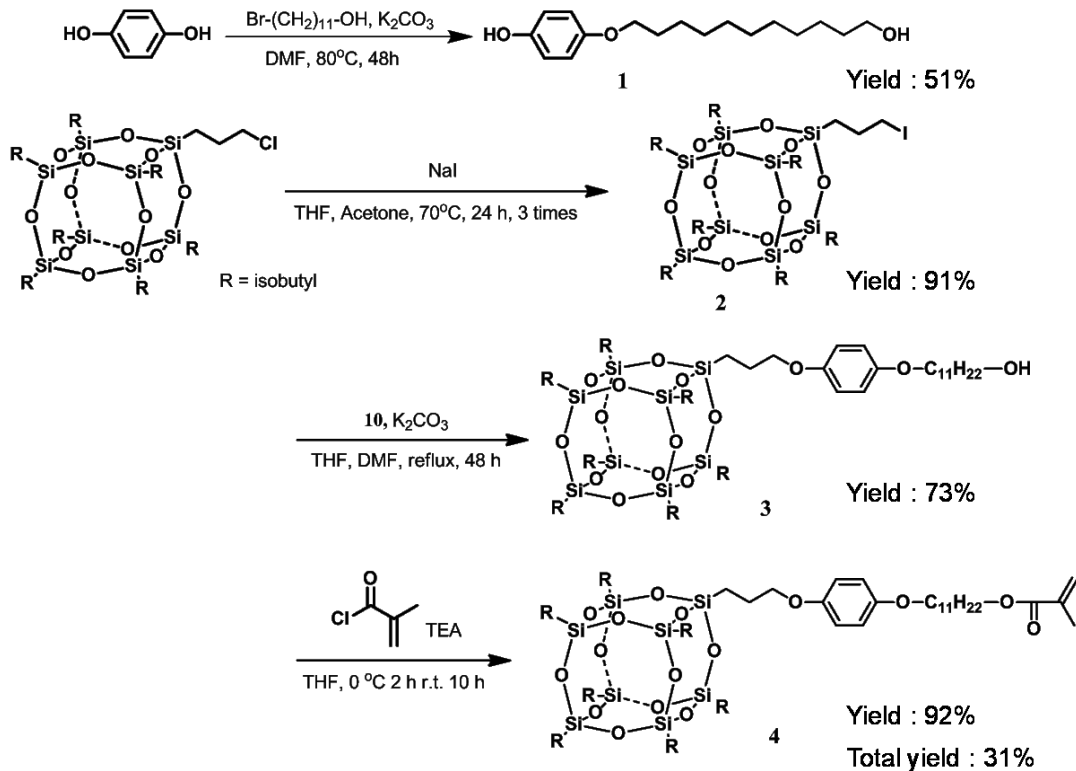
[階層構造ラメラ-within-ラメラを利用した超微細ナノパターンの形成に関する研究]

以前に我々は、長鎖アルキル基の末端に POSS を有する側鎖型ポリマー、PMAC11POSS の薄膜において、POSS の結晶ドメインがシート状に重なった構造を形成し、更に、POSS 結晶シートの内部では平面内で六角形に充填された階層的な秩序構造が形成されていることを明らかにした。PMAC11POSS は層状構造を形成し、かつアルキル鎖と POSS 分子との間に十分な O_2 -RIE 耐性比を有している。この構造解析と分子構造の特徴から、自己組織化によって形成される長方形の周期構造を微細加工に利用できないかと考えた。そこで、ブロック共重合体のミクロ相分離と側鎖分子の集合構造が階層的に組み合わさることで形成される方形状周期構造の形成を目的とし、PMAPOSS と PMAC11POSS からなるブロック共重合体（PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS）の合成を行い、バルク状態、及び薄膜における自己組織化構造の解析を行うこととした。

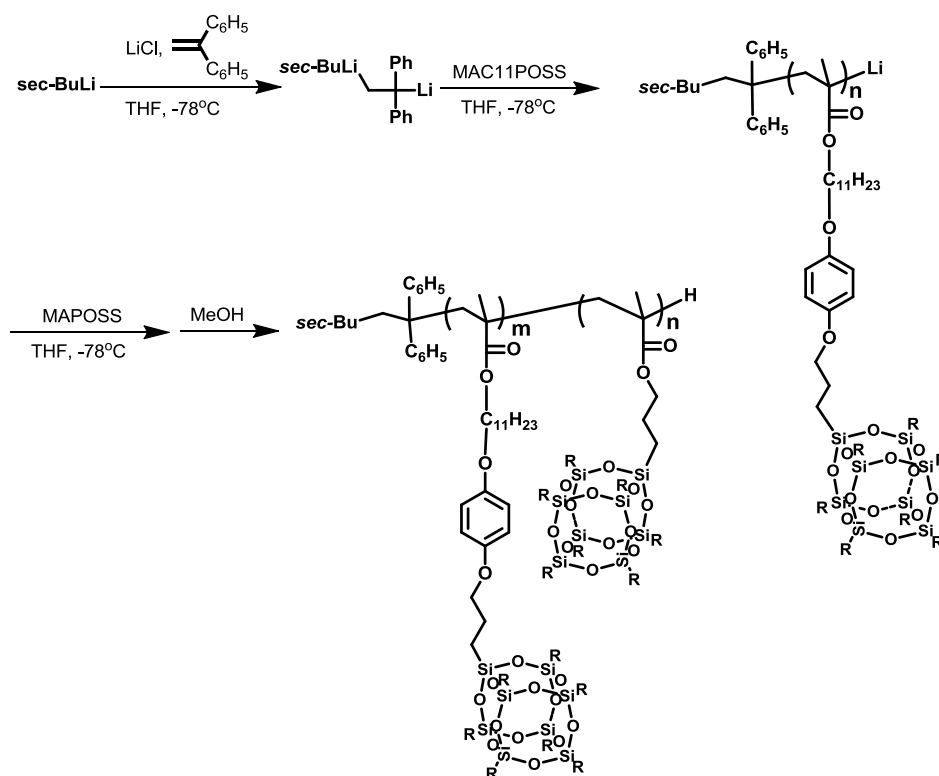
先ず初めに、炭素数 11 の長鎖アルキル鎖の末端に POSS を有する MAC11POSS の合成を行った。MAC11POSS は下記スキームに従い、全 4 段階の反応により合成した。11-bromo1-undecanol との Williamson エーテル合成により長鎖アルキル基を導入した。POSS-Cl と NaI との Finkelstein 反応を 3 回繰り返し行い、ヨウ素化した。化合物 1 との Williamson エーテル合成を行った。最後に重合性官能基としてメタクリル基を導入した。全収率 31 % で化合物 4 を得た。得られた各化合物は ¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR、及び IR ス

ペクトルにより構造解析を行い、目的物であることを同定した (Scheme 1)。

MAC11POSS の重合には、分子量、及び分子量分布が制御可能なリビングアニオン重合法を選択した。重合の一例は次の通りである。重合反応の開始剤には *sec*-ブチルリチウム (*sec*-BuLi) を過剰の 1,1-diphenylethane (DPE) と反応させて調製した 1,1-Diphenyl-3-methyl-pentyllithium を用いた。ガラス製の重合フラスコに塩化リチウム (LiCl)、安定剤を除去した脱水テトラヒドロフラン (THF) を加えてアルゴン置換を行った。モノマーである MAC11POSS を溶解させた THF 溶液を加え、5.5 時間後、少量の MeOH を添加することで反応を停止させ、MeOH に再沈殿を行った。白色の粉末を得た。¹H NMR、¹³C NMR、²⁹Si NMR、及び IR スペクトルにより構造解析を行い、目的物であることを同定した。PS を標準試料とした GPC 測定結果より、数平均分子量、及び分子量分布を求めた。PMAC11POSS がリビングアニオン重合法により合成可能であったことから、同様にリビングアニオン重合法により MAPOSS とのブロック共重合体を合成した。組成比は重量百分率とし、¹H NMR スペクトルよりモル分率を求め算出した (Scheme 2, Table 1)。



Scheme 1. Synthesis of MAC11POSS



Scheme 2. Synthesis of PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS

Table 1. Properties of PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS block copolymers.

Polymer	M_n (SEC) ^a	M_n (Daltons) ^b	PDI ^a	PMAC11POSS content ^c (wt%)
PMAC11POSS ₄ - <i>b</i> -PMAIBPOSS ₇	11,600	—	1.06	40
PMAC11POSS ₈ - <i>b</i> -PMAIBPOSS ₅	14,200	—	1.06	70
PMAC11POSS ₁₅ - <i>b</i> -PMAIBPOSS ₂	20,400	49,700	1.15	90
PMAC11POSS ₁₈ - <i>b</i> -PMAIBPOSS ₄	25,700	—	1.05	85
PMAC11POSS ₂₀ - <i>b</i> -PMAIBPOSS ₁₁ ^d	34,300	—	1.06	70
PMAC11POSS ₁₁ - <i>b</i> -PMAEtPOSS ₇	18,500	—	1.09	70

^a Measured by GPC calibrated against PS linear standard. ^b Measured by RALS, RI and viscometer. ^c Determined by ¹H NMR spectra. ^d Purified by HPLC.

PMAC11POSS の相転移挙動及び相構造

PMAC11POSS の相転移挙動に関する知見を得るために、示差走査熱量 (DSC) 測定及び偏光顕微鏡 (POM) 観察を行い昇温、及び降温過程における相転移挙動と光学組織の観察を行った。PMAC11POSS₉ の第二昇温過程、及び降温過程の DSC 曲線では、それぞれ 105 °C にて POSS の融解に基づく吸熱ピークがみられ、62 °C にて POSS の結晶化に基づく発熱ピークが観察された。POM 観察の結果、30~180 °C の温度領域で 10 °C / min にて昇温、降温を行った場合、光学組織は観察されなかった。しかし、180 °C にて 1 時間保持した後に 0.1 °C / min で降温し、95 °C にて 26 時間保持する熱アニリングを行ったサンプルでは光学組織が観察された。これらの結果より、PMAC11POSS は結晶性ポリマーであることがわかった (Figure 1 and 2)。

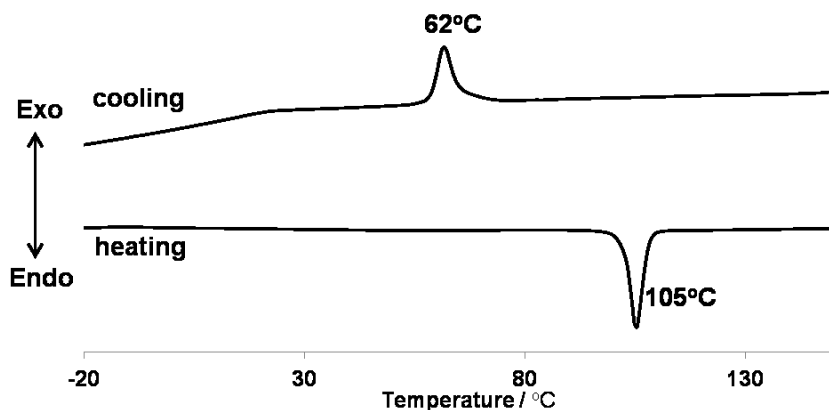


Figure 1. DSC curve of PMAC11POSS₉.

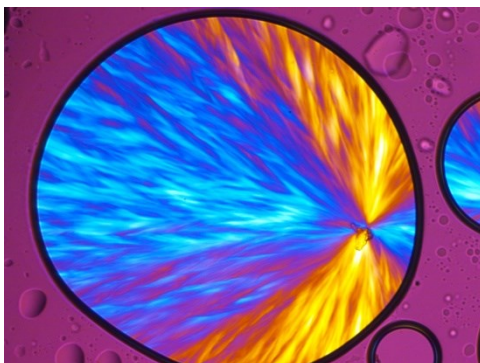


Figure 2. POM image of PMAC11POSS₉.

PMAC11POSS の結晶構造を調べるため、WAXD 測定を行った。サンプルの調製は、150 °C にて 20 時間、105 °C にて 20 時間保持し、0.1 °C / min にて降温することにより行った。WAXD プロファイルの小角領域に 43.8 Å の回折ピークが見られた。これは POSS の結晶ドメインが 43.8 Å の周期でシート状に重なった構造であることを示唆している。加えて 10.8, 8.0, 4.6 Å の回折ピークが観察された。これまでの知見により、POSS 分子が ABCA のスタック構造を形成しているピークによい一致を示していることがわかった。これらを総合して構造解析すると、POSS の結晶ドメインがシート状に重なり、その内部では平面内で六角形に充填された POSS が ABCA 層を形成した階層的秩序構造が形成されていることが分かった (Figure 3 and 4)。

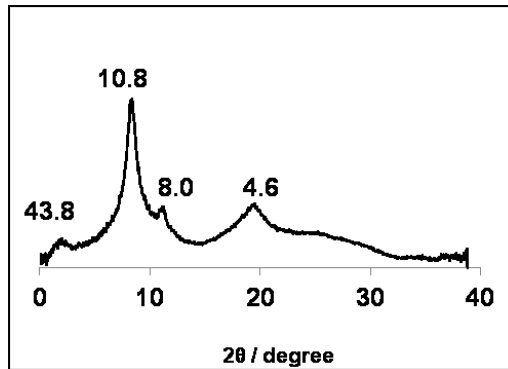


Figure 3. WAXD profile of PMAC11POSS₉.

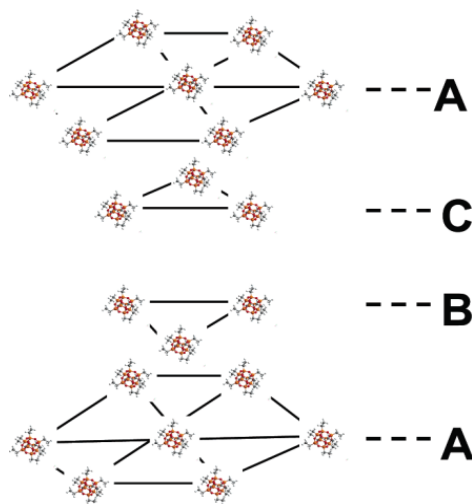


Figure 4. Schematic of hexagonally packed POSS molecules. The sequence of packing in adjacent layers is ABCA. Ref. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4555-4561.

PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS の相転移挙動及び相構造

PMAC11POSS の熱的性質の知見を基に、PMAC11POSS-*b*-PMAIBPOSS の相転移挙動についても調べた。

PMAC11POSS-*b*-PMAIBPOSS においては、PMAC11POSS の重量分率が低下するに従い、ピークの観測される温度が低下しピーク強度も低下することがわかった。また、それぞれのブロック共重合体について、30~180 °C の温度領域で 10 °C /min にて昇温、降温し POM 観察を行ったが、光学組織は観察されなかった。これは、結晶性 PMAC11POSS の重量割合が低いことに起因していると考えられる (Figure 3 and 4)。

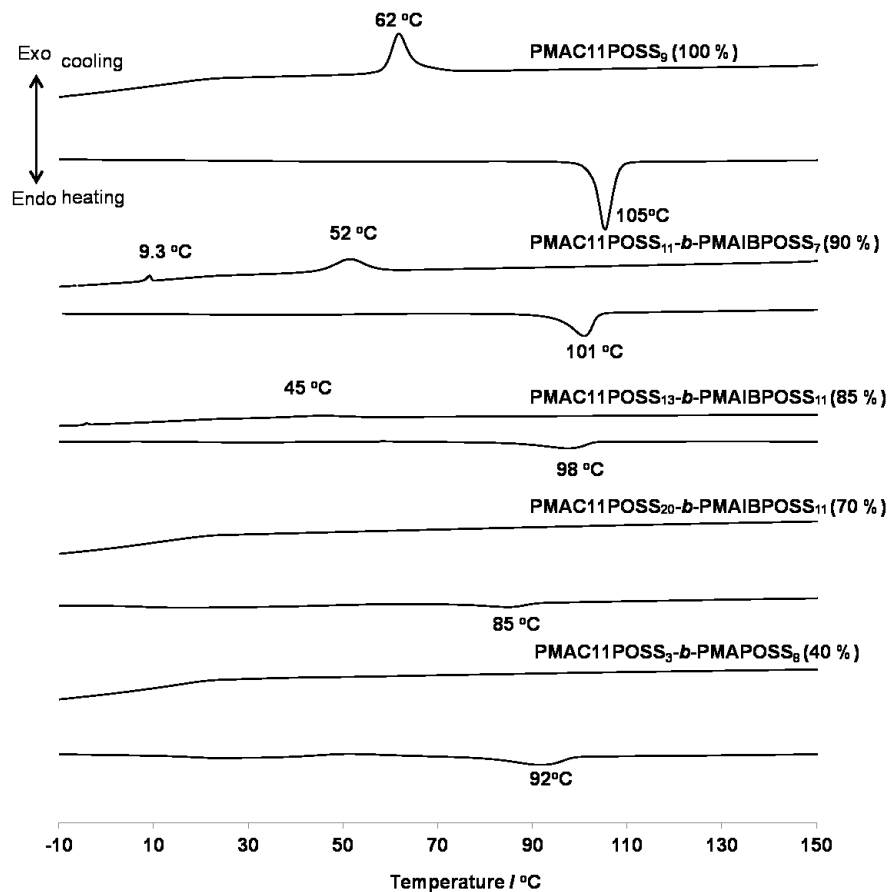


Figure 5. DSC curves of PMAC11POSS-*b*-PMAIBPOSSs.

PMAC11POSS-*b*-PMAIBPOSS の形成する相構造をさらに詳しく調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。しかしながら、TEM 像においては周期構造に基づく明瞭なコントラストは見受けられず、SAXS 及び WAXS プロファイルをサポートする結果は得られなかった。これは、PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS の互いの高分子鎖に含まれる POSS 同士の凝集が優先し、系中で明確なミクロ相分離が起こらなかったことが考えられる (Figure 6)。

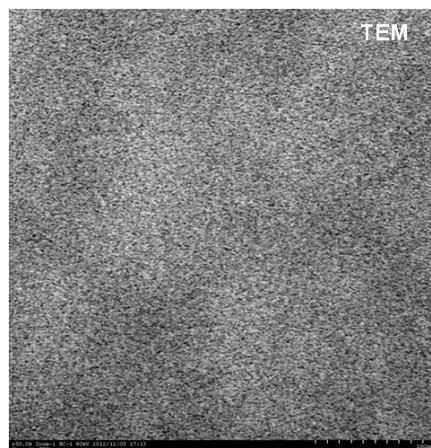


Figure 6. TEM image of PMAC11POSS₁₅-*b*-PMAIBPOSS₂ bulk sample.

続いて、PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS の薄膜を作製し、AFM 観察を行った。親水化処理を施し

た Si 基板に PMAC11POSS₁₅-*b*-PMAIBPOSS₂ の溶液をスピンキャストし、PMAC11POSS₁₅-*b*-PMAIBPOSS₂ の薄膜を得た。得られた薄膜について熱アニーリングまたは溶媒アニーリングを行った。濃度、及び溶媒の異なるポリマー溶液（クロロホルム、トルエン、THF）を用いることにより、膜厚の異なるポリマー薄膜を得た。しかしながら、いずれの条件においても明確なマイクロ相分離構造は観察されなかった。これはバルクサンプルと同様に、薄膜においても PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS の互いの高分子鎖に含まれる POSS 同士が凝集を起し、系中で明確なマイクロ相分離が起こらなかったためであると考えられる。他の PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS の薄膜における構造についても同様に調べた。しかしながら、いずれの薄膜においても明確なマイクロ相分離構造は観察されなかった。また一方で、マイクロ相分離性と分子量には密接な関係があることが知られている。今回得られたブロック共重合体がマイクロ相分離を引き起こすのに十分な高分子量体ではなかったことも一因として考えられる (Figure 7)。

以上の結果より、PMAC11POSS-*b*-PMAPOSS のバルクおよび薄膜においては、期待したような階層構造に基づく明確な秩序構造が形成されなかった。階層構造に基づくナノスケールパターンニングを行うためには分子構造設計の見直しが必要であることがわかった。

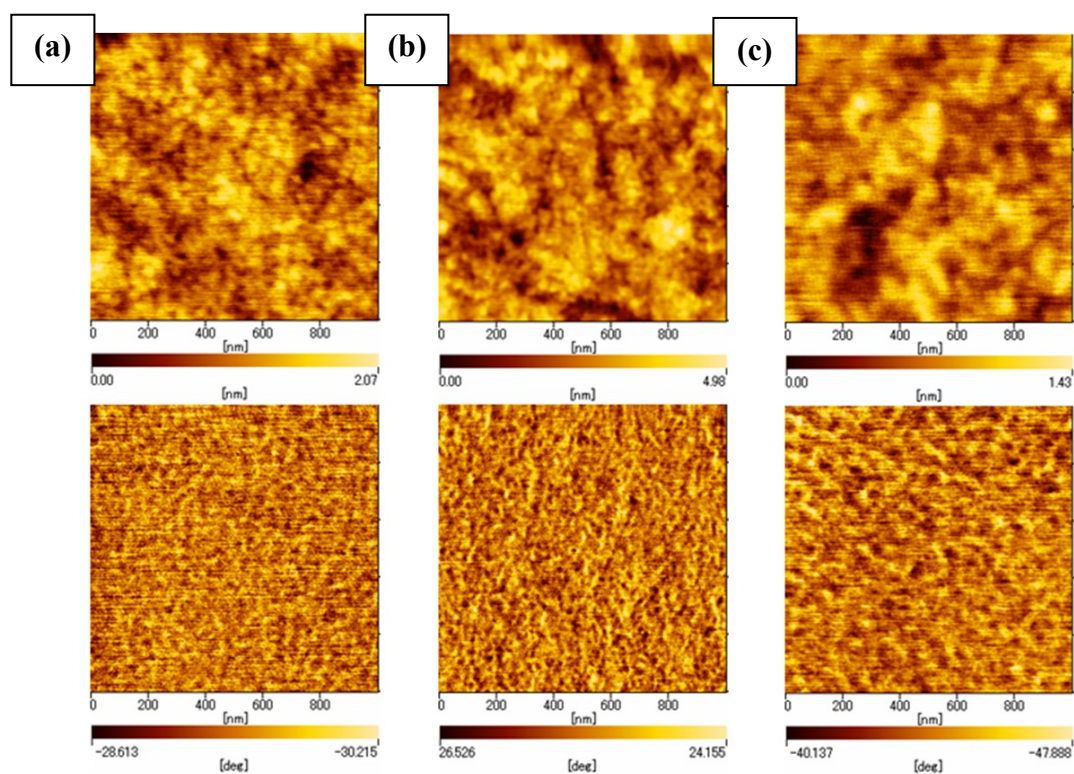


Figure 7. AFM images of PMAC11POSS₁₅-*b*-PMAIBPOSS₂ thin films. Casting from (a) Chloroform, (b) Toluene, and (c) THF.

[シングルナノスケールの究極的な超微細加工に向けた材料開発：POSS 含有自己組織化低分子化合物の創成]

上述してきたように、POSS を含有したブロック共重合体は従来の材料と比較してより微細なマイクロ相分離構造を形成することやドライエッチング耐性比が大きいことで、ブロック共重合体微細加工材料として有望である。しかしながら、その一方で、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の微細化の追求には、材料設計における限界が見え始めてくる。単純に分子量を小さくすると、斥力が弱くなり明確なマイクロ相分離構造は形成されなくなる。そこで本研究では、ブロック共重合体ではなく、POSS を含有した自己組織化低分子化合物についての開発研究を行った (Figure 8)。

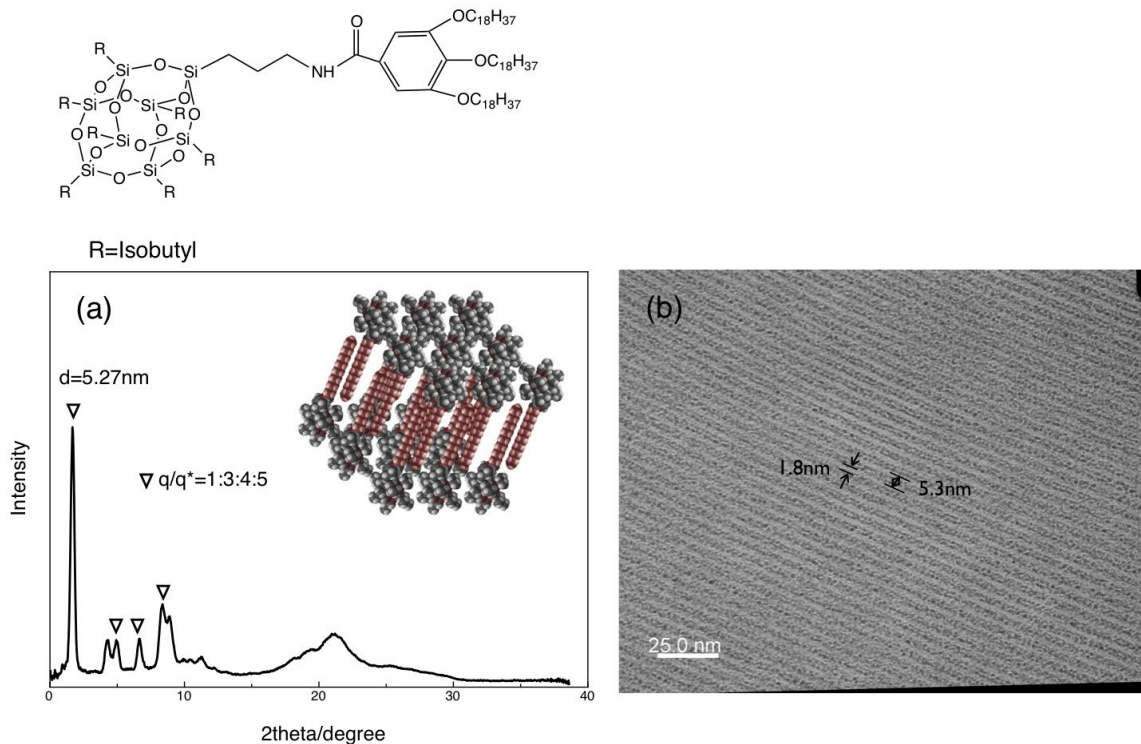


Figure 8. Chemical structure, WAXD profile and TEM image of POSS-C18-3A.

POSS 分子と主に長鎖アルキル基を含む炭化水素からなる低分子を組み合わせた材料を設計し、合成した (POSS-C18-3A)。この分子の DSC 曲線では、89°C および 133°C にそれぞれ独立した 2 つの吸熱ピークが見られたことから、熱的な相転移を示す化合物であることが示唆された。そこでさらに自己組織化構造について明らかにするために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。その結果、TEM 像において POSS が集合した相とアルキル鎖が集合した相の二相が交互に分離したラメラ構造が観察された。四酸化ルテニウム (RuO₄) による染色を行ったところ、POSS 集合体の相は二分子の POSS により構成されることが示唆された。その線幅はおよそ 3.5nm 程度であった。また TEM 像から、ラメラ構造の相関長距離がきわめて長くより直線的な構造であることが見受けられた。このラメラ幅のサイズはブロック共重合体のマイクロ相分離構造では到達することが困難な周期長であり、究極的な微細加工材料としての開発が期待される結果となった (論文掲載：RSC Adv. 2014)。

現在、薄膜におけるラメラ構造の垂直配向制御に取り組んでいるところである。同時に、酸素プラズマエッチングの最適条件についても調べている。これら薄膜構造制御および微細加工条件の最適化を図ることにより、従来のブロック共重合体では成し得なかった究極的な超微細構造の加工が実現出来るものと期待される。

【おわりに】

周期長 10 ナノメートルサイズの超微細構造物を安価に作製することができる自己組織化微細加工に関する研究の一環として、POSS を含有した側鎖型ブロック共重合体および自己組織化低分子化合物の材料開発について紹介をした。本研究で開発した POSS 含有自己組織化材料は、微細パターンサイズと酸素プラズマに対するエッチング耐性等において自己組織化リソグラフィに適した材料特性が示唆された。所望の自己組織化構造の形成には分子構造設計の改善が必要である面も明らかになったが、その一方で明確で究極的な超微細構造の形成が可能であることも明らかになった。今後さらに高度な相構造界面の配向配列制御の自在性や形状の多様性、成膜特性を向上することができれば、超微細化、高密度化に基づく新しい機能やデバイスの創発にも繋がることが期待される。

【謝辞】最後に、本研究を心温かくご支援頂いた財団法人 江野科学振興事業団に深く感謝申し上げます。

本研究を実施するに当たって参考にした文献：

[1] T. Hirai, M. Leolukman, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. Gopalan, *Macromolecules*, **41**(13), 4558-4560 (2008). [2] T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R. Goseki, Y. Ishida, M. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan, *Macromolecules*, **42**, 8835-8843 (2009). [3] T. Hirai, M. Leolukman, C-C. Liu, E. Han, Y-J Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M. Kakimoto, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Adv. Mater.*, **21**, 4334-4338 (2009). [4] 早川晃鏡, *高分子論文集*, **66**(8), 321-330 (2009). [5] Y. Ishida, Y. Tada, T. Hirai, R. Goseki, M. Kakimoto, H. Yoshida, T. Hayakawa, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **23**(2), 155-159 (2010). [6] S. Jin, T. Hirai, B. Ahn, Y. Rho, K-W Kim, M. Kakimoto, P. Gopalan, T. Hayakawa, M. Ree, *J. Phy. Chem. B.*, **114**, 8033-8042 (2010). [7] B. Ahn, T. Hirai, S. Jin, Y. Rho, K-W. Kim, M. Kakimoto, P. Gopalan, T. Hayakawa, M. Ree, *Macromolecules*, **43**(24), 10568-10581 (2010). [8] Y. Tada, H. Yoshida, Y. Ishida, T. Hirai, J. K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, M. Takenaka, T. Hayakawa, H. Hasegawa, *Macromolecules*, **45**, 292-304 (2012).