

研 究 報 告 書

「高分子ナノシリンダーによるナノ回路・配線技術の開発」

研究期間：平成 18 年 10 月～平成 22 年 3 月

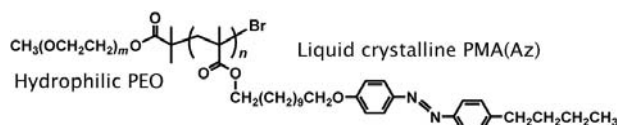
研 究 者：鎌田香織

1. 研究のねらい

ブロックコポリマーは、構成ブロック間の斥力的相互作用に基づいたマイクロ相分離により、数 10 nm スケールの周期構造を形成することが知られている。本研究では、親水性のポリエチレンオキサイド(PEO)と側鎖にアゾベンゼンを液晶メソゲンとして有する疎水性のポリメタクリレート誘導体(PMA(Az)) からなる両親媒性ブロックコポリマーPEO-*b*-PMA(Az)に主眼を置き、マイクロ相分離により形成する基板に垂直配向した高規則性 PEO ナノシリンダーをテンプレートとしたナノ構造体の作製とデバイス応用を目指している。PEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離構造は、市販のブロックコポリマーでは困難なシングルナノメートルの周期を形成することから、既存のリソグラフィーでは描画不可能なサイズ領域における輸送・拡散ナノチャンネルの作製が期待できる。さらに、得られるナノシリンダーの自在な描画・配線基板の電界効果型トランジスタ(FET)、単電子トランジスタ(SET)への応用展開を目指す。

2. 研究成果

近年のリソグラフィー技術の向上により、描画分解能は数10ナノメートルに達している。しかし、その描画フィールドサイズはミリメートル領域にとどまっている。一方、分子量が揃ったブロックコポリマーは、自己組織的にナノ相分離ドメインを形成する。このナノ相分離構造は、ブロックコポリマー溶液を塗布し、熱処理を施すことにより、塗布面に形成する。従って、ナノドメインの形・サイズ分散・配向を完全に制御できれば、ブロックコポリマーは大面積化を視野に入れたナノ材料加工・作製への応用展開が期待できる。イオン導電性のポリエチレンオキサイド(PEO) とアゾベンゼン液晶側鎖をもつポリメタクリレート(PMA(Az)) からなるブロックコポリマー(Scheme 1) は、一軸配向したPEO ナノシリンダーアレイを作製する。本研究では、PEO ナノシリンダードメインへの機能物質の導入をテンプレートプロセス(Fig.1)とし、得られるナノ構造体の物性評価を行った。特に、電気伝導物質による転写構造が実現すれば、既存サイズを大幅に縮小するナノ配線技術への発展が期待できる。検討した項目は以下の各項にまとめた。



Scheme 1 Chemical structure of PEO_m-*b*-PMA(Az)_n.

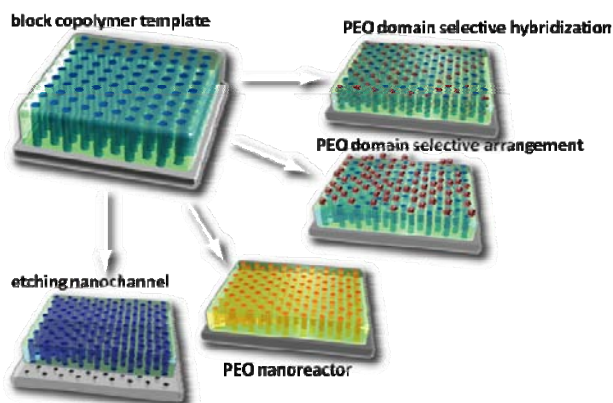


Figure 1 Schematic illustration for the template process of PEO-*b*-PMA(Az) nanocylinder array structure.

【PEOナノシリンダーテンプレートのサイズ制御】

ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造は、構成する高分子鎖の分子量と体積分率によって決定される。これまで汎用ポリマーであるポリスチレンやポリメタクリレートを用い、様々な相構造が

見出されたが、薄膜内での配向とサイズ制御は困難であった。特に、周期は数10ナノメートルが一般的であり、シングルナノメートルへのダウンサイズの検討は行われていない。本研究では、原子移動ラジカル重合により、 $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ を合成し、分子量(m,n)に依存したPEOナノシリンダー相分離構造の作製を行った。体積分率が等しい分子量(m,n)=(21,20)～(454,148)の全ての範囲において、PEO-*b*-PMA(Az)薄膜内には、膜厚方向に垂直なPEOナノシリンダーの形成が確認された。そのPEOナノシリンダーの直径および周期をTEM像から500点ずつ計測し、統計処理を行った結果、直径は2 nm～25 nm、周期は、10 nmから55 nmと広範囲に及びサイズ制御が可能であることがわかった(Fig. 2)。さらに、 $\text{PEO}_{21}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_7$ において、直径2 nm、周期8.8 nmを達成した。このシングルナノメートルの周期と規則性は、これまでに例がない。規則性、配向性に加え、バラエティーに富んだサイズを併せもつPEO-*b*-PMA(Az)薄膜をテンプレートとし、電子・電気・磁氣的機能をもった材料のナノ成形加工が実現すれば、これまで困難であった微細構造の作製とデバイス応用に展開できる。

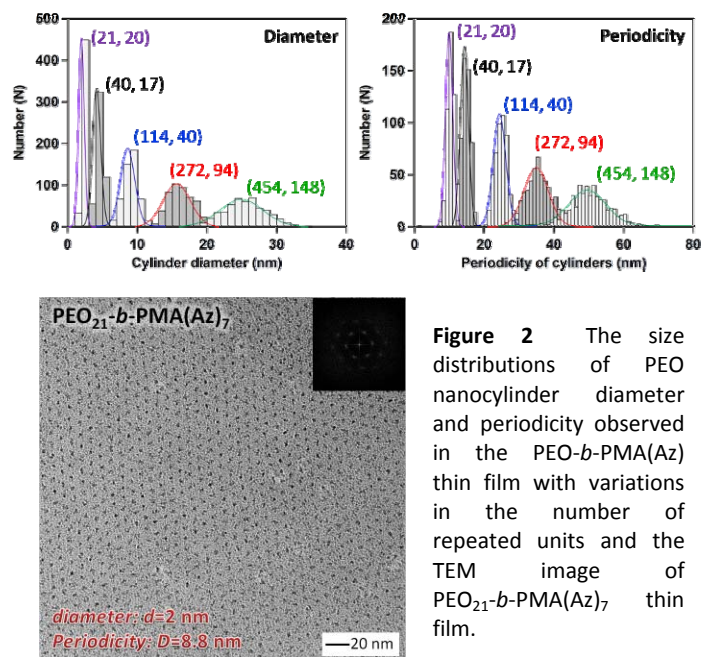


Figure 2 The size distributions of PEO nanocylinder diameter and periodicity observed in the PEO-*b*-PMA(Az) thin film with variations in the number of repeated units and the TEM image of $\text{PEO}_{21}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_7$ thin film.

【PEO-*b*-PMA(Az)薄膜を用いたテンプレートプロセス】

PEO-*b*-PMA(Az)のトルエン溶液またはクロロホルム溶液を用い、スピコートによりシリコンウェハ上に対応する重合度(m,n)のブロックポリマー薄膜を作製した。真空下140 °Cにて2時間熱処理を行うことにより、熱力学的に最安定構造であるPEO シリンダードメインが出現した。この薄膜を RuO_4 、 FeCl_3 、lead acetylacetonato($\text{Pb}(\text{acac})_2$)の蒸気に晒すことにより、対応する金属種をPEO シリンダードメインに選択的に導入することを試みた。蒸気への曝露だけではなく、共通の良溶媒中に金属イオン、イオン液体を混合し、同様の方法で得られた薄膜中におけるドメイン選択的ドーピングも併せて検討した。

染色剤である RuO_4 水溶液に氷冷化15分曝露した $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ ((m, n)=(114, 67))薄膜内には、PEO シリンダードメインに選択的に導入された RuO_2 に基づく暗コントラストのヘキサゴナルドットパターン(直径 $d = 7$ nm, 周期 $D = 21$ nm)の形成が確認された(Fig. 3A)。このTEM像は、薄膜の膜厚方向からの観察であることから、垂直配向したPEO シリンダーの(001)面を示しているといえる。同等の重合度をもつ $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ ((m, n)=(114, 51), (114, 54))薄膜を FeCl_3 および $\text{Pb}(\text{acac})_2$ の昇華雰

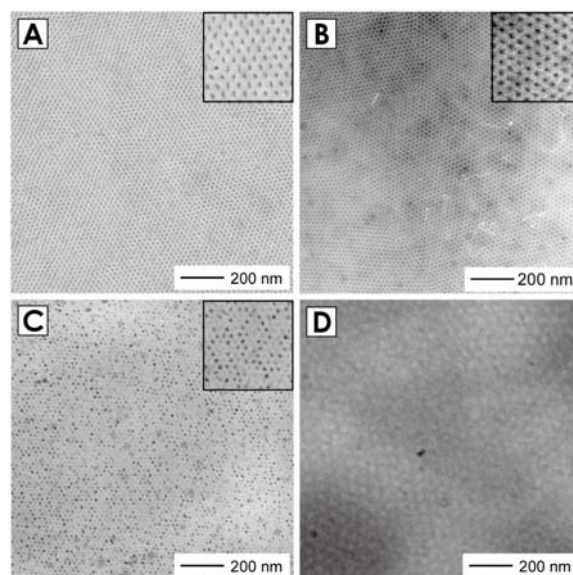


Figure 3 The TEM images of $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_n$ thin films after PEO domain selective doping: (A) (m,n)=(114, 67), RuO_2 doping, (B) (114, 51), FeCl_3 doping, (C) (114, 54), $\text{Pb}(\text{acac})_2$ doping, (D) (272, 97), BMIM- BF_4 doping.

囲気内でそれぞれ5 分
 および15 分間静置した
 後、染色処理を施さず
 TEM 測定を行ったところ、
 (d, D)=(8, 20 nm) および
 (6, 22 nm)のPEO シリン
 ダーアレイが明瞭に観察
 された(Fig. 3B, 3C)。別途
 行った、XPS および
 TEM/EDX測定により、薄
 膜中に対応する金属種
 が導入されていることを
 確認した。また、FT-IR測
 定では、PEO 内酸素の
 非共有電子対を介した金
 属イオンとの錯体形成に
 由来する-COC-伸縮振動の低波
 数シフトが観察された。上記の気相
 法だけではなく、液相中で混合する
 ことによるPEO ナノシリンダーへの
 選択的ドーピングも検討した。イオ
 ン 液 体 (3-butyl-1-methyl-
 imidazolium tetrafluoroborate,
 BMIMBF₄)をPEO-*b*-PMA(Az) 中の
 EO ユニットに対して、
 [EO]:[BMIM-BF₄]=1 : 0.5 となるよう
 に混合して得られた薄膜は、TEM
 観察において、明コントラストのヘ
 キサゴナルドットパターン((d, D) =(19, 38 nm)) を与えた(Fig. 3D)。
 コントラストの反転現象の詳細は、
 未解明であるが、対アニオンの電
 子密度に由来すると考察している。

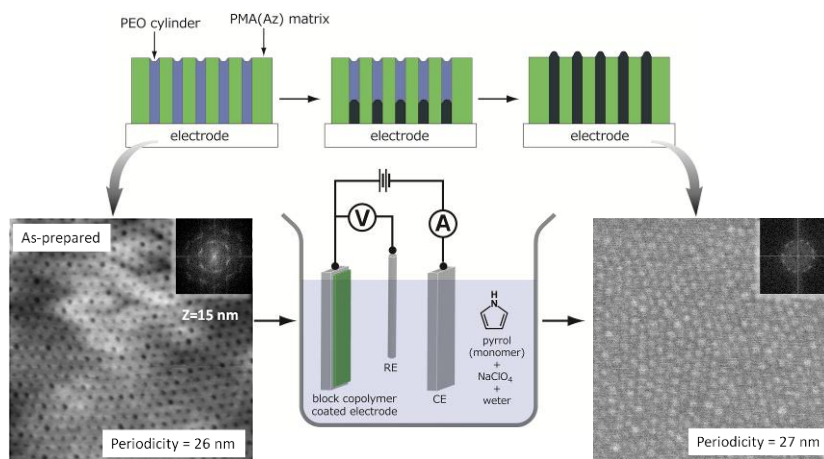
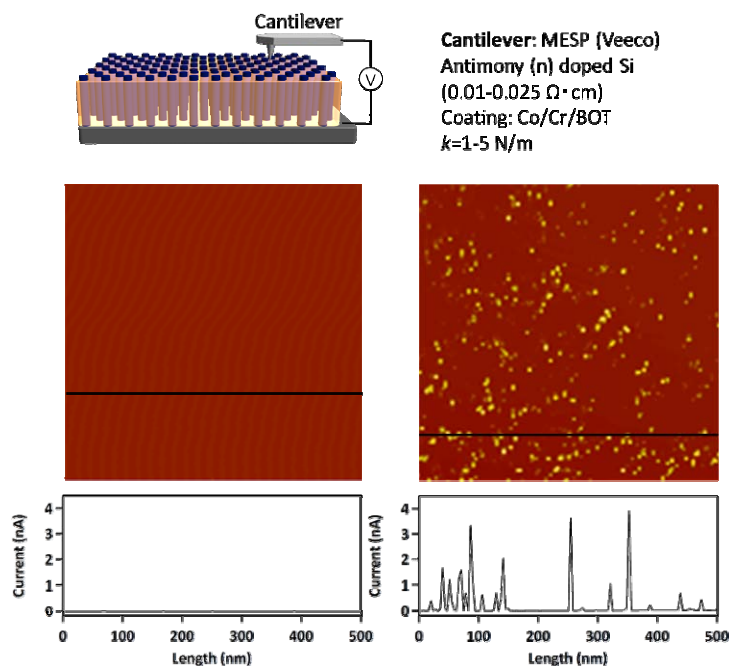
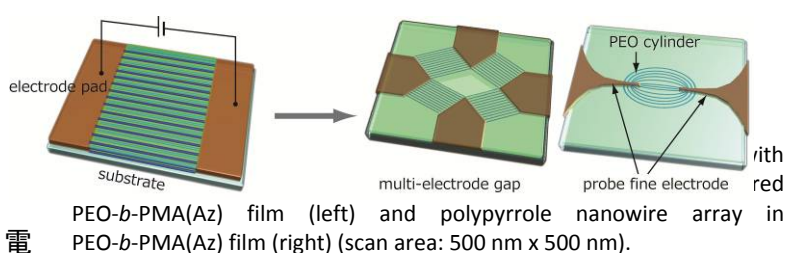


Figure 4 The template process of PEO-*b*-PMA(Az) thin film coupled with electropolymerization of pyrrole and the resulting nanostructures on the sample surface at the different stages of template process (scan area 500 nm x 500 nm).



PEOナノシリンダーは、膜厚方向に貫通した垂直構造を有しているため、電極基板上に薄膜形成を行えば、電解重合や電解めっきを用いたテンプレートプロセスが期待できる。導電性高分子や電気伝導性金属は、電極基板表面の反応によって、膜成



長するため、電極と接点を保ったまま、ナノ成形加工ができる利点がある。そこで、作用電極上に塗布したPEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₅薄膜を用いて、過塩素酸ナトリウム(1 mM)を電解質に、ピロール(10 mM)をモノマーとして、水中における電解重合を試みた。加熱処理後のPEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₅膜表面には、直径9 nm、周期26 nmのPEOナノシリンダー構造の基板に対する垂直配向構造が観測された(Fig. 4 left)。AFM 観察により、このPEO ドメインは膜表面において、凹型ドットパターンを形成している。1.3 Vの定電位を印可し、約1 mCの電解電量を通電した。再度、表面構造を観察したところ、直径、間隔は保ったまま、新たに凸型のナノ表面構造をもった複合膜が得られた(Fig. 4 right)。これは、PEO シリンダードメイン内に導電性ポリピロールが選択的に生成したことを示している。さらに、この複合膜をトルエンに浸漬することにより、テンプレートであるPEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₅を溶解除去した。その結果、直径10 nm、周期27 nm、高さ60 nmのナノワイヤ形状をしたポリピロールのみ残存することがわかった。

Figure 6 The illustration of various kinds of electrode patterns for control of PEO nanocylinder alignment.

【転写構造の物性評価】

PEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₅薄膜をテンプレートとして作製したポリピロールナノワイヤの電気伝導度評価をコンダクティングAFMにより検討した。バイアス電圧を2 V印可し、走査範囲500 nmの電気伝導度測定を行った。テンプレートであるPEO₁₁₄-*b*-PMA(Az)₄₅薄膜のみでは、明暗のコントラストは得られず、測定限界以下だったのに対し、ポリピロールナノワイヤアレイの表面における測定では、ランダムなスポット状の明コントラストが観察された(Fig. 5)。これは、電極基板と成長したポリピロールワイヤ先端部との導通の確認に成功したことを示している。しかし、印可電圧2 Vの時の電流値3 nAを用いて、長さ60 nm、及び直径10 nm、周期27 nmのヘキサゴナル配置から算出した電気伝導度は 1.2×10^{-2} S/cmとなり、バルクのポリピロール薄膜の数10～数100 S/cmからは大きく下回る結果となった。接地面積の過大評価、ワイヤ長さのばらつき、測定電極とワイヤの接触不良が原因として考えられる。ワイヤの電極表面との密着性の向上及び測定セットアップの改善と併せて今後の課題である。

以上の結果より、提案したテンプレートプロセスによって、PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜内に導入された機能性物質は、PEOナノシリンダードメインの形状に追従して成形されることがわかった。すなわち、これまで形状制御が困難であった物質でもナノシリンダー作製が可能となり、基板上に独立した垂直配向構造を実現できることがわかった。物性評価とデバイス応用は、期間内の成果には至らなかったが、ナノメートル領域の電気伝導度測定における、特別なサンプル作製方法と評価法の端緒をとらえることができた。今後は、櫛形電極や多電極ギャップ、プローブ状電極を用い、PEOナノシリンダー配向の制御とテンプレートプロセスを検討し(Fig. 6)、電極間のナノ配線技術への応用展開を予定している。

3. 今後の展開

本研究は、高分子の自己組織化ナノ構造を工学材料として応用する試みから始まった。このナノ構造は高分子溶液の塗布面すべてに形成されることから、リソグラフィーによって描画するよりも遙かに速く、かつ広い面積に対象構造を作製することが可能である。出来上がったナノ構造を実際に利用するためには、リソグラフィー技術では、物理的な形状の転写を繰り返し行う。高分子

ナノ構造においても、機能物質にその構造を転写する必要があり、その方法の開発が必要である。今回、確立したテンプレートプロセスと電極間配向制御を組み合わせることによって、広範な溶液プロセスを利用でき、金属、セラミクス、機能性高分子、半導体材料など様々な物質の微細化を実現できる。ターゲットとした形状サイズは、数10ナノメートルからシングルナノメートルに至る。大規模集積回路(LSI)製造技術でも作製困難な極微小領域である。研究期間中は、電気伝導性物質への転写に重点を置いたが、テンプレートプロセスと電極配置の組合せは多様である。従って、ナノ空間における拡散分離メカニズムと化学反応における学術的に新しい現象を見出すことにもつながる。作製される微細構造をもった薄膜基板は、三次元立体配線技術、LSI集積度の向上など電子・電気部品作製プロセス、さらには、微量バイオアッセイ、ドラッグスクリーニングなど臨床検査医学の発展への寄与が期待できる。

4. 自己評価

本研究は、ブロックコポリマーがつくるマイクロ相分離構造を利用し、ナノ構造材料の開発、電気・磁気・光のあたらしい物性の発現を目指した。微細構造に特有の物性を見出すためには、再現性の良い構造形成法を確立する必要がある。そこで、規則性に優れたマイクロ相分離構造を形成するブロックコポリマーPEO-*b*-PMA(Az)をテンプレートとして応用した材料開発を行った。期間中、このブロックコポリマー薄膜をテンプレートとした、金属、セラミクス、半導体のナノドット、ナノシリンドラーやナノホール構造を作製することに成功した。作製プロセスの開発において、一定の成果を挙げたといえるが、物性研究には、未解決課題が多い。対象とするサイズ領域が小さいことや複雑な三次元構造のため、計測技術そのものを対象材料にあわせて改良・開発する必要もある。材料開発と同時に計測手法の確立を含めた物性研究に今後取り組みたい。

5. 研究総括の見解

親水性のポリエチレンオキサイド(PEO)とアゾベンゼンを有する疎水性のポリメタクリレート誘導体からなる両親媒性ブロックコポリマーが、マイクロ相分離により基板上で垂直配向した規則性のPEOナノシリンドラーを形成することを見出した。通常のブロックコポリマーでは実現困難なナノサイズ領域における輸送・拡散ナノチャンネルの作製が実現できる興味深い研究として高く評価できる。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Souichirou Suzuki, Kaori Kamata, Hisao Yamauchi, and Tomokazu Iyoda, "Selective doping of lead ions into normally aligned PEO cylindrical nanodomains in amphiphilic block copolymer thin films", <i>Chem. Let.</i> , 36(8), 978-979 (2007).
2. Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda, "Smart block copolymer masks with molecule-transport channels for total wet nanopatterning", <i>J. Mater. Chem.</i> , 18(45), 5482-5491 (2008).
3. Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda, "Nanodimple arrays fabricated on SiO ₂ surfaces by wet etching through block copolymer thin films", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 47(6), 5039-5041 (2008).
4. Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda, and Kaori Ito, "Nanostructured Titanium Oxide Fabricated via Block Copolymer Template", <i>Electrochemistry</i> , 77(3), 214-218 (2009).
5. Li, J. Z.; Wang, Y.; Wang, Z. H.; Mei, D.; Zou, W.; Chang, A. M.; Wang, Q.; Komura, M.; Ito, K.; Iyoda, T., "Phase-selective staining of metal salt for scanning electron microscopy imaging of block copolymer film", <i>Ultramicroscopy</i> , 110 (10), 1338-1342 (2010).

(2) 学会発表

【国際】

1. Kaori Kamata, Ryoko Watanabe and Tomokazu Iyoda, “Total Wet Nanopatterning using Block Copolymer Mask with Hexagonally Arranged PEO Nanochannel”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2008), Honolulu, Oct. (2008).
2. Kaori Ito and Tomokazu Iyoda, “Nanotemplating Process with Perpendicular Nanocylinder Array in Block Copolymer Film”, 2nd International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization (ISEM2008 Returns), Tokyo, Dec. (2008).
3. Kaori Ito, Hideaki Komiyama, Hiroshi Nakajima and Tomokazu Iyoda, “Fabrication of Nanocylinder Array Structure via Block Copolymer Template”, The 1st Federation of Asian Polymer Society Polymer Congress (FAPS2009), Nagoya, Oct. (2009).

【国内】

1. 鎌田香織、捧武史、鈴木壮一郎、彌田智一、“垂直配向型 PEO シリンダーアレイのテンプレート機能”、第 57 回高分子学会年次大会、横浜、5 月(2008).
2. 鎌田香織、鈴木 壮一郎、込山英秋、彌田智一、“液晶性ブロックコポリマーテンプレートによる金属ナノピラーアレイの作製と物性”、第 57 回高分子討論会、大阪、9 月(2008).
3. 鎌田香織、込山英秋、鈴木壮一郎、彌田智一、“液晶性ブロックコポリマーテンプレートによる導電性ナノワイヤの作製”、第 57 回高分子討論会、大阪、9 月(2008).
4. 伊藤香織、鈴木壮一郎、渡邊亮子、彌田智一、“ブロックコポリマーテンプレートによる金属ナノピラーアレイの作製”、日本セラミクス協会第 22 回秋季シンポジウム、松山、9 月(2009).

(3) 招待講演等

1. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのナノシリンダー相分離構造とテンプレートプロセス”、電気化学会情報機能材料研究会・表面技術協会表協エレクトロニクス部会合同研究会、東京、12 月(2008).
2. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのシリンダー型ナノ相分離構造と機能”、日本化学会東海支部若手セミナー、名古屋、12 月(2008).
3. 伊藤香織、“液晶性ブロックコポリマーのナノシリンダー構造と転写・複合化”、伊藤香織、日本化学会第 89 春季年会、船橋、3 月(2009).
4. Kaori Kamata, Soichiro Suzuki, Takefumi Sasage and Tomokazu Iyoda, “Metallic Nanocylinder Array Templated with Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2008), Honolulu, Oct. (2008).
5. Kaori Kamata, Soichiro Suzuki, Takefumi Sasage and Tomokazu Iyoda, “Fabrication of Metalic Nanocylinder Array using LC Block Copolymer Tempate”, Japan-China Bilateral Workshop on Target Materials 2008, Nov. (2008).

(4) 受賞

1. 平成 19 年度文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)(2007/4/10)
彌田智一、鎌田香織、渡辺茂(高知大理)、吉田博久(首都大都市環境)
2. 2007 年米国化学会 Arthur K. Doolittle 賞(2007/3/25)
鎌田香織、彌田智一
3. 平成 22 年度電気化学会論文賞 (2010/3/25)
渡邊亮子、彌田智一、伊藤香織
4. ICNME 2006 Award ; The 7th International Conference on Nano-Molecular

(5) 著書

1. 鎌田香織, 彌田智一, “ブロックコポリマー”, 「自己組織化ナノマテリアル: フロントランナーに 60 人に聞くナノテクノロジーの新潮流」; Chapter 4-8, フロンティア出版 (東京); 2007.
2. 鎌田香織, 彌田智一, “高分子ミクロ相分離でつくる小さな反応容器 – 溶媒で満たされたソフトな細孔 –”, 現代化学, 2 月号, 52-58 (2009).
3. 伊藤香織, “高密度ポリマーナノシリンダーアレイによるテンプレートプロセス”, マテリアルインテグレーション, 22(9,10), 25-31 (2009).