

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」
平成14年度採択研究代表者

彌田 智一

(東京工業大学資源化学研究所 教授)

「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」

1. 研究実施の概要

本研究は、最先端のリソグラフィ技術やビーム加工技術の及ばないデカナノ（ $\sim 10^1\text{nm}$ ）領域の構造を機能分子から自在に形作る材料作製プロセスの確立をねらいとする。具体的には、①重合性の機能分子（機能性モノマー）の分子設計、②精密重合による重合度の揃った高分子ブロックの合成、③高分子ブロックの自発的な構造組織化プロセスおよび機能集積化プロセスの開発、そして④金属、セラミックス、高分子など各種材料とのナノ複合化やナノ構造転写のプロセス探索を行って、階層的ボトムアップ技術として高信頼性ナノテンプレートの創製を目的とする。

これまでに、基幹テーマである両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ相分離構造の形成条件の最適化と配向を含めた構造形成の支配因子の探索を行い、実験室レベルで信頼性のあるナノ相分離構造薄膜の作製プロセスを確立した。このナノ相分離構造は、親水性高分子からなる数ナノメートル径のシリンドアドメインが数十ナノメートル周期で六方格子に高規則配列しており、しかも、このナノシリンドア規則構造が基板に対して垂直配向する特徴を有している（次節図参照）。これは、従来報告されているような各ドメインが無秩序に配向した“多結晶性”の相分離構造とは全く異なり、“単結晶性”のナノ相分離の構造異方性を活用できる新規なナノ構造高分子材料を提供するものである。

本研究プロジェクトでは、このナノ相分離構造をデカナノ領域の構造作製や転写・複合化をめざした高信頼性ナノテンプレートとして確立するために、高分子設計の最適化、ナノ相分離の構造パラメーターの精密制御と配向制御、そしてナノ相分離構造薄膜の大量生産を検討する予定である。このような高信頼性ナノテンプレートの創製は、テラビット級の超高密度記録メディア、量子ドットの配列制御、ナノスケールの濾過機能膜、デカナノ領域の構造パーツの大量生産など幅広い応用展開が期待される。

2. 研究実施内容

非相溶性の高分子を連結したブロック共重合体は、デカナノ領域の球状、棒状（シリンドア）、層状のマイクロ相分離構造を形成し、超分子化学と並んで、ボトムアップ型のナノ構造構築の有力な方法として期待されているが、ナノ構造の規則性、配向制御、寸法制御、

そして量産性など多くの課題を残している。本研究では、**図1**のような親水性高分子とアゾベンゼンの光異性化と液晶機能が期待される疎水性多機能高分子から構成される両親媒性ブロック共重合体を100°C程度で加熱処理すると、

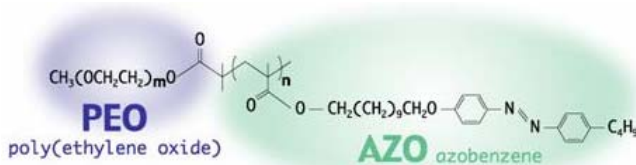


図1 親水性ポリマーと液晶メソゲンを側鎖にもつ疎水性ポリマーからなる両親媒性ブロック共重合体

3-7 nm径の親水性のシリンダードメインが10-50 nm周期で規則正しく六方格子に配列したナノ相分離構造を形成することを見いだした (**図2**)。この成果の基本概念については、すでに論文発表と特許出願を行っている。

本研究の垂直配向ナノシリンダー相分離構造は、第1に、面内配列の規則性が極めて高く、発表論文に掲載されている電子顕微鏡写真を見る限り世界最高レベルであること、第2に、シリンダー構造が最大2 μmの膜厚を貫通するまでに“結晶生長”した例は無いことを特徴とする。特に、本研究プロジェクト自前の電子顕微鏡による膜断面観察によって、ナノシリンダー構造の垂直配向を直接証明するだけでなく、液晶相の約3nm周期の層状構造も解像する世界最高品位の膜断面観察に成功している。本研究プロジェクトでは工学的に利用できる高信頼性ナノ相分離構造テンプレートを目指す以上、関連する研究と比較して規則性品位の格段の優位性と生産性を示すために、膜断面観察と膜表面AFM観察の実空間像およびそのフーリエ変換像より定量的に評価している。

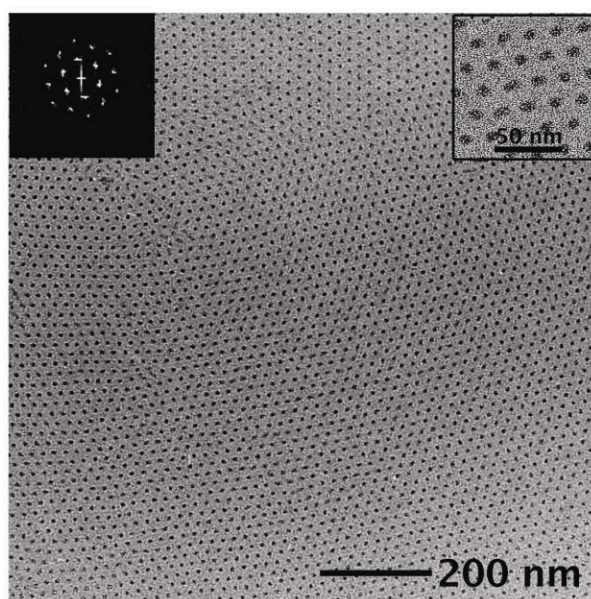


図2 ブロック共重合体の薄膜の透過型電子顕微鏡写真 Ru染色された親水性ドメインが規則正しく六方格子に配列している。

ナノシリンダー相分離の周期構造は、共重合組成を変化させた一連のブロック共重合体のX線小角散乱によって10-50nmの範囲で数nmの分解能で精密制御できることを実証した。さらに、ナノ相分離構造をテンプレートとする構造転写と複合化にも着手し、四酸化ルテニウムなどによるドメイン選択的気相反応、金ナノ粒子のドメイン選択的吸着、ナノ相分離構造の電気化学的配向制御についても興味深い予備的知見を得ている。

【関連テーマの成果】

上記のナノ相分離構造テンプレートの創製を通じて、本研究戦略である階層的ボトムアップ技術によるデカナノ構造の作製プロセスに展開を図っている。

1. 分子量を制御できる精密重合法を2種類組み合わせた異方的に成長する高分子合成を設計した。剛直ならせん高分子のモノマーの側鎖に分子量を規制できる重合反応の開始点を導入すると、モノマーの重合によって“高分子が伸び”、側鎖の開始点から重

合が進行すると“高分子が太り”、異方的な生長を実現した。このような剛直な高分子の分子量を制御した重合を活用した“生長するナノオブジェクト”の考え方は、本研究プロジェクト独自のもので、デカナノ領域の相似的空間構造の構築を展開する予定である。

2. 本研究で開発された芳香族化合物の電気化学的ピリジニウム化反応を利用して、 π 共役系高分子ポリチオフェンの末端選択的ピリジニウム化反応に適用した。 π 共役系高分子を分子ワイヤとする次世代電子デバイスの研究が注目されている中、既存デバイスの電極と接続可能な末端選択的化学修飾法への応用が期待される。

3. 研究実施体制

合成転写グループ

研究分担グループ長：彌田 智一（東京工業大学資源化学研究所、教授）

研究項目①：ブロック共重合によるナノ相分離構造膜

高信頼性ナノ相分離構造を与えるアゾベンゼン液晶側鎖をもつブロック共重合体を系統的に大量合成し、垂直配向メカニズムと基板選択性を検討する。さらに、ナノ相分離構造を鋳型とする各種材料への転写および複合化の探索研究に着手する。

研究項目②：精密重合ナノパーツ

らせん共役高分子であるポリイソシアニドの分子量制御と側鎖開始剤からの精密重合を行い、円筒状高分子の直径と高さを主鎖重合と側鎖重合の重合度で制御した“成長する”ナノ構造パーツを合成する。

ナノ構造解析グループ

研究分担グループ長：吉田 博久（東京都立大学大学院工学研究科、助教授）

研究項目③：ナノ構造解析

本研究提案の根幹をなす両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造の高分子構造との相関および構造形成メカニズムについて熱測定とX線小角散乱を駆使して解明を試みる。特に、ナノ相分離構造の垂直配向条件を高分子設計と薄膜作製（主に基板表面の処理）の観点から検討する。

ナノ構造認識グループ

研究分担グループ長：渡辺 茂（高知大学理学部、助教授）

研究項目④：ナノ微粒子認識

分子認識部位を表面修飾した金属のナノ粒子を合成し、凝集・吸着プロセスを利用した分子ならびに高分子の認識機能を検討する。さらに、本研究の基幹材料であるナノ相分離構造膜や自己組織化有機繊維へのドメイン選択的な表面吸着やドーピングを行う。

多光束ビーム加工グループ

研究分担グループ長：池田 富樹（東京工業大学資源化学研究所、教授）

研究項目⑤：多光束ビーム加工

多光束ビームによるホログラム作製技術を駆使した干渉露光による各種高分子のナノ領域選択的重合や架橋反応を利用し、ナノ構造パーツを作製する。また、乳化重合を利用した機能性ナノ粒子を作製を行い、ナノ構造パーツをビルディングブロックとする高次の自己組織化材料の構築をめざす。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Yi Li, Kaori Kamata, Sadayuki Asaoka, Takamichi Yamaguchi and Tomokazu Iyoda
“Efficient Anodic Pyridination of Poly(3-hexythiophene) toward Post-functionalization of Conjugated Polymers”
Org. & Biomol. Chem., 1, 1779-1784 (2003)
- Yanqing Tian, Yi Li and Tomokazu Iyoda
“Densely Grafted Poly(isocyanide)s synthesized by Two Types of Polymerization Techniques”
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 41, 1871-1880 (2003)
- Yanqing Tian, Xianxing Kong, Yu Nagase and Tomokazu Iyoda
“Photo-crosslinkable Liquid Block Copolymers with Coumarin Units synthesized by using Atom Transfer Radical Polymerization”
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 41(14), 2197-2206 (2003)
- Kazuhito Watanabe, Yanqing Tian, Hirohisa Yoshida, and Tomokazu Iyoda
“Synthesis and Nanostructures of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Azobenzene Moieties”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 28(3), 553-556 (2003)
- Yuki Yamada, Sadayuki Asaoka, and Tomokazu Iyoda
“Photochemical Properties of Phenylalanine-based Helical Conjugated Poly(isocyanide) bearing Azobenzene moiety”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 28(3), 581-584 (2003)
- Keiichiro Shiga, Takahiro Miura, Katsumasa Ishii, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka, and Shigetoshi Takahashi
“Chiroptical Properties of Helical Poly(arylisocyanide) bearing m-Substituted Azobenzene Moiety”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 28(3), 557-560 (2003).
- Noriyuki Hida, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka, Keiichiro Shiga, Sadayuki

- Asaoka, Tomokazu Iyoda, and Shigetoshi Takahashi
“Helical, Chiral Polyisocyanides Bearing Ferrocenyl Groups as Pendants:
Synthesis and Properties”
Angew. Chem. Int. Ed., 42, 4349–4352 (2003)
- Hidenori Hayashi, Jiro Abe, Hirohisa Yoshida, Sadayuki Asaoka and Tomokazu Iyoda
“Synthesis of Dendronized Pyridinio-b-diketone Metal Complexes and Their Spreading Behavior on Water”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 28(3), 569–572 (2003)
- Richard A. Marasas, Tomokazu Iyoda, and John R. Miller
“Benzene Radical Ion in Equilibrium with Solvated Electrons”
J. Phys. Chem. A., 107, 2033–2038 (2003)
- Masaru Nakagawa, Nozomi Nawa, Takahiro Seki, and Tomokazu Iyoda
“Photoinduced polar transition of substrate surfaces by photodegradable cationic adsorbate monolayers”
Langmuir, 19(21), 8769 (2003)
- Nozomi Nawa, Masaru Nakagawa, Takahiro Seki, and Tomokazu Iyoda
“Relationship of Zeta potential to molecular structure of multivalent cationic adsorbates on silica and PET substrate”
Trans. Mater. Res. Soc., 28(3), 573–576 (2003)
- Daisuke Ishii, Masaru Nakagawa, Takahiro Seki, and Tomokazu Iyoda
“Preparation of copper tubes with a submicron pore”
Trans. Mater. Res. Soc., 28(3), 577–580 (2003)
- Yi Li, Sadayuki Asaoka, Takamichi Yamagishi, and Tomokazu Iyoda
“Electrochemical Synthesis of Pyridinium-Conjugated Assembly based on Nucleophilic Substitution of Pyrene/Perylene p-Radical Cation”
Electrochemistry, 72, 171–174 (2004)
- 彌田智一
“スピン機能材料を目指した高分子化学的アプローチ
電気化学および工業物理化学、71(3)、192–197 (2003)
- 志賀桂一郎、河合是、彌田智一
“特異な共役系分子材料の構造と機能”
高分子加工、52(8)、370–378 (2003)
- 李イー、山岸敬道、彌田智一
“反応π共役系高分子のポスト機能化”
高分子加工、52(12)、546–555 (2003)
- 彌田智一

“ペリジニウム基を集積したレドックス共役組織体”

機能材料、24(4)、24-30 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件 (CREST研究期間累積件数：1件)