

「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 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

本プロジェクト研究は、精密重合によって得られる多機能型両親媒性ブロック共重合体の自己組織化（マイクロ相分離）によって、実用リソグラフィ技術の及ばないデカナノメートルスケール（10-50nm）の親水性ナノシリンダードメインの六方格子配列の形成と薄膜内垂直配向を実現し、これを構造制御性と大面積製膜性に優れたナノテンプレート薄膜として各種材料への転写および複合化プロセスを開発することを基幹課題としている。

「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートのためのナノ相分離構造の作製」については、現時点で、独自の多機能型両親媒性ブロック共重合体の垂直配向ナノシリンダー相分離構造を開発し、その構造形成の再現性と規則性、配向制御、デカナノ領域のサイズ制御、大面積製膜性などほぼ要求項目を達成することができたと考えている。「ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ構造転写とナノ複合材料の作製」については、金属、金属酸化物、半導体などのナノ粒子の選択吸着およびドーピング、イオン、分子、高分子とのブレンドによる選択的ドーピングおよび複合化などに着手し、それぞれナノテンプレートを反映した選択的吸着・ドーピング・複合化の実証に成功している。成果発表に向けて作製プロセスのさらなる最適化と機能探索が必要である。「階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製」については、2種類の精密重合を組み合わせたナノオブジェクトの作製、導電性高分子のポスト機能化、多光束ビーム干渉による液晶配向ドメインの規則ナノ構造の作製、ナノ相分離構造をもつ表面レリーフ形成などの萌芽的成果を上げることができた。

「高信頼性ナノ相分離構造テンプレート」の作製技術はほぼ確立したので、本プロジェクト研究の後半は、この「高信頼性ナノ相分離構造テンプレート」の①分子設計の指導原理の探求、②各種材料への転写・複合化プロセスの開発、そして③ナノフィルターや有機太陽電池など“出口”のわかりやすい応用研究を重点的に推進する予定である。特に、本ナノ相分離構造テンプレートは膜を貫通するナノシリンダードメインがイオン伝導媒体として知られているポリエチレングリコールなので、ナノ領域の電気化学との融合を目指して、異方性イオン伝導、人工イオンチャンネル、導電性ナノワイヤなどを重点的に推進する予定である。

2. 研究実施内容

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ラー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、このナノシリンドラードメインが基板に対して垂直配向する特徴を有している。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相分離構造とは全く異なり、ナノ相分離の構造異方性を幅広く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。

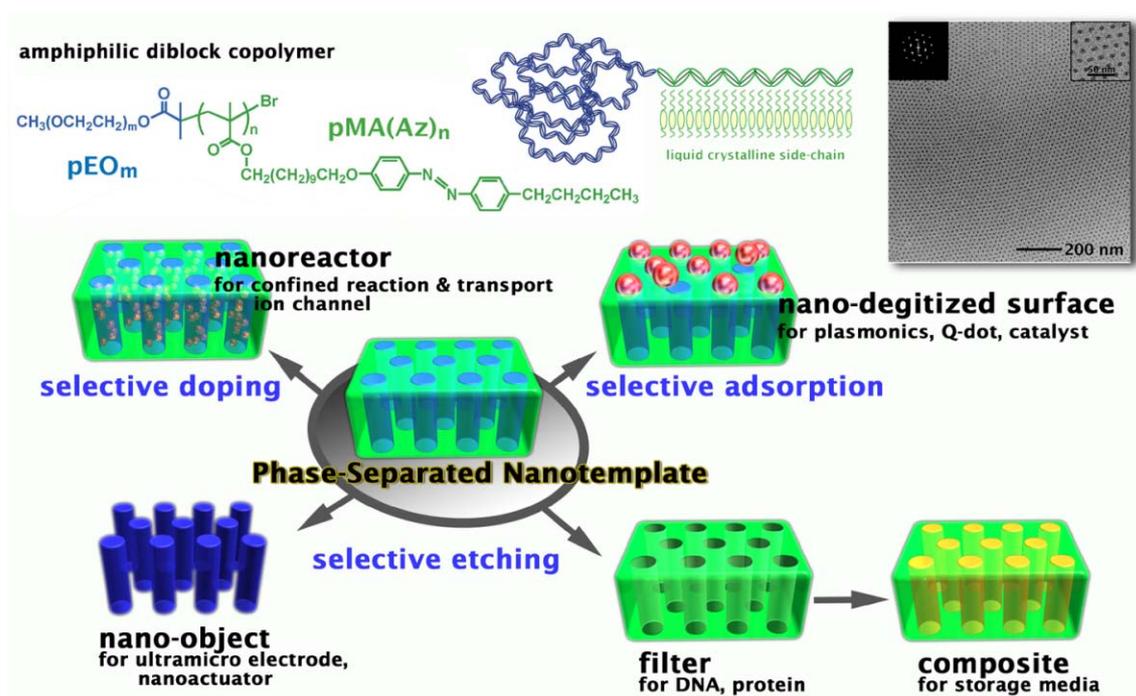


図1 両親媒性ブロック共重合体による垂直配向ナノ相分離構造テンプレート膜の創製

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、ナノ相分離構造の構造パラメータの精密制御と配向制御、そして高信頼性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など幅広い応用展開が期待される（図1参照）。

このプロジェクト研究は、次世代の高度情報処理・通信技術に資する高機能ナノデバイスのためのナノファブリケーションと計測評価を開発する蒲生「ナノファクトリーとプロセス観測」研究領域に属する。したがって、上記した材料化学的アプローチによる高分子ナノ相分離構造テンプレートの構築と各種材料に転写・複合化する一連のナノファブリケ

ーションプロセスは、高い“構造信頼性”と“生産性”が要求される。本プロジェクト研究では、上記のような背景と科学技術的要請に応えるべく、ナノ相分離構造が“工学的に使える”作製技術を基礎と応用から探求し、最大の応用展開と期待されるナノテンプレートとしてデカナノメートル領域の各種材料作製を実証することを使命とする。

本研究では、「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」を基幹課題に据えて、主にナノ相分離構造の作製とこれをテンプレートとして利用する各種材料作製を求心的に推進する。また、精密重合を駆使した高分子ビルディングブロックを組織化、構造転写、複合化によるナノ構造材料の創製を本プロジェクトの研究戦略（階層的ボトムアップ技術）と捉えた課題も広く取り入れて検討し、より包括的な上位概念に発展させることを目標設定した。

1. 高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製

1a. 高信頼性ナノテンプレートのためのナノ相分離構造の作製

1b. ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ構造転写とナノ複合材料の作製

2. 階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製

1a. 「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートのためのナノ相分離構造の作製」については、現時点で、独自の多機能型両親媒性ブロック共重合体の垂直配向ナノシリンダー相分離構造を開発し、その構造形成の再現性と規則性、配向制御、デカナノ領域のサイズ制御、大面積製膜性などほぼ要求項目を達成することができたと考えている。具体的成果を以下に述べる。

(1a-1) アゾベンゼンを側鎖にもつ両親媒性ブロック共重合体の系統的大量合成

片末端メチル化ポリエチレンオキシドにイソプロモ酪酸エステルを100%導入する方法を確立し、原子移動ラジカル重合の高分子開始剤として20 gスケールの合成法を確立した。プロジェクト内のサンプルの共有や外部との共同研究に添付する基盤データとして、40種以上に及ぶ一連の両親媒性ブロック共重合体について、分子構造、熱物性、ナノ構造に関するデータベースを作成した。

(1a-2) 各種製膜技術と配向制御

シリコンウエハ、石英板、スライドガラス、マイカ、カーボン蒸着TEMグリッドなど各種基板に対して、トルエン、クロロホルムなど各種有機溶媒の高分子溶液から水面展開膜、キャスト膜、スピコート膜、バーコート膜などを作製し、さまざまな熱処理条件によって、ナノ

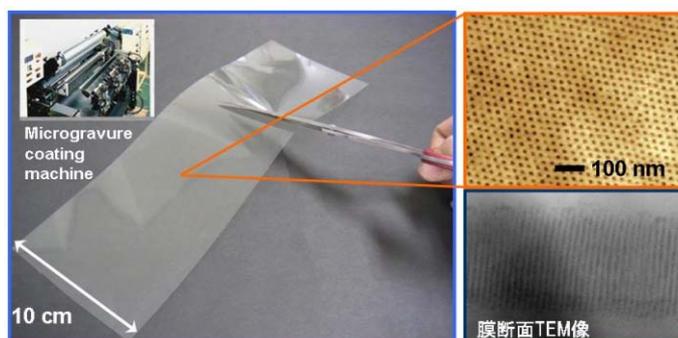


図2 マイクログラビア法による垂直配向ナノ相分離構造薄膜の大面積連続製膜

相分離構造の評価を膜透過方向および膜断面のTEM観察および膜表面のAFM観察、新たに開発した膜断面の直接AFM観察によって多角的に評価した。

(1a-3) ナノ相分離構造テンプレート薄膜の大面积連続製膜

開発用マイクログラビア製膜機を用いた10cm幅のロール型PETフィルム基板上に両親媒性ブロック共重合体の大面积連続製膜を行った(図2)。これによって、六方格子配列した垂直配向ナノシリンダー構造を保證したサンプル提供が可能となり、さまざまなナノ構造転写・複合化プロセスを開発する標準サンプルとしての活用が期待される。

(1a-4) 多機能型ナノ相分離構造薄膜を目指した開始剤およびモノマーの分子設計

上記した高規則性、配向制御性と大面积製膜に優れた両親媒性ブロック共重合体の分子構造を基本にナノ相分離規則構造を期待した新しい機能付与をめざしたモノマー設計・高分子設計を行った。親水性ブロックについては、ポリプロピレンオキシド、オリゴエチレンオキシドをもつポリメタクリレート、電子受容性のペリレンジイミドを片末端にもつポリエチレンオキシドを、疎水性ブロックについては、PEOPMA(Az)の側鎖構造の最適化、スチルベンやフェニルアゾメチニルベンゼンを側鎖メソゲンとするポリメタクリレート、光二量化反応を起こすケイ皮酸を側鎖にもつポリメタクリレートを設計・合成した。特に、ケイ皮酸を側鎖に含むポリメタクリレートとポリエチレンオキシドの両親媒性ブロック共重合体は、数十ナノメートル周期の六方格子配列した親水性ナノシリンダーアレイ構造を形成した。さらに、紫外線照射によってケイ皮酸部位の光二量化架橋反応が進行し、ナノ相分離構造の耐溶媒性と耐熱性の向上を確認し、ナノ構造の転写・複合化プロセスに適した第2世代の高規則性ナノ相分離構造テンプレートに使えることがわかった。

1b. 「ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ構造転写とナノ複合材料の作製」については、金属、金属酸化物、半導体などのナノ粒子の選択吸着およびドーピング、イオン、分子、高分子とのブレンドによる選択的ドーピングおよび複合化などに着手し、それぞれナノテンプレートを反映した選択的吸着・ドーピング・複合化の実証に成功している。成果発表に向けて作製プロセスのさらなる最適化と機能探索が必要である。以下に具体的検討項目を列挙する。

(1b-1) ナノテンプレートを利用した金ナノ粒子のドメイン選択的配列

親水性および疎水性表面保護層をもつ金ナノ粒子を作製し、ナノテンプレートの親水性PEOドメインと疎水性PMA(Az)ドメインへの選択的吸着配列に成功した。この配列技術によって、ナノ粒子サイズと独立に粒子間距離を自在に制御できるアドレッシング吸着が期待される。

(1b-2) PEOナノシリンダー選択的導電化

電極界面に形成される電気二重層を利用したPEOナノシリンダーの電気化学的配向制御に成功した。高分子イオン伝導性のマトリックス材料であるPEOシリンダーの電気化学的配向技術は、電解メッキや導電性高分子などの電解材料化プロセスやPEOイオンチャンネルを利用した各種センシング技術への応用展開が期待される。

(1b-3) 異方性イオン伝導薄膜

PEOナノシリンダーへのリチウムイオンのドーピングにより、膜厚方向および膜面内方向に最大500倍のイオン伝導異方性を実現した。上記したPEOナノシリンダーの電気化学的配向によって、人工イオンチャンネル機能や電気化学センサーへの応用が期待される。

以上に加えて、下記のような萌芽的な研究についても検討した。

(1b-4) 金属、金属酸化物および半導体ナノ粒子のドメイン選択的吸着およびドーピング

(1b-5) 磁性ナノ粒子のドメイン選択的ドーピングと磁場配列制御

「階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製」については、2種類の精密重合を組み合わせたナノオブジェクトの作製、導電性高分子のポスト機能化、多光束ビーム干渉による液晶配向ドメインの規則ナノ構造の作製、ナノ相分離構造をもつ表面レリーフ形成などの萌芽的成果を上げることができた。

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 高信頼性ナノテンプレートのためのナノ相分離構造の作製
 - ・アゾベンゼンを側鎖にもつ両親媒性ブロック共重合体の系統的大量合成
 - ・各種製膜技術と配向制御
 - ・ナノ相分離構造テンプレート薄膜の大面積連続製膜
 - ・多機能型ナノ相分離構造薄膜を目指した開始剤およびモノマーの分子設計
- ② ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ構造転写とナノ複合材料の作製
 - ・PEOナノシリンダー選択的導電化
 - ・異方性イオン伝導薄膜
- ③ 電子・イオン伝導性ポリピリジニウムの分子量規制重合反応の開発

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：

- ① ナノ構造解析と構造形成メカニズム
 - ・ナノ相分離形成の熱力学的解析 相図解析と相状態図
 - ・両親媒性ブロック共重合体の構造・物性カタログの作成

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：

- ① ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ構造転写とナノ複合材料の作製
 - ・ナノテンプレートを利用した金ナノ粒子のドメイン選択的配列

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：

- ① 多光束ビーム干渉を利用した液晶高分子周期構造体の創製
 - ・液晶ブロックコポリマーを利用した回折格子形成
 - ・3光束ビーム干渉を利用した二次元液晶高分子周期構造体の作製

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

- H. Yoshida, K. Watanabe, R. Watanabe, and T. Iyoda
“Self Assemble Structure of Amphiphilic Di-block Copolymer Having Azobenzene Moieties”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **29**[3], 861-864 (2004)
- 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 (2004)
- 彌田智一
「ピ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)
- 鎌田香織
「ブロック共重合体のナノ相分離構造—配向制御から選択的複合化へ」
化学と工業、**58**, 231-232 (2005)
- 吉田博久
「相反する性質をもつ高分子の構造と構造形成」
高分子、**54**, 85-88 (2005)
- 吉田博久
「両親媒性ブロック共重合体が形成するメゾスコピックスケール規則構造」
熱測定、**31**, 234-240 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：6件）