「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

本研究プロジェクトは、最先端の微細加工技術の及ばないデカナノ（～10^1nm）スケールの構造を機能分子から自在に形作る材料作製プロセスを開発することを目的とする。そのために、機能性モノマーから精密重合によって高分子ブロックを合成し、その自己組織化によるデカナノ構造体を作製する２段階ボトムアッププロセスを採用する。具体的には、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（ミクロ相分離）によって、実用的リソグラフィ技術の及ばないデカナノスケール（10-50nm）における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している。

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して高い“構造信頼性”と“生産性”に応えることを目指して、“なすがまま”のナノ相分離構造形成を工学的に利用できる”思い通り“の作製技術に展開するための基礎と応用を追究し、最大の応用展開と期待されるナノテンプレートとして金属、半導体、セラミックス、高分子など各種材料に造り込む「デカナノ構造物質工学」の開拓を使命とする。

２．研究実施内容

⑴ 彌田グループ

①研究のねらい

彌田グループは、本プロジェクトのリーディングチームとして、「工学的に利用できる高い信頼性と生産性に優れた」高分子ナノ相分離構造の自己形成プロセスを確立し、これをテンプレートとするナノ転写・ナノ複合化プロセスを開発することを目標とする。これは、精密重合を駆使した高分子ビルディングブロックのナノ規則構造形成、各種材料への構造転写、複合化からなり、従来の「混ぜ物」的なハイブリッド材料とは全く異なるナノ構造を規定された新しい材料科学分野を開拓するものである。本プロジェクトでは、このモノマーの分子設計と精密重合による２段階階層的ボトムアップ技術を基盤に

デカナノ構造を各種材料に造り込んだ新しい物質・材料を創製し、ナノ構造を規定したナノ構造材料の創製を試み、新しい材料科学の包括的な上位概念に発展させることをめざしている。

②研究実施方法

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転写・ナノ複合化プロセスの開発

２）階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製

③現在の研究進捗状況

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

この研究は所期の目標をほぼ達成している。現在検討中の課題をつぎに示す。

Ａ．チーム内外の共同研究に欠かせない垂直配向ナノシリンダーアレイ構造薄膜のサンプル提供をめざして、ロール型ＰＥＴフィルム上への大面積連続製膜のサンプル提供を準備している（(株）ラボとの共同研究)。

Ｂ．光架橋性や酸化還元機能など光・電子機能を組み込んだ多機能性ブロック共重合体を分子設計し、ナノ相分離構造と分子機能の融合をはかっている。

Ｃ．ブロック共重合体の連結部や末端に機能分子を導入し、自己形成したナノ構造の特定位置に機能分子を配置させる新しい分子修飾ナノ相分離構造薄膜の開発を検討している。

Ｄ．多様な形状設計が期待でき、かつ電子機能に優れたπ共役系高分子をブロックとするナノ相分離構造材料の開発に着手した。

1b. ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ転写・ナノ複合化プロセスの開発

転写・複合化プロセスの開発は、当初計画を超えた多岐にわたる検討をほぼ順調に進めているが、実験室レベルから「信頼性の高い」プロセスへの展開を検討している。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。

Ａ. 172nm エキシマーや低加速電子線などの高エネルギービーム照射によるドメイン選択的エッチングを検討している。

Ｂ．ナノ相分離構造薄膜を拡散するフッ化水素酸のような化学エッチング物質のドメイン選択的透過を利用したシリコンウエハ基板表面のナノ規則加工のプロセス開発を検討している。

Ｃ．ナノ相分離構造をデカナノ領域の「結晶」と捉え、劈開性を利用した膜断面ＡＦＭ観察法の開発や垂直配向ナノシリンダーアレイ構造のエピタキシャル成長の検討を行っている。

２）階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製

上記ナノ相分離構造テンプレートの創製は、デカナノ領域の構造を作製する戦略のプロトタイプとなる。つまり、①～10^0nm の機能性モノマーの合成、②任意の分子量と組成を目指した精密重合による高分子ビルディングブロックの合成（～10^1nm）、③高分子ビルディングブロックの自己組織化（10^1-10^2nm）からなる階層的ボトムアップ戦略を確立する。

酸化還元機能を有するピリジニウム基を機能単位としてπ共役系や金属錯体で連結した一連のピリジニウム共役組織体を創製し、分子機能を集積させた分子回路工学の要素プロセス技術を開発する。

④研究成果

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

この研究は所期の目標をほぼ達成し、当初計画にない展開（D）に進んでいる。

Ａ．最初に分子設計した親水性ポリエチレンオキシドと液晶メソゲンを側鎖にもつ疎水性ポリメタクリレートからなる両親媒性ブロック共重合体（第１世代）が薄膜内で高規則性・高配向性のナノシリンダーアレイ構造を形成することを見いだした（特許公開済み、論文３、５、１０、１２）。

Ｂ．シリコンウエハ、ガラス、マイカ、ＰＥＴフィルムなどの基板上への製膜プロセスを鋭意検討した結果、ブロック共重合体の幅広い組成範囲（55-95%、約５０種類以上）でナノシリンダーアレイ構造が再現性よく自己形成され、薄膜内におけるナノシリンダー構造の垂直配向および面内配向の制御、実用的リソグラフィ技術が及ばない 10-50nm の領域で数 nm の制御分解能、ロール型ＰＥＴフィルム上への大面積連続製膜など「高信頼性ナノテンプレート」としての要求項目をほぼ達成することができた。

Ｃ．組成の異なる約５０種類のライブラリを作製し、一度に十数グラムレベルの大量合成、各ポリマーの分子構造、熱物性、ナノ構造のデータベースを作製し、チーム内外に品質保証付きの試料提供の体制が整った。垂直配向を保証したナノシリンダーアレイ構造薄膜についても、任意の大きさで利用できるＰＥＴフィルム上への大面積連続製膜に成功し、サンプル提供の準備が整った（(株)ラボとの共同研究)。

Ｄ．光架橋性や酸化還元機能など光・電子機能を組み込んだ多機能性ブロック共重合体を合成し、ナノ相分離構造の形成を確認した。特に、新たに開発した液

晶性光架橋性モノマーは、（株）東京化成工業より試薬として市販される予定である（特許出願済み）。

1b. ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ転写・ナノ複合化プロセスの開発

転写・複合化プロセスの開発は研究計画より半年程度遅れているが、当初予想しなかったナノシリンダー構造の光配向および電気化学配向に成功した（特許出願済み、論文投稿予定）。さらに、本プロジェクトのナノ相分離構造は、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オキシドなので、「人工イオンチャンネル」としてナノ空間の電気化学や人工生体膜機能への新たな展開が生まれた。

A．CdS などの半導体ナノ粒子や酸化鉄ナノ粒子の表面保護層の分子設計により、両親媒性ナノシリンダー構造にドメイン選択的ドーピングに成功した（論文印刷中）。

B．リチウムイオンをポリエチレンオキシドからなるシリンダードメインにドーピングし、膜厚方向異方的なイオン伝導性薄膜を構築した（特許出願済み、論文９）。

C．薄膜断面のＡＦＭ観察による垂直配向ナノシリンダー構造の直接観察にはじめて成功した。

D. 172nm エキシマーや低加速電子線などの高エネルギービーム照射によるドメイン選択的エッチングによる数 nm 径のナノフィルター作製を試みている。現在のところ、シリンダードメインの選択エッチングは可能であるが、膜を貫通するエッチングには成功していない。

E．ナノ相分離構造薄膜を拡散するフッ化水素酸のような化学エッチング物質のドメイン選択的透過を利用したシリコンウエハ基板表面のナノ規則加工のプロセス開発を検討している（特許出願済み）。

F．酸化チタンナノ粒子や鉛イオンなどのドメイン選択的導入により、異方的に屈折率制御された新しい光学薄膜の開発に着手した（住友化学と共同研究）。

２）階層的ボトムアップ戦略によるナノ構造材料の創製

A．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”、高分子を異方的に成長させることができる（論文２）。特に、剛直な高分子の分子量を制御した重合を活用すると、その高分子は“成長するナノオブジェクト”として利用できる。これらは、精密重合を駆使した階層的ボトムアップ技術によってデカナノ構造体を提供し、特異な自己組織体構造が期待される。

B．酸化還元機能を有するピリジニウム基を機能単位としてπ共役系や金属錯体で連結した一連のピリジニウム共役組織体の強相関機能を評価し、分子機能を

集積させた分子回路工学の要素プロセス技術を開発する。

C．多段階の酸化還元機能を有するπ共役系高分子であるポリピリジニウムの分子量制御および両末端構造の規定ができる連鎖的重縮合反応を世界で初めて開発した（国内および外国特許出願済み）。

⑵ 吉田グループ

①研究のねらい

本プロジェクトで使用している液晶型両親媒性ブロック共重合体、PEO-*b*-PMA(Az)が形成するナノ相分離構造の熱力学的ならびに構造科学的立場から、ナノ規則構造形成メカニズムを理解し、ナノ構造制御を試みることが本グループの研究目的である。

②研究の実施内容

１）ナノ規則構造形成における液晶メソゲンと相分離界面の役割

２）単分子膜を利用したナノ構造制御

３）ブレンドならびに超臨界二酸化炭素を利用したナノ構造制御。

構造解析には小角 X 線散乱（SAXS)、透過型電子顕微鏡（TEM)、原子間力顕微鏡（AFM）を、熱力学解析には示差走査熱量計（DSC)、圧力下での熱量測定（Transitiometry;ISP，フランス）を用いた。

③研究成果および進捗状況

１）ナノ規則構造形成における液晶メソゲンと相分離界面の役割

液晶メソゲンをアゾベンゼン、スチルベン、アミノベンジリデン、ベンジリデンアミンにした両親媒性ブロック共重合体の熱力学的解析とナノ構造解析を行った。その結果を熱物性カタログに追加した。液晶メソゲンを変化させた場合の相分離界面の厚さを相転移エントロピーから評価し、いずれの場合も強偏析系であることが明らかになった。

２）単分子膜を利用したナノ構造制御

ヘキサゴナルシリンダーを基盤面に垂直配向する方法として、PEO-*b*-PMA(Az)単分子膜の液晶メソゲンの垂直配向を利用する方法を検討した。膜厚 20～200 nm の範囲でシリンダーの垂直配向を実現し、メカニズムを解析中である。

３）ブレンドならびに超臨界二酸化炭素を利用したナノ構造制御

PEO-*b*-PMA(Az)/PEO-*b*-PMA(Az)ブレンド系の構造解析を行い、等モルブレンド系でナノ規則構造の秩序が向上し PEO シリンダー内部に新たな相分離構造が形成されることを明らかにした。超臨界二酸化炭素を利用することで親水性ナノ粒子と PEO-*b*-PMA(Az)の複合化が可能である。

(3) 渡辺グループ

ナノ周期構造を有する高分子超薄膜をテンプレートとして金属ナノ粒子を組織化すると共に，これを“ナノ構造転写シート”として活用し，デカナノ領域のナノ構造体を簡便に作製する新しいボトムアップ的ナノ集積化技術の開発を目的とする．両親媒性ブロック共重合体が自発的に形成するミクロ相分離膜表面に，金ナノ粒子を位置選択的に組織化させた後，172 nm の真空紫外光(VUV)を用いて膜をエッチングし，基板上にシングルナノスケールのナノドットを転写・形成させることに成功した(図 1)．このとき形成されるナノパターンは，テンプレートとして利用した膜の構造周期が反映され，10－100 nm の範囲内でドット間距離の自在な制御が期待できることがわかった．高分子超薄膜を利用するソフトテンプレート法は，ナノ構造テンプレートを自己組織化的に形成できるうえに，既存のエッチング技術を用いて容易に取り除くことができるなど簡便で汎用性に優れている．さらに，インプリント技術と組み合わせることで複雑なパターン形成も期待され，信頼性の高いナノデバイス作製技術になり得る．

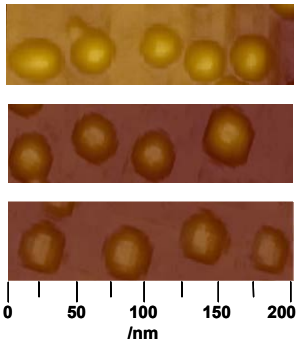


図 1. 金ナノ粒子を三種類のナノ構造テンプレートを用いて組織化した後，テンプレートを VUV エッチングによって分解除去し，シリコン基板上に転写した金ナノ粒子の AFM 形状像．ナノテンプレートの構造周期を反映し，ドット間距離が 25 nm から 45 nm へと変化している様子が観察されている：テンプレート (a) PEO_{114}-*b*-$PMA(Az)_{48}$，(b) PEO_{272}-*b*-$PMA(Az)_{75}$ (c) PEO_{454}-*b*-$PMA(Az)_{152}$.

(4) 池田グループ

①研究のねらい

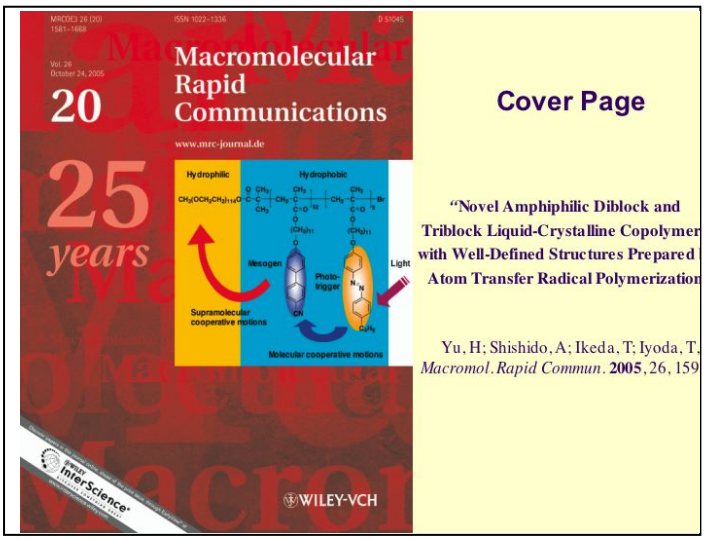
製膜性に優れる高分子，高い屈折率異方性をもつ液晶，可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック分子を組み合わせたフォトクロミック液晶高分子を用いて作製したナノ周期構造体は，ホログラムや偏光分離素子などのフォトニクスデバイスとして高い潜在力を有する。本研究では，多光束ビーム干渉法を用いてさまざまな高分子周期構造体の創製を行い，高性能かつ高機能な光学素子の開発を目的とした。

②研究の実施項目と成果・進捗状況

１）液晶ブロックコポリマーを利用した回折格子形成

液晶ブロックコポリマーPEO40-b-PMA(Az)37 の薄膜を作製し，一光束および二光束照射を行うことで光相転移と回折格子形成挙動について検討した。スピンコート法により膜厚 600-700 nm のフィルムを調製した後，紫外光照射による前処理を行うことで均一な等方相フィルムを作製した。ついで二本の波長 488 nm のアルゴンイオンレーザー光をフィルム上で干渉させ，加熱処理を行ったところ，周期的な等方相−液晶相相転移が誘起されるとともに，フィルム表面においてはレリーフが形成した。このフィルムを加熱処理する

ことで，回折格子の性能を表す回折効率が 90 倍増加することを見いだした。また、高性能ホログラム材料として期待できる新規液晶性ブロックコポリマーの合成に成功した。これらの成果は Macromol.Rapid.Commen. に掲載され、表紙に採択された（右図）。



２）三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

光応答性と液晶性を有するモノマーに三本のレーザー干渉光を照射し，光重合することによって，周期的な光学的異方性および光応答性を有する新しいタイプの高分子周期構造体フィルムを作製し，その光学特性について検討した。シアノビフェニルモノマー，アゾベンゼンモノマーに架橋剤および光重合開始剤を加え，試料とした。ビーム径を広げた波長 514.5 nm の Ar+レーザー光をグレーティングマスクに入射し，発生する三つの回折光が重なる部分に，試料を塗布したガラスセルを設置した。モノマー混合物に光照射を行い，得られたフィルムを偏光顕微鏡で観察したところ，光学異方性を有するマイクロドメインが六角形で規則的に配置していることがわかった。

３．研究実施体制

「合成転写」グループ

①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）

②研究項目：

(1)多機能性ナノ相分離構造の高分子設計とナノ構造機能の評価

(2)高信頼性ナノ相分離構造テンプレート膜の大量生産

(3)ナノ相分離構造をテンプレートとするナノ構造転写・複合化プロセスの開発

(4)電極接続可能な分子ワイヤの合成

「ナノ構造解析」グループ

①研究分担グループ長：吉田　博久（首都大学東京大学院工学研究科、助教授）

②研究項目：

(1)ブレンドならびに単分子膜積層による相分離規則構造制御

(2)圧力をパラメータとする相分離規則構造制御

「ナノ構造認識」グループ

①研究分担グループ長：渡辺　茂（高知大学理学部、助教授）

②研究項目：

⑴ナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の配向制御

⑵２次元超格子構造を利用したナノ機能表面の構築

「多光束ビーム加工」グループ

①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）

②研究項目：

⑴ナノ相分離膜を利用したホログラム

⑵光照射によるナノ相分離構造制御

⑶多光束干渉による周期構造体形成

４．主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（１）　論文（原著論文）発表

○ Bilayer Structure Fluctuation of Amphiphilic Compounds during Self-assemble Polymerization in Two Dimensional Anisotropic Field
Takeshi Yamada, T. Yoshii, N. Ozawa, Y. Kawabata, T. Kato, Hirohisa Yoshida
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **30(3)**, 675-678 (2005).

○ Synthesis, Liquid Crystalline Properties, Supramolecular Nanostructures of Dendronized Poly(isocyanide)s and their Precursors
Yanqing Tian, Kaori Kamata, Hirohisa Yoshida, and Tomokazu Iyoda
Chem. Eur. J., **12**(2), 584-591 (2005).

○ Novel Amphiphilic Diblock and Triblock Liquid-Crystalline Copolymers with Well-defined Structures Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization
Heifeng Yu, Atsushi Shishido, Tomoki Ikeda, and Tomokazu Iyoda
Macromol. Rapid Commun., **26**, 1594-1598 (2005).

○ Colorimetric Detection of Fluoride Ion in an Aqueous Solution Using a Thioglucose-Capped Gold Nanoparticle
Shigeru Watanabe, Hideki Seguchi, Katsuhira Yoshida, Kouichi Kifune, Tsugio Tadaki, Hisayoshi Shiozaki
Tetrahedron Lett., **46**, 8827-8829 (2005).

○ Mixing state of amphiphilic block copolymer / homopolymer blends
Sunyoung Jung, Takeshi Yamada , Hirohisa Yoshida , Tomokazu Iyoda
J. Thermal Analysis and Calorimetry, **81**, 563-567 (2005)

○ DSC studies on thermally induced structural transformation of hydrogen-bonded amphoteric molecular assemblage
D. Ishii, T. Yamada, M. Nakagawa, T. Iyoda, and H. Yoshida
J. Thermal Analysis and Calorimetry, **81**, 569 - 573 (2005)

○ Enhancement of Surface-Relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer by Nano-Scaled Phase Separation
H. F. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, K. Kamata, M. Komura, T. Iyoda
Adv. Mater., **17**, 2184-2188 (2005).

○ Photoresponsive Behavior and Photochemical Phase Transition of Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer
H. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, K. Watanabe and T. Iyoda
Mol. Cryst. Liq. Cryst., **443**, 191-199 (2005).

○ Effect of Li ions on micro-phase separated structure of amphiphilic di-block copolymer
Takeshi Yamada, Jingze Li, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida
Bussei Kenkyu, **84(6),** 911-912 (2005).

○ Direct TEM Observation of Perpendicularly Oriented Nanocylinder Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Films
K. Watanabe, H. Yoshida, K. Kamata and T. Iyoda.
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **30**, 377-381 (2005).

○ Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film
Y. Morikawa, *S. Nagano*, *K. Watanabe*, *K. Kamata*, *T. Iyoda*, and *Takahiro Seki*
*Adv. Mater., **18***, 883–886 (2006)

○ 自己組織化を利用した新しい高分子への展開　－熱測定と小角散乱の同時測定から見る世界－
山田　武、吉田　博久
日本中性子科学会誌　波紋、**16**, 52-55 (2006).

（２）　特許出願

H17 年度出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：8 件）