

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

彌田 智一 (東京工業大学資源化学研究所 教授)

主たる共同研究者

吉田 博久 (首都大学東京都市環境工学研究科 准教授)

渡辺 茂 (高知大学理学部 准教授)

池田 富樹 (東京工業大学資源化学研究所 教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、トップダウンの超微細加工技術では実現困難であるデカナノ($\sim 10^1\text{nm}$)領域の構造を機能分子から自在に形作る自己組織化材料作製プロセスを開発することを目的としている。研究グループは、(1)合成転写(彌田)グループ、(2)ナノ構造解析(吉田)グループ、(3)ナノ構造認識(渡辺)グループ、(4)多光束ビーム加工(池田)グループで構成された。

(1) ナノ相分離構造の製法確立

独自に設計・合成した側鎖液晶型ブロック共重合体からなる高信頼性ナノ相分離テンプレート薄膜を、株式会社ラボと連携してマイクログラビア法を用いることにより、大面積連続作製することに成功した。自己組織化という現象の利点である簡便性かつ大量生産性を最大限に活かした本手法により、高信頼性ナノ相分離テンプレートを誰にでも扱える形で提供するプロセスを確立した。

基幹物質となるポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン(Az)メソゲンを側鎖に有するポリメタクリレート(PMA(Az))からなる側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体PEO-*b*-PMA(Az)(第1世代ブロック共重合体)の精密重合度制御及び大量合成法を確立した。PEO-*b*-PMA(Az)が1段階アニールにより形成する垂直配向シリンダー型ナノ相分離膜の高配向性・高規則性を様々な構造評価法(透過型電子顕微鏡(TEM)、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、斜入射小角X線散乱法(GISAXS))で実証した。その中で膜内に含まれる液晶構造がその高規則性・高配列性に起因していることを発見し、液晶メソゲン部位を合成化学的に変えることで、更なる高信頼性を目指した(第2世代ブロック共重合体)。また、その中でも液晶メソゲン部位に架橋ユニットを導入することにより、膜構造の耐溶媒性・耐熱性の向上に成功した。

自己組織的に形成されるナノ相分離構造を任意に制御するために、光・電場などの外場印加法、基板ラビング処理法、単分子膜利用法による完全配向制御を行った。外場印加では任意の方向へのシリンダー配向が期待され、自己組織的には困難である条件においても、シリンダー垂直配向制御が可能であることを実証している。単分子膜利用法ではより高い垂直配向性が得られた。また、液晶メソゲンの水平配向を利用した基板ラビング処理法により、膜内完全1軸水平配向したシリンダー構造を得ることに成功した。

(2) 合成材料のデータベース化

側鎖液晶型ブロック共重合体による垂直配向シリンダー型ナノ相分離構造の高配向・高配列性の起源を明らかにするために、分子構造同定、ナノ相分離構造評価(SAXS等)、示差走査熱量計(DSC)測定による熱力学的解釈を行った。ナノ相分離構造の熱力学的界面が非常に薄いことが高配向・高配列性の起源であり、液晶層の垂直配列性がナノシリンダーの垂直配向性をもたらしていることを明らかにした。プロジェクト期間内に得られ

た100種類以上にのぼる第1世代・第2世代ブロック共重合体に対し、上記測定を系統的に行うことにより、分子構造、ナノ構造、熱力学データのデータベース作製を行った。データベースの情報を基に、目的とするナノ構造を形成するための試料の選択、構造形成条件が選択されるようになっていく。さらに、得られたブロック共重合体試料を上述マイクログラビア法により大面積連続製膜し、データベースとともに信頼あるナノ相分離テンプレートをプロジェクト内外の機関に提供し共同研究を進めた。

(3) ナノ相分離テンプレートの展開と応用

ナノ相分離テンプレート機能発現にむけた新ナノプロセスの開発として、PEOナノシリンドラードメイン選択的ドーピング、各種ナノ粒子のナノ相分離膜表面への位置選択的配置、PEOナノシリンドラードメイン内をナリアクターとして、ナノシリンドラーに閉じこめた機能物質の化学反応の誘起、垂直配向PEOナノシリンドラーをエッチング剤のチャンネルとした基板表面へのヘキサゴナル配列の転写プロセスの開発を行った。

高規則・高密度ナノドット及びナノワイヤー作製の為のプロセス開発を行った。蛍光材料であるCdSナノ粒子及びZnS:Mnナノ粒子、導電性、耐腐食性に富む昇華性を有するRuO_xナノ粒子、磁性を有するナノ(酸化)鉄粒子、プラズモニクス及び表面増強ラマン効果への応用が期待される金及び銀ナノ粒子、メソポーラス構造を有するシリカナノロッドを、規則配列化するナノプロセス開発にほぼ成功した。

親水性シリンドラー及び疎水性マトリックスというナノ相分離膜表面の化学的コントラストドメイン構造を利用し、表面に親水化又は疎水化処理を施した金ナノ粒子を、ドメイン選択的に配置することに成功した。

ナノ相分離薄膜内の垂直配向型PEOナノシリンドラー構造をテンプレートとした導電性高分子・金属酸化物・セラミクスなどのナノメートル領域における成形加工及び得られるナノ構造材料の応用展開を目指した。ナノ反応場としたPEOナノシリンドラードメイン内における電解重合(ドメイン選択的ナノ導電化)により、PEO-*b*-PMA(Az)テンプレートに転写されたナノシリンドラー形状の導電性高分子アレイの作製を行った。ナノ反応場としたPEOナノシリンドラードメイン内における電解重合(ドメイン選択的ナノ導電化)により、ナノ相分離テンプレートに転写されたナノシリンドラー形状の導電性高分子ポリピロールアレイの作製に成功した。

PEOのエーテル基に由来したイオン伝導性をもつ垂直配向PEOシリンドラーをナノイオンチャンネルとしてとらえ、ワンステップのナノパターン転写におけるウェットエッチングマスクに適用することを目指した。さらに、エッチング剤のシリンドラーチャンネル内の拡散を促進するために、PEOシリンドラー中にオリゴエーテルを複合化させたブレンド膜をマスクとし、シリコンウエハ表面へのナノパターンの転写プロセスの開発に成功した。

(4) 多光束ビームによる屈折率周期ナノ構造体形成

多光束ビーム干渉では、その照射本数および入射角などにより様々な干渉パターンが発現する。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に成功し、その光学特性について評価した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

| 原著論文 | | 招待講演 | | 通常講演 | | ホスター発表 | | その他 | | 特許出願 | |
|------|----|------|----|------|-----|--------|----|-----|----|------|----|
| 国際 | 国内 | 国際 | 国内 | 国際 | 国内 | 国際 | 国内 | 国際 | 国内 | 国際 | 国内 |
| 51 | 0 | 14 | 28 | 40 | 101 | 59 | 67 | 2 | 12 | 3 | 11 |

大面積垂直配向シリンドラー型ナノ相分離膜形成技術、親水性・疎水性の化学的コントラストを利用した選択

的転写/複合化プロセスとナノ構造材料の開発、相分離に関する理解に基づいたテンプレート開発などの成果は極めて大きい。熱力学的に相分離系として優れた特徴を持つ有機・液晶系の特徴を十分に引き出した研究成果として評価する。

論文、招待講演、学会発表など、全ての共同研究グループに渡って優れた成果が発信されている。基本特許と呼べるものから、将来使われることになるであろう有望な特許が国内外に適切に出願されている。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

学術的には、材料の精密合成技術を駆使し、100種以上のジブロック共重合体の分子構造、ナノ構造、熱力学的データのデータベース作製を行い、ナノ相分離構造創成メカニズムと物性を解明したことは優れた成果である。また、工学的には、完全配向制御された高品質のナノ相分離構造体を大面積に大量に低コストで製造する技術の開発と、系統的な応用先の開拓を行ったことは極めて大きな成果である。これを基に作成したテンプレートを内外の機関に提供して共同研究を通じての応用展開を行ったことなどインパクトの大きい成果を出した。基礎から応用までかなり裾野が広がっており、企業との共同研究などの枠組みを利用した実用化に向けた開発が膨らむものと期待できる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

- ・本研究の成果を基に、平成18年度のJST「さきがけ」、平成15年度および18年度の日本学術振興会科学研究費補助金基礎研究、産業技術研究助成金の採択に繋がった。
- ・大面積のナノ相分離膜テンプレートの製作を可能にし、6社と共同研究を進めており、応用展開を図っている。29回にのぼるチーム内ミーティング、オンサイトミーティング、ポスドク研究発表会を行い、情報の共有、プロジェクトの進捗管理/方向修正、他チームとの連携などを実施し、チームの効率的な運営を図り、優れた成果に結びつけたことは特筆に価する。
- ・本間チームとのカーボンナノチューブの凝集抑制、配向制御、規則配列などに関する共同研究、松井チームとの新規ナノ構造体作製に関する共同研究、また、市川チームとのSi基板全面に周期的なナノ構造を形成する共同研究をスタートさせるなど、他のチームとの連携/協業を進め、ナノ相分離構造膜技術の幅広い展開を図っている。
- ・受賞
 - 平成19年度文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)を受賞。
 - その他、Arthur K. Doolittle Award(PMSE division)など国内外の受賞6件。