

「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（ $\sim 10^1\text{nm}$ ）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。このプロセスの基盤となる現象は高分子ブロック共重合体が自己組織的に形成するナノ相分離である。具体的には、精密重合法により多機能型両親媒性ブロック共重合体を合成し、高配向・高規則性ナノシリンダー型ナノ相分離体を作製する 2 段階ボトムアッププロセスを採用した。これまで、実用的なリソグラフィ技術の及ばないデカナノスケール(10-50nm)における薄膜内ナノシリンダー垂直配向を実現し、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きた。

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」の開拓を使命としてきた。

2. 研究実施内容

(1) 彌田グループ

① 研究のねらい

彌田グループでは、本プロジェクトが目的とする「高信頼性ナノ相分離テンプレートの創製」の基幹物質となる両親媒性ブロック共重合体を合成開発することが第一の使命である。他グループ及び外部共同研究機関からの要求に応え、信頼性の高いテンプレートを提供するため、多機能性ブロック共重合体の大量合成、及び大面積薄膜作製を行った。さらに、このテンプレートを用いたナノ転写・ナノ複合化プロセスを開発することを目標とする。2段階ボトムアップ技術及び転写・複合化プロセス技術を基盤にデカナノ構造を有する新しい物質・材料を創製し、また、この材料創製体系を新しい材料科学の上位概念として確立するために、各プロセスに

おける指導原理の包括的説明を進めている。

② 研究の実施項目と成果・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に用いるナノ相分離構造体の作製

- A. プロジェクト開始当初から分子設計・精密合成を行っている親水性ポリエチレンオキシドとアゾベンゼン液晶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)について、適正製膜条件を見だし、薄膜内において高規則性・高配向性のナノシリンダーアレイ構造を形成することに成功している。特に薄膜内基板界面から空気界面まで、 $3\mu\text{m}$ のシリンダー貫通を達成し、アスペクト比 300 のナノ構造体を試料全面に作製することに成功した。
- B. ナノテンプレート相分離膜により高い耐熱性、耐溶媒性を付与すること、また、ナノ転写・ナノ複合化プロセスの手法の拡張のために光架橋性部位を導入した機能性両親媒性ブロック共重合体(第2世代)を合成し、その耐熱性、耐溶媒性の向上を確認することができた。また、この光架橋固定化ナノ相分離構造テンプレートを用いたシリンダー部分の選択的エッチングによるナノポーラスフィルムの作製、及びこのテンプレートを種子相分離膜として用い、単結晶作製法を適用した超高アスペクト比ナノ相分離構造体の作製プロセスの検討を行った。
- C. 第1世代ブロック共重合体を用いて実現している高配向・高配列ナノ相分離構造薄膜の更なる高配列・高配向性の向上及び新規機能の発現探求のため、液晶部位に液晶特性の異なるスチルベン、アゾメチン、ベンゾアミンを組み込んだ新規両親媒性ブロック共重合体(第2世代)の合成を行った。スチルベン、ベンゾアミンにおいてより高い配向性を有するナノ相分離薄膜の作製に成功した。
- D. ブロック共重合体の連結部分や末端に機能分子を導入し、ナノ相分離の自己組織化機能によりナノ構造体の特定位置に機能分子を配列させる、新規分子修飾ナノ相分離構造薄膜の作製を行った。具体的には酸化還元機能などの電子機能を組み込んだ機能性ブロック共重合体(第3世代)の合成及び、製膜条件最適化によるナノ構造制御に成功した。
- E. これまでに第1、第2、第3世代を合わせ、組成の異なる両親媒性ブロック共重合体を 100 種類以上合成しライブラリを作製した。第1、第2世代については一度に十数グラムの大量合成、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ている。また、品質保証したナノシリンダーアレイ構造薄膜についても、任意の大きさと利用できる 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を整えた。また、研究室内で連続製膜できる製膜装置により、外部からのサンプル要求に対し、リアルタイムで応えられるシステムを整えている。

- 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
- 本プロジェクトのナノ相分離膜が形成する膜貫通ナノシリンドラードメインは、イオン伝導媒体として知られるポリエチレンオキシドから形成されており、その特性を活かした膜への金属イオン導入や化学エッチング物質などの輸送路として利用することができる。
- A. 硝酸銀をシリンドラードメインに選択的に導入し、真空紫外光(VUV)照射による銀イオンの還元及びテンプレートであるブロック共重合体のエッチングにより、銀粒子をデカナノスケールで六方配列させることに成功した(論文印刷中)。光量子デバイスへの応用展開を進めている。
 - B. ナノ相分離膜のシリンダー部分をドメイン選択的に透過するフッ化アンモニウムなどの化学エッチング物質を利用し、シリコンウエハ基板表面へナノ相分離テンプレートの構造を転写することに成功した。さらに、シリコンウエハの異方ウェットエッチングプロセスを検討し、高アスペクト比ナノポーラス材料の作製をめざしている。
 - C. ナノ相分離膜のシリンダー部分への昇華蒸気を利用した塩化鉄の選択的ドーピング後、酸化還元処理により、強磁性を有する酸化鉄をシリンダー部分に導入することに成功した。デカナノスケールに配列した垂直配向強磁性アレイを高密度磁気記録デバイスへ応用展開するための検討を進めている。
 - D. シリカ前駆体を含む TEOS 溶液へナノ相分離膜を浸漬後、焼成を行うことにより、六方配列するシリカナノロッドの作製に成功した。現在、CTAB との混合溶液を用い、メソポーラスナノロッドアレイの作製を行っている。
 - E. 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規光学薄膜の開発を進めている。
- 1c. 高信頼性ナノテンプレートに用いるナノ相分離構造形成過程の解明
- A. 平成 18 年度新規導入された超小角入射小角 X 線散乱装置(GISAXS)により、本プロジェクトの基幹材料であるナノ相分離膜の高配向・高配列性が膜全体の平均情報としても実証された。導入時に開発したスペクトル同時測定温度可変システムを用い、ナノ相分離膜の構造形成過程の解明を進めている。
 - B. 温度勾配印加型原子間力顕微鏡測定により、実空間においてナノ相分離構造成長過程の可視化に成功した。配向・配列性の異なるブロック共重合体について、規則性発現のメカニズム解明を行い、高信頼性ナノテンプレート作製の指導原理の探求を行っている。

(2) 吉田グループ

① 研究のねらい

平成17年度までに明らかにしてきた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)、ナノ相分離構造の熱力学的特徴を利用して、ナノ構造制御を試みるのが本年度の研究目的である。

② 研究の実施項目と成果・進捗状況

構造解析には放射光小角 X 線散乱 (SAXS)、斜入射 X 線回折 (GISAXS)、X 線反射率測定、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

1. ナノ規則構造形成における液晶メソゲンの役割

液晶メソゲン配向とシリンダー配列との間に相関があることが熱力学的に明らかになった。メソゲンであるアゾベンゼンとスメクチック層ならびに親水性シリンダーの配向を定量化する試みを行った。アゾベンゼンの配向度を偏光紫外分光で評価する方法とスメクチック層の配向を GISAXS で評価する方法を確立した。

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前年度に確立した。配向メカニズムを斜入射 XRD で解析し、単分子膜の液晶メソゲンの配向がその上にスピコートした薄膜の液晶相の配向方向を決め、液晶配向にそってシリンダーが配列するメカニズムが明らかになった。

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、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、その構造を利用して表面のポテンシャル場を変化させることに成功した。さらに、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)の複合化を行った。

(3) 渡辺グループ

① 研究のねらい

ナノ周期構造を有する高分子マイクロ相分離構造を自己組織化ナノ構造テンプレートとして金属イオンや金属ナノ粒子を高次に組織化すると共に、これを“ナノ構造転写シート”としてデカナノ周期の機能構造体を高スループット・低コストで作製する新しい低環境負荷型ナノ構造作製技術の開発を目的とする。

② 研究の実施項目と成果・進捗状況

1. 金属ナノ粒子のナノ構造テンプレート集積化および精密ナノ転写技術の創製

両親媒性ブロック共重合体(PEO_m-*b*-PMA(Az)_n)が形成するナノ相分離構造をテンプレートとして、その表面に金属ナノ粒子をドメイン選択的に配列させた後、真空紫外光や低加速電子線を照射することでテンプレートを分解除去し、テンプレートのナノパターンに沿って基板上に金属ナノドットを転写形成する技術を開発した。

2. プレ金属ナノ構造テンプレートの作製およびナノ加工形成技術の創製

金属イオンをドメイン選択的にドーピングした両親媒性ブロック共重合体(PEO_m-*b*-PMA(Az)_n)のナノ相分離構造を形成した後、真空紫外光を照射することで金

属イオンの還元とテンプレートの分解除去を同時に実行し、わずか2段階で基板の上にデカナノ周期で配列する金属ナノドットを加工形成する技術を開発した。

(4) 池田グループ

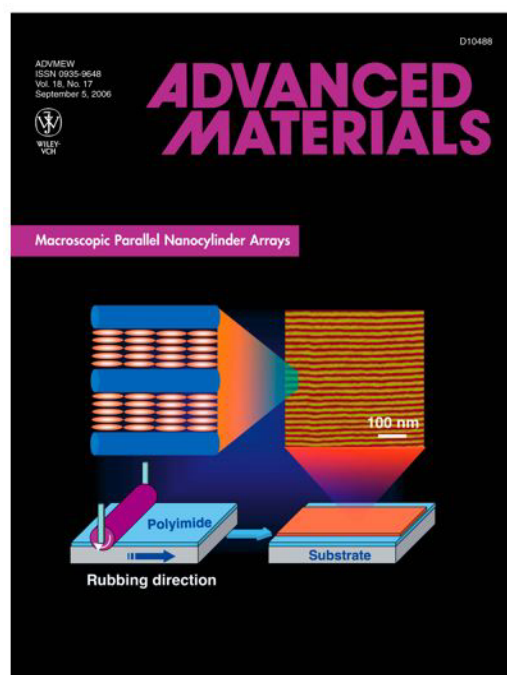
① 研究のねらい

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の相分離構造制御

光照射およびラビングを利用した液晶ブロックコポリマーの相分離構造制御について検討した。洗浄したガラス基板に膜厚 100 nm のポリマーフィルムを調製し、加熱しながらアルゴンイオンレーザーの波長 488 nm の直線偏光を照射したところ、偏光面に対して垂直方向へ相分離構造が配列した。アゾベンゼンの光異性化プロセスによりアゾベンゼンの配向が変化する結果、相構造の規則的な配列が誘起されると考えている。一方、ラビングを用いた相分離構造の制御について検討した。ラビング処理を施したポリイミド被覆ガラス基板上に、スピコート法により膜厚 200 nm のフィルムを調製した。このフィルムを AFM で観察したところ、12 μm X 3 μm の大面積にわたって一様に一軸配向した相構造が観察された。これらの成果は *Adv. Mater.* に発表され、インナーカバーページに採択された（下図）。



Inner Cover Page

“Macroscopic Parallel Nanocylinder Array Fabrication Using a Simple Rubbing Technique”

Yu, H; Li, J.; Ikeda, T.; Iyoda, T.,
Adv. Mater., 2006, 18, 2213-2215.

2. 多光束干渉を利用した液晶高分子周期構造体の作製

液晶性を有するモノマーに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 488 nm のアルゴンイオンレーザー光をグレーティングマスクに入射し、発生する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、周期的に光学異方性を有する周期構造体が得られた。重合過程における分子の拡散により配向が誘起されることがわかった。

3. 研究実施体制

(1)「合成転写」グループ

①研究者名

彌田 智一(東京工業大学資源化学研究所 教授)

②研究項目

- ・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
- ・高信頼性ナノ相分離構造テンプレート膜の大量生産
- ・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

(2)「ナノ構造解析」グループ

①研究者名

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

- ・ナノ規則構造形成における液晶メソゲンの役割
- ・単分子膜を利用したナノ構造制御
- ・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

(3)「ナノ構造認識」グループ

①研究者名

渡辺 茂(高知大学理学部 助教授)

②研究項目

- ・金属ナノ粒子配列・転写シートの大面積化
- ・精密ナノ転写技術の高精度化
- ・メタル化&ナノ構造転写を実現するマルチエッチングプロセスの開発

(4)「多光束ビーム加工」グループ

①研究者名

池田 富樹(東京工業大学資源化学研究所 教授)

②研究項目

- ・ ナノ相分離膜を利用したホログラム
- ・ 光照射によるナノ相分離構造制御
- ・ 多光束干渉による周期構造体形成

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Synthesis and Nanostructure of Phase-segregated Block Copolymer with Photo- and Electrochemically Active Perylene diimide Dyes toward Photovoltaics
Tomohisa Miyatani, Sadayuki Asaoka and Tomokazu Iyoda
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **31**(2), 241-244 (2006).
- Printing of Au nanoparticles by VUV-exposed patterned surfaces of a poly(dimethylsiloxane) film
Motohiro Tagaya, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda and Masaru Nakagawa
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **31**(2), 273-276 (2006).
- Syntheses and Nanostructure of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Various Mesogene Units
Sadayuki Asaoka, Takayuki Uekusa, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida and Tomokazu Iyoda
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **31**(2), 537-540 (2006).
- Liquid Crystal-Assisted Photo-triggered Mass Migration in Liquid Crystalline Diblock Copolymer
Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda and Takahiro Seki
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **31**(2), 269-272 (2006).
- Photocontrol of ζ -Potential of Poly(styrene) Microspheres Prepared by Soap-free Emulsion Copolymerization
Hiroaki Kishimoto, Masaru Watanabe, Tomokazu Iyoda, Katsutoshi Nagai, and Masaru Nakagawa
Chemistry Letters, **35**(6), 598-599 (2006).
- Macroscopic parallel nanocylinder array fabrication using a simple rubbing technique.
Haifeng, Yu, Jingze, Li, Tomiki Ikeda, Tomokazu Iyoda,
Adv. Mater. 18(17), 2213-2215 (2006)
- Isotropic transition behaviour of an amphiphilic di-block copolymer under pressure: Carbon

dioxide or mercury as pressure medium

S. A. E. Boyer, J-P. E. Grolier, L. Pison, C. Iwamoto, H. Yoshida, T. Iyoda,

J. Therm. Anal. Calorimetry 85(3), 699-706 (2006)

- Thermal expansion of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymer observed by simultaneous DSC-XRD
R. Watanabe, T. Iyoda, T. Yamada, H. Yoshida,
J. Therm. Anal. Calorimetry 85(3), 713-717 (2006)
- Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions
Haifeng Yu, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda,
J. Amer. Chem. Soc. 128(34), 11010-11011 (2006)
- Preparation of Amphiphilic Magnetic Nanoparticle Suspension via Site-Exchange Reaction."
D. Aoki, K. Kamata, T. Iyoda,
Trans. Mater. Res. Jpn. 2006, 31(2), 417-420.
- Synthesis, liquid-crystalline properties, and supramolecular nanostructures of dendronized poly(isocyanide)s and their precursors.
Y. Tian, K. Kamata, H. Yoshida, T. Iyoda,
Chemistry A Eur. J. 2006, 12(2), 584-591.
- Alignment of Self-Organized Nanocylinder Array Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymer Film.
K. Watanabe, R. Watanabe, D. Aoki, S. Shoda, M. Komura, K. Kamata, T. Iyoda,
Trans. Mater. Res. Jpn. 2006, 31(2), 237-240.
- Nanopattern Transcription on the Surface of Microphase-Separated Structure of Block Copolymer through Domain-Selective Staining with RuO₄ Vapor.
R. Watanabe, K. Kamata, H. Yoshida, T. Iyoda,
Trans. Mater. Res. Jpn. 2006, 31(2), 413-416.
- Langmuir-Blodgett Membrane of Amphiphilic Di-block Copolymer as The Quasi-Equilibrium State
Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida
Colloids & Surfaces A, Vol. 284-285, 305-308 (2006)
- Nano-scale structure change of amphiphilic di-block copolymer by blend
S. Y. Jung, H. Yoshida
J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 81, 3, 719-724 (2006)
- Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film
Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, **Tomokazu Iyoda**, and Takahiro Seki
Adv. Mater. **18**, 883-886 (2006)

- Site-Specific Recognition of Nanophase-Separated Surfaces of Amphiphilic Block Copolymers by Hydrophilic and Hydrophobic Gold Nanoparticles
Shigeru Watanabe, Ryutaro Fujiwara, Masanori Hada, Yuka Okazaki, and **Tomokazu Iyoda**
Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 1120-1123 (2007).
- Novel Wormlike Nanostructure Self-Assembled in a Well-Defined Liquid-Crystalline Diblock Copolymer with Azobenzene Moieties
H. Yu, A. Shishido, T. Iyoda and T. Ikeda
Macromol. Rapid Commun., 28, 927-931 (2007).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 10 件)