

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21107

研究課題名(和文)かご型POSSを頭部とする脂質分子の自己組織化機構に関する計算機研究

研究課題名(英文)Simulation study on the self-assembly of POSS-oligomer bilayer

研究代表者

吉元 健治 (Yoshimoto, Kenji)

京都大学・日本-エジプト連携教育研究ユニット・特定准教授

研究者番号：00645278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、POSS含有脂質の自己組織化メカニズムを解明するために、分子動力学(MD)シミュレーションを行った。主な成果としては、1)今まで行われていなかったPOSS含有脂質のMDシミュレーションを実施するために妥当な分子モデルを検討し、2)そのモデルを用いて理想的なPOSS含有脂質の層状周期構造を作成し、熱的特性を系統的に評価することで、3)自己組織化においてPOSS含有脂質の非対称な分子構造が重要な役割を果たすことを示唆した、点が挙げられる。

研究成果の概要(英文)：We performed molecular dynamics simulations to investigate the self-assembly mechanism of POSS-oligomer bilayer. At a first step, we selected a hybrid force field that could provide a reasonable estimate of the melting temperature ( $T_m$ ) of the POSS molecules in the bulk. Note that in some previous studies, the  $T_m$  of POSS crystal was largely overestimated due to a high heating/cooling rate. Here we used the so-called interfacial method and successfully obtained the  $T_m$  much closer to the experimental value. Then, using the hybrid force field, we generated ideal POSS-oligomer bilayers that consisted of alternating POSS and oligomer layers, and characterized their thermal properties. It was found that the  $T_m$  of the POSS-oligomer bilayers monotonically decreased with the increase of the oligomer's chain length, and that an asymmetric structure of the POSS-oligomer molecule played an important role on the thermal stability and self-assembly of the POSS-oligomer bilayers.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：POSS ナノ加工成形プロセス 有機無機ハイブリッド材料 自己組織化 シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年、半導体デバイスの小型化・高性能化に従い、電子回路パターンの更なる縮小化が求められている。しかし、既存の「短波長の光を用いたリソグラフィ技術」だけでは、その解像度限界やコスト面から、更なる微細化を実現することは困難と考えられている。そこで、新たな微細加工技術として、ジブロック共重合体の自己組織化を利用したパターンニングが注目されている。ジブロック共重合体とは、化学特性の異なる2種類のポリマーが末端で化学結合した複合体(図1a)で、基板上で塗布・熱処理するだけでマイクロ相分離を起こし、約10~50nmの周期をもつ規則的な構造(例:層状)を形成する(図1b)。基板に予め表面加工を施せば、周期構造の配向を大規模な領域で制御できるため、半導体製造プロセスへの応用も検討されている[1]。

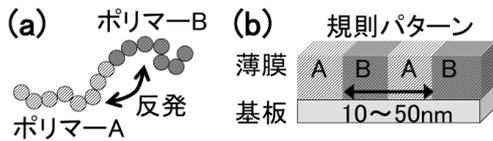


図1 (a)ジブロック共重合体と

(b)基板上での自己組織化。

一方、周期が10nm以下の規則パターンを形成するには、ジブロック共重合体の分子量をさらに小さくする必要がある。しかし、ブロック間の斥力が減少してしまい、相分離が起こり難くなってしまふ。仮に規則パターンのサイズを縮小できても、形状ラフネスの増加や機械的強度の低下などが生じる可能性がある[2]。

こうした問題点を克服する新たな自己組織化材料として、2014年に、東京工業大学の早川晃鏡准教授の研究グループが、かご型シルセスキオキサン(POSS)とアルキル鎖(炭素十数個)から構成される無機-有機複合体の合成に成功した[3]。図2aに示すように、POSSはSiとO原子からなる剛直なカゴ型分子で、約1nmサイズの多面体構造を有する。その多面体の角にアルキル鎖を結合させたPOSS含有脂質分子(図2b)では、POSS側が親水性、アルキル鎖側が疎水性であるため、溶液を熱処理すると、マイクロ層分離に類似した現象が生じる。早川らはPOSS含有脂質がバルク系で容易に自己組織化し、約5nmの周期(POSSドメイン:約2~3nm)で層状構造を形成することを実験で初めて検証した。

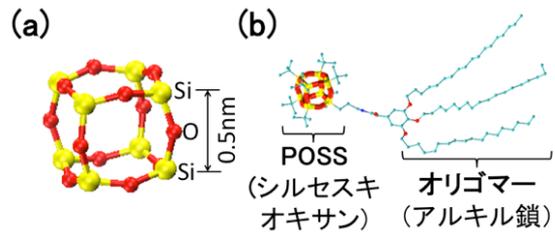


図2 (a)かご型シルセスキオキサン(POSS)のSi骨格と(b)POSS含有脂質の構造(水素を除く)。

しかし、従来のブロック共重合体と異なり、POSS含有脂質が自己組織化する場合、POSSとアルキル鎖との反発力以外にも、POSSの剛性や形状、結晶化等がマイクロ相分離に影響を及ぼす。この複雑な自己組織化メカニズムを包括的に理解するためには、分子シミュレーションが有効と考えられる。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、POSS含有脂質の自己組織化メカニズムを解明するために、分子動力学(MD)シミュレーションを行った。ただし、分子をランダムに配向させた状態から層状に変化させるには、膨大な時間を要してしまうため、文献[3]の実験データを元に、POSS含有脂質の理想的な層状周期構造を予め作成し、MDシミュレーションによりその熱的安定性について調べた。なお、MDシミュレーションで融点 $T_m$ を推算する場合、通常は一定速度で温度を上げていく単純加熱法が用いられるが、ここでは界面法[4]と呼ばれる新たな手法を用いて過加熱の影響が出ないように工夫した。

## 3. 研究の方法

### 3.1 分子モデル

本研究で対象としたPOSS含有脂質分子Methyl POSS (MePOSS)- $C_{18}H_{38}$  (C18)の構造は、早川らが合成した分子[3]をモチーフにした。過去に行われたポリマーとPOSSのナノコンピジットの分子シミュレーションでは、その構造や物性が実験データと類似するモデルや力場がいくつか提案されていた[5,6]。ここでは、アルキル部分にはTraPPE、POSS部分にModified UFFを用いたStrioloらのUnited Atomモデル[5]を採用した。MDシミュレーションは、三次元のバルク系で、定温定圧下(NPT)で行い、時間発展にはVelocity Verletアルゴリズム(時間刻み1fs)を用いた。

### 3.2 融点の推算方法

まず理想的な結晶構造を予め作成し、圧力 1bar の条件下で、MD シミュレーションを行った。単純加熱法では、温度  $T$  を 300 K から 50 ps 毎に 10 K ずつ昇温させ、密度推移の一次相転移点から  $T_m$  を求めた。界面法では、1) 初期結晶の半分の領域 (= 固体領域) のみで、分子間相互作用パラメータの大きさ  $\epsilon$  を意図的に数倍大きく設定し、2) 系全体の温度を  $T_1$  ( $>T_m$ ) まで上昇させ、もう半分の領域 (= 液体領域) のみで結晶構造を完全融解させた後、3)  $T_1$  を  $T_m$  付近の値に変更し、固体領域側の  $\epsilon$  を元の値に戻した状態で系を緩和させた。図 3 に示すように、 $T > T_m$  ならば時間発展とともに液体領域が固体領域へ侵食し、逆に  $T < T_m$  ならば結晶領域が増える。固液界面がほぼ移動しない温度を  $T_m$  とした。

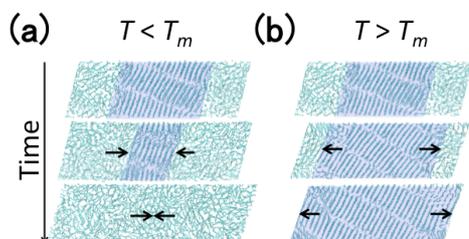


図 3 界面法による固液界面の推移: C18 バルク系の温度が融点よりも (a) 高い場合と (b) 低い場合。

## 4. 研究成果

### 4.1 C18 と MePOSS のバルク系での融点

まず、C18 と MePOSS のバルク系での融点を計算した。C18 の場合、単純加熱法では、温度上昇とともに系の密度が減少し、440K 付近で急激に下向した (図 4a)。界面法では、固液界面の挙動を  $P_2$  秩序変数 (= C18 の局所分子配向度) で数値化し、その時間変化を調べたところ (図 4b)、 $P_2$  の値は約 354 K でほぼ一定となり、単純加熱法の融点 (440 K) と比べ、実験データ (303 K) [7] により近い値が得られた。MePOSS の場合も同様に、単純加熱法で得られた融点 (710 K) よりも界面法の結果 (554 K) の方が実験値 (523 K) [8] により近くなった。

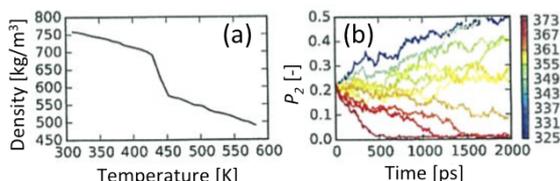


図 4 C18 バルク系の融点: (a) 単純加熱法, (b) 界面法。

### 4.2 MePOSS-C18 の層状周期構造の融点

次に、MePOSS-C18 の層状周期構造に対して  $T_m$  を推算した。単純加熱法では約 600K で密度が不連続的に変化した (図 5a)。一方、実験で見られるような MePOSS と C18 が別々に

融解する現象は今回のモデルと力場では再現されなかった。界面法では、MePOSS の局所分子配向度を  $P_4$  秩序変数で表し、固液界面の挙動を調べた (図 5b)。高い温度では系は融解し  $P_4$  は減少したが、系の温度を低くしても、結晶化が促進し  $P_4$  が上昇に転じることはなかった。そこで、融解速度  $dP_4/dt$  を系の温度  $T$  に対してプロットし、直線近似により  $dP_4/dt = 0$  になる温度 (=  $T_m$ ) を求めてみたところ約 486°C となり (図 5c)、より実験に近い値が得られた。なお、MePOSS-C18 が結晶化し難い主な要因としては、分子構造が非対称が考えられる。

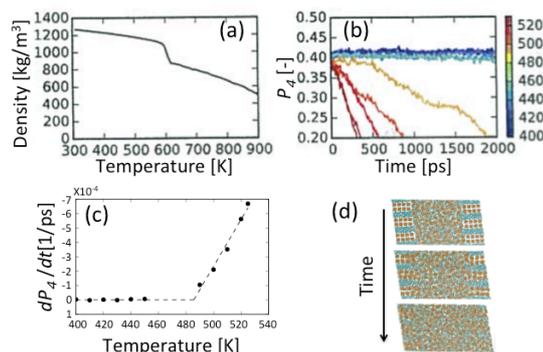


図 5 MePOSS-C18 の層状周期構造の融点評価:

(a) 単純加熱法, (b) 界面法, (c) 融解速度  $dP_4/dt$  と  $T$  の関係, (d)  $T > T_m$  での界面挙動。

同様な計算方法を用いて、アルキル鎖の長さ (C6, C12, C18, C24) の異なる POSS 含有脂質の層状構造の融点についても推算してみた。単純加熱法でも界面法でも、アルキル鎖が長くなるに従い、系の融点が減少する傾向が得られた (図 6)。これは融点の低いアルキル鎖の影響が大きくなったためと考えられる [9]。

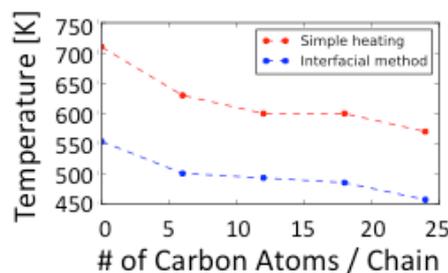


図 6 POSS 含有脂質のアルキル鎖の炭素数と層状構造の融点の関係 (赤: 単純加熱法, 青: 界面法)。

本研究の主な成果としては、1) 今まで行われていなかった POSS 含有脂質の MD シミュレーションを実施するために妥当な力場やモデルを検討し、2) 理想的な POSS 含有脂質の層状周期構造について熱的特性を評価し、3) POSS 含有脂質の分子構造 (特に非対称性) が熱的特性及び自己組織化において重要な役割を果たすことを示唆した、点が挙げられる。一方、今回行った MD シミュレーションの時間スケールでは、分子配向が無秩序な初

期状態から徐々に周期構造へと自己組織化していく様子は確認されなかった。また、単に POSS 部分（もしくはアルキル部分）が集合するだけでは層状構造は形成されず、分子配向まで一致しなければ自己組織化が促進され難いことも問題になった。解決策の一つとしては、POSS 含有脂質分子モデルの粗視化が考えられる。過去の研究では、POSS 部分を 8 個のビーズからなる剛直な正方体、脂質部分を数個のビーズからなるバネモデルで表した簡略化モデルを用いて、POSS 含有脂質の自己組織化構造が予測されている[10]。今後は、POSS 含有脂質分子をどのレベルまで粗視化すれば数時間～数十時間内で実験データに近い周期構造が形成されるかを検討し、POSS 含有脂質の詳細な自己組織化メカニズムを引き続き解明していく予定である。

#### 参考文献

- [1] R. Gronheid and P. F. Nealey, “Directed Self-assembly of Block Co-polymers for Nano-manufacturing,” Elsevier, Oxford, 2015.
- [2] K. Yoshimoto, et al., “Revisit pattern collapse for 14nm node and beyond,” *Proc. of SPIE*, **7972**, 79720K (2011).
- [3] L. Wang, et al., “Alkylated Cage Silsesquioxane Forming a Long-Range Straight Ordered Hierarchical Lamellar Nanostructure,” *Langmuir*, **30**, 9797-9803 (2014).
- [4] N. Waheed, et al., “Molecular simulation of crystal growth in n-eicosane,” *J. Chem. Phys.*, **116**, 2301 (2002).
- [5] A. Strilo, et al., “Aggregation of POSS Monomers in Liquid Hexane: A Molecular-Simulation Study,” *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12248-12256 (2007).
- [6] P. Yi, and G. C. Rutledge, “Molecular simulation of crystal nucleation in n-octane melts,” *J. Chem. Phys.*, **131**, 134902 (2009).
- [7] K. Larsson, *Ark. Kemi*, **16**, 203-208 (1961).
- [8] L. Mandelkern, et al. “Melting temperature of the n-alkanes and the linear polyethylenes,” *Macromolecules*, **23**, 3696-3700 (1990).
- [9] K. Yoshimoto, H. Hori, M. Ohshima, G. C. Rutledge, “Simulation Study on Thermal Property of POSS-Oligomer Bilayer,” in preparation (2017).
- [10] X. Zhang et al., “Self-assembled morphologies of monotethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocubes from computer simulation,” *J. Chem. Phys.*, **123**, 184718 (2005).

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① Y. Hori, K. Yoshimoto, M. Ohshima, G. C. Rutledge, “Simulation Study on POSS-Oligomer Bilayer: Microscopic Thermal and Mechanical Properties,” 2015 Materials Research Society Fall Meeting, December 2<sup>nd</sup> 2016, Boston (USA).
- ② (招待講演) 吉元健治、シミュレーションを用いた誘導自己組織化 (DSA) 技術の最適化、日本応用物理学会 極限ナノ造形・構造物性研究会、2016年4月11日、早稲田大学 (東京都).
- ③ (Invited Talk) K. Yoshimoto et al., “Directed Self-Assembly for Non-Periodic Patterns,” The 33<sup>rd</sup> International Conference of Photopolymer Science and Technology, July 22<sup>nd</sup> 2016, Makuhari Messe, Chiba (Japan).

[その他]

ホームページ

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/6koza/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉元 健治 (YOSHIMOTO, Kenji)

京都大学・学際融合教育研究推進センター・  
特定准教授 研究者番号：00645278

(2) 研究協力者

・大嶋 正裕 (OHSHIMA Masahiro)

京都大学・大学院工学研究科化学工学専攻・  
教授 研究者番号：60185254

・堀 義宗 (HORI Yoshihiro)

京都大学・大学院工学研究科化学工学専攻・  
大学院生 (修士課程)

・早川 晃鏡 (TERUAKI Hayakawa)

東京工業大学・理工学研究科・有機高分子物  
質専攻 准教授 研究者番号：60357803

・Gregory C. Rutledge

Department of Chemical Engineering,  
Massachusetts Institute of Technology  
Professor