

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03113

研究課題名(和文) 高分子薄膜における垂直配向界面の創成と分子配置基盤技術

研究課題名(英文) Creation of Perpendicularly Oriented Interface and Molecular Placement Foundation Technology in Polymer Thin Films

研究代表者

早川 晃鏡 (Hayakawa, Teruaki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：60357803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,200,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ブロック共重合体の垂直配向界面を利用した高度な分子配置技術とサブナノ界面薄膜材料に展開するための研究基盤を確立することを目的に、高分子反応による任意の官能基が導入できる新しいブロック共重合体の分子構造設計の確立に成功し、特に表面偏析性に優れた官能基を導入することで薄膜におけるナノドメインの細線化、垂直配向制御、および長距離構造秩序制御を達成した。薄膜表面および薄膜断面における詳細な構造解析により、実験的観点からマイクロ相分離構造の垂直配向の過程を明らかにした。これらの基礎研究の成果に基づき、次世代リソグラフィ材料やサブナノ界面薄膜材料の開発に向けた要素技術の確立に道筋を立てることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、究極的な低エネルギー駆動で形成される高分子ブロック共重合体のナノ構造において、特に長年にわたり未解決で実現に困難を極めていたマイクロ相分離構造の薄膜垂直配向制御ならびに長距離秩序構造形成機構の解明に重要な知見と方向性を示すことに成功し、学術的に大いに意義のある成果を示すことができた。これらの基礎研究における成果は、近年注目される半導体リソグラフィ用レジストに向けたブロック共重合体の応用にも直結しており、産業界においても重要な知見として注目されることになった。次世代リソグラフィ技術の重要な候補技術として実用化に向けた応用研究が進んでおり、社会的にも意義のある成果となった。

研究成果の概要(英文)：For developing advanced molecular placement technology and establishing a research foundation of sub-nano interface thin film materials utilizing the perpendicularly oriented interface of block copolymers, new block copolymers in which a variety of functional groups can be introduced were successfully developed.

In particular, by introducing functional groups with excellent surface segregation properties, thinning of nanodomains, perpendicular orientation control, and long-range structural ordering in thin films were established. Detailed structural analysis of the surface and cross-section of the thin films revealed the process of the perpendicular orientation of the microphase-separated nanostructures from an experimental point of view. Based on the results of these fundamental studies, a path to the establishment of elemental technologies for the development of next-generation lithography materials and sub-nano interface thin film materials were successfully achieved.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子薄膜 ブロック共重合体 垂直配向制御 界面 表面自由エネルギー ナノドメイン ミクロ相分離構造 誘導自己組織化(DSA)

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子薄膜における構造および物性は学術的な興味に留まらず、機能発現と関連し工業的にも極めて重要である。高分子ブロック共重合体 (BCP) は、1997 年に半導体リソグラフィ用レジストに向けた応用の可能性が発表されて以来、薄膜構造制御に関する研究が一挙に盛んになった。さらに 2000 年代に入り、長年にわたり困難を極めていたマイクロ相分離構造の長距離秩序配列を実現する手段として誘導自己組織化 (Directed Self-Assembly, DSA) 技術が開発され、世界中から注目を浴びた。これらの基礎研究は、半導体を中心とする産業界においても大きく注目を浴びることとなり、今や現行のフォトリソグラフィ技術を凌駕する次世代リソグラフィの有力技術の一つとして、実用化に向けた熾烈な研究開発競争に進展するまでに至っている。申請者らは、2008 年を皮切りに、半導体リソグラフィ用レジスト材料の開発として、周期長 10 nm 以下の超微細ナノ構造を創出する新規 BCP の合成と薄膜形成技術の確立に向けた基礎研究に取り組んできた。しかしながら、その一方で、未解決な課題として超微細ナノ構造の垂直配向制御の達成が重要であることが浮き彫りとなり、本研究を提案するに至った。大面積での成膜性に優れた高分子薄膜において、シングルナノサイズの BCP 垂直配向構造は半導体デバイスへの応用のみならず、周期的な異種表面との相互作用を利用するナノテンプレートや特異な物理的性質を応用する新規フレキシブルデバイス開発においても、その発展が期待される。

2. 研究の目的

BCP のマイクロ相分離構造において、垂直配向を支配する物理的要因と BCP の一次構造およびマイクロ相分離構造形態との相関、さらには基板界面と配向性との相関など、多様な相互関係に関する基礎研究には、まだいくつか未解明のことが残されている。本研究では、高分子超微細ナノ構造薄膜における垂直配向制御に関して、未だ解明されていない基礎研究を完成することを目的とし、垂直配向界面を利用した新しい分子配置技術やサブナノスケールの界面薄膜材料に展開するための基盤研究を行うことを目標とした。

3. 研究の方法

超微細ナノ構造の形成と垂直配向が両立される BCP 分子構造の基本設計指針を確立するために、高分子反応による多様な官能基の導入を可能とする基盤 BCP の開発を行った。BCP の合成は精密重合であるリビングアニオン重合、あるいは制御型ラジカル重合を用いた。垂直配向に対する表面改質基板と BCP との相関解明は、基板上の表面分子官能基の種類と表面自由エネルギーの関係性を整理した。BCP の Flory-Huggins 理論における相互作用パラメータ χ は、小角 X 線散乱プロファイルに理論式を回帰することによる random-phase approximation (RPA) 法により求め、ナノ構造の形態と最小サイズ、および垂直配向性との相関解明に役立てた。熱処理過程における時分割の薄膜構造解析は、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) および高速原子間力顕微鏡 (高速 AFM) からナノ構造の垂直配向過程と垂直配向を決定づける重要な因子を総合的に整理し明らかにした。BCP のマイクロ相分離構造界面を誘導自己組織化 (Directed Self-Assembly; DSA) 技術を利用することにより精密に配列させ、ブロックポリマー鎖の化学結合点の配置制御を試み、新規なサブナノ界面薄膜材料の創出に結びつく研究基盤を構築した。

4. 研究成果

超微細ナノ構造の形成と垂直配向が両立される BCP の開発研究の一環として、高分子反応による多様な官能基の導入を可能とする基盤 BCP の開発を行った。本研究では、近い将来の工業的生産も見据え、熱アニーリングのみでドメインの垂直配向が達成される BCP の開発に焦点を絞って取り組んだ。新たに設計開発した A-B 型の BCP は、A セグメントが炭化水素のみからなる疎水的なポリスチレン (PS) であり、B セグメントは疎水-親水の反発力を期待したポリメタクリル酸エステル骨格に親水性のヒドロキシ基が創出される分子構造を取り入れた。さらに、そのヒドロキシル基の近傍に疎水性の高いトリフルオロエチル基を導入することとした。トリフルオロエチル基を導入することで、A セグメントとの反発力を強めながら、B セグメントの空気界面への親和性を親水性のヒドロキシ基との間で調和させることができるのではないかと考えた。

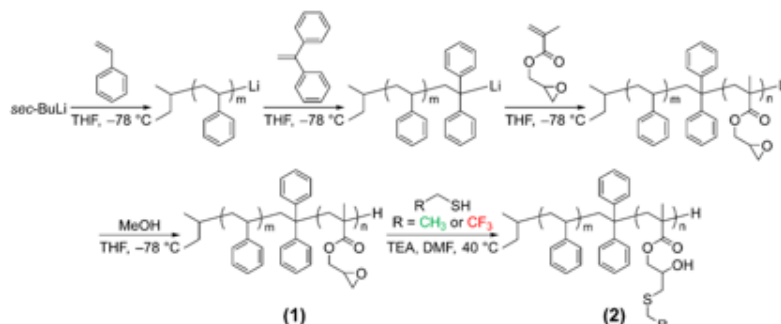


図 1. リビングアニオン重合および高分子反応による PS-*b*-PHFMA の合成スキーム

本研究で設計した BCP, すなわち polystyrene-*block*-poly[2-hydroxy-3-(2,2,2-trifluoroethylsulfanyl)propyl methacrylate] (PS-*b*-PHFMA)は, PS と側鎖にエポキシ環を有する poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) からなる BCP (PS-*b*-PGMA) をリビングアニオン重合により合成した後, 2,2,2-トリフルオロエタンチオールとの高分子反応を行い, 目的とする PS-*b*-PHFMA を得ることに成功した. 得られた PS-*b*-PHFMA の一次構造解析はサイズ排除クロマトグラフィと核磁気共鳴装置及びフーリエ変換赤外分光光度計を用いて行った. バルク及び薄膜でのマイクロ相分離構造の解析, また温度依存小角 X 線散乱 (SAXS) による実効 χ パラメータ (χ_{eff}) の推定も行った.

PS-*b*-PHFMA のバルク状態におけるマイクロ相分離構造の解析を SAXS 測定と透過型電子顕微鏡観察により行った. 低分子量体の PS-*b*-PHFMA (数平均分子量: 6.0 kg mol^{-1}) は, 半導体リソグラフィに用いた場合の線幅 5 nm 以下に相当する周期長 9.6 nm のラメラ構造が形成されることが明らかとなった. また, 定量的に BCP セグメント間の反発力の大きさを評価するために, RPA 法に基づいて温度依存 SAXS 測定による得られたブロック共重合体の χ_{eff} の推定を行った. 前駆体ブロック共重合体である PS-*b*-PGMA の 25°C における $\chi_{\text{eff S/GMA}}$ は, 0.151 を示した. 一方で, フッ素化された PS-*b*-PHFMA の同温度におけるその値 ($\chi_{\text{eff S/HFMA}}$) は 0.191 を示し, セグメント間に働く反発力がトリフルオロエチル基の導入に伴い増大していることが明らかとなった.

薄膜マイクロ相分離構造の解析を行うために, 膜厚数十ナノメートルの BCP 薄膜を作製し AFM と SEM を用いて観察を行った. シリコン基板表面の改質, すなわち BCP の下地膜は, PS, ポリメタクリル酸メチル (PMMA), および PGMA で構成されたランダム共重合体 (PS-*r*-PMMA-*r*-PGMA) を用いて行い, その上に PS-*b*-PHFMA のスピコート薄膜を作製した. PS と PMMA の組成比を変化させることで, PS-*b*-PHFMA と基板界面の親和性が中性化されることに期待し, 7 種類の PS のモル分率を約 10 % から 70 % まで 10 % ごとに変化させたランダム共重合体を合成し用いた. PS-*b*-PHFMA の 1.2 wt. % のトルエン溶液からスピコート薄膜を作製し, 120°C , 10 分間の熱処理を行った後, AFM にて表面観察を行った.

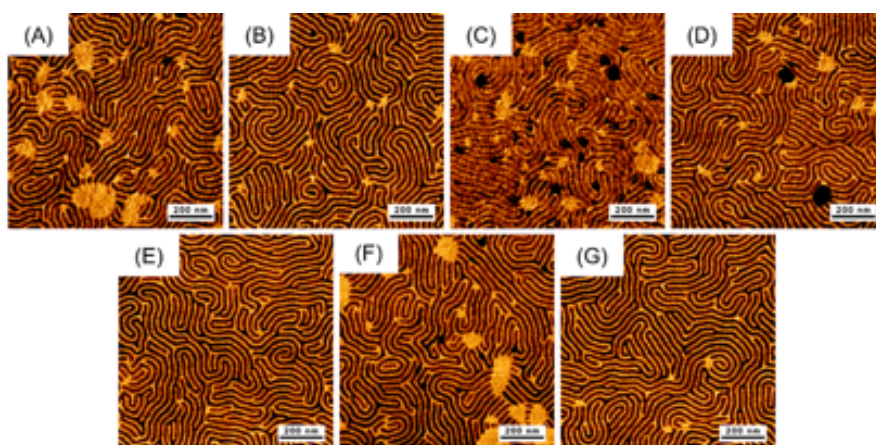


図 2. 組成比の異なる 7 種類の PS-*r*-PMMA-*r*-PGMA を下地膜に用いた際の AFM による PS-*b*-PHFMA の薄膜表面構造観察: PS mol%=(A) 13, (B) 21, (C) 31, (D) 45, (E) 51, (F) 58, (G) 73.

その結果, 図 2 に示すように, すべての薄膜表面において指紋状の構造が観察された. AFM 像からは, ラメラ構造のドメインが基板に対して垂直に配向している際に観察される典型的なパターンが見受けられた. しかしながら, 完全な指紋状のパターンのみが観察されたのは下地膜に PS を 51 % 用いた場合であった. 他の場合はごく一部にドメインが水平に配向していると考えられる, 垂直配向と水平配向の共存構造が観察された. このような結果は, 典型的な垂直配向型 BCP として知られる PS-*b*-PMMA の薄膜と類似しており, PS-*b*-PHFMA の場合は, 下地膜のランダム共重合体の組成比において, PS を 51 % 用いた際に BCP 両セグメントと基板との親和性が調和し, ラメラ構造の垂直配向が誘起されたと考察した. 薄膜の内部構造についても情報を得るために, 酸素反応性イオンエッチング (O_2 reactive ion etching, O_2 -RIE) を施し, PHFMA ドメインを選択的に除去した. 液体窒素を用いた凍結開裂法で作製した薄膜断面の観察を SEM にて行った.

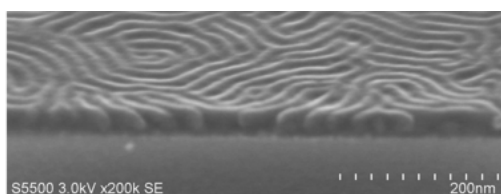


図 3. PS-*b*-PHFMA の薄膜構造 SEM 写真

図 3 に示されるように, 薄膜の表面には指紋状の構造が見受けられ, 一方で, 断面において

は基板側から薄膜表面まで伸びた PS と思われるドメインとスペースの繰り返し構造が観察された。以上の結果より、PS-*b*-PHFMA 薄膜では基板面に対して垂直に配向したラメラ構造が表面から基板界面まで貫通し形成されることが明らかとなった。

PS-*b*-PHFMA 以外の BCP についても、薄膜における垂直配向挙動を明らかにするために断面の SEM 観察から構造解析を行った。サンプルには、かご形シルセスキオキサンとトリフルオロメチル基を有するポリメタクリル酸エステルで構成された既報の BCP (PMAPOSS-*b*-PTFEMA) を用いた。PMAPOSS-*b*-PTFEMA は、構成ポリマーとなる PTFEMA の表面自由エネルギーが 25.1 mJ m^{-2} 、PMAPOSS が 28.7 mJ m^{-2} を示すことがわかっており、マイクロ相分離構造の垂直配向が期待される BCP であった。PMAPOSS-*b*-PTFEMA のバルクにおけるマイクロ相分離構造の知見を基に、薄膜におけるラメラ構造の垂直配向制御に取り組んだ。サンプルに用いた PMAPOSS-*b*-PTFEMA は、分子量 (M_n) 21.0 kg mol^{-1} 、分子量分布 1.10、PMAPOSS の体積分率 0.24 であった。熱未処理前のスピんキャスト薄膜においては、明確なマイクロ相分離構造の形成は見受けられなかったが、大気下 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ にて 1~3 分間の熱処理を行ったところ、薄膜表面に明確な指紋状のパターン（恒等周期長 20 nm 以下）が形成されることがわかった。斜入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 構造解析、および SEM による薄膜断面の観察から、熱処理後の薄膜ではラメラ構造が垂直に配向した構造が形成されることが明らかになった。

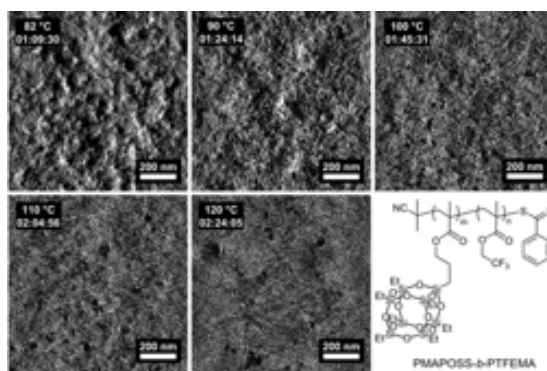


図 4. PMAPOSS-*b*-PTFEMA の分子構造と高速 AFM による表面構造観察

図 4 に示すように、加熱過程における膜表面のマイクロ相分離構造とその構造変化について、高速原子間力顕微鏡（高速 AFM）を用いた *in-situ* 観察と解析を行った。75-85 $^\circ\text{C}$ の温度領域における AFM 像では as-cast 膜で不明確ながら形成されたマイクロ相分離構造が一旦不鮮明となり、90 $^\circ\text{C}$ 以降の高温領域においてより鮮明な構造が観察された。断面 SEM と GI-SAXS の解析結果と照らし合わせたところ、薄膜表面と内部におけるマイクロ相分離構造形成に良い一致を示す興味深い知見が得られた。

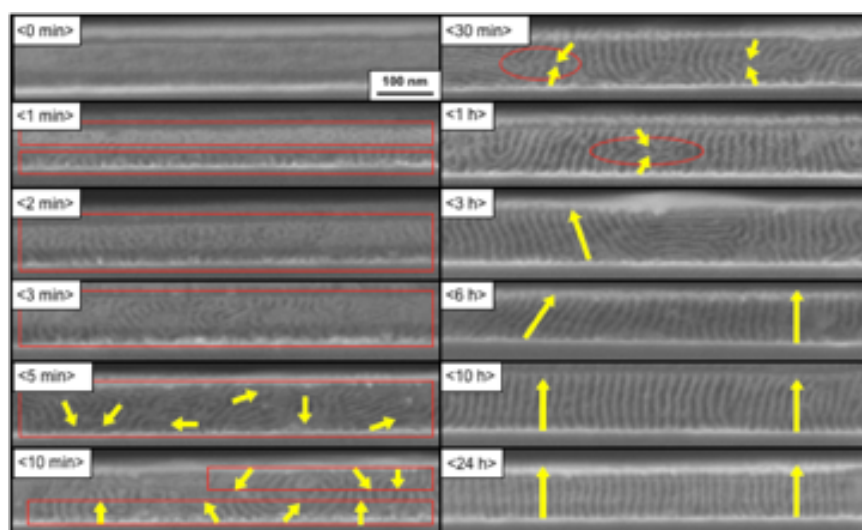


図 5. PMAPOSS-*b*-PTFEMA の SEM による薄膜断面構造観察

SEM による断面観察をより詳細に行うために、熱処理温度を $110 \text{ }^\circ\text{C}$ に下げ、数分から数時間毎に取り出したサンプルの断面観察を行った。その結果、as-spin cast 膜では、明確なマイクロ相分離構造の形成は見受けられず、AFM による表面構造解析の結果と良い一致を示した。その後、10 分後には薄膜の表面および基板界面からマイクロ相分離に由来すると思われるドメインの形成が見受けられ始めた。熱処理 30 分後には、より明確なドメインの形成が見られ、それらの一部である表面側から形成されたドメインと基板界面側から形成されたドメインが繋がったと思われるナノ構造が見られた。6 時間後には、ほとんどのドメインが薄膜表面から底面に至るま

で繋がっている様子が明確に観察された。24 時間後には、それらが基板面に垂直に配向されることが明らかになった。これらは、マイクロ相分離の構造形成過程において、表面および基板界面における BCP の中性化と熱力学的に最小のエネルギー状態となる構造安定性の高い配向構造形成が進行した結果によるものであると考察された。PMAPOSS-*b*-PTFEMA は、DSA 技術により長距離にわたるドメインの直線配列も達成することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wylie Kevin, Dong Lei, Chandra Alvin, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 53
2. 論文標題 Modifying the Interaction Parameters of a Linear ABC Triblock Terpolymer by Functionalizing the Short, Reactive Middle Block To Induce Morphological Change	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1293 ~ 1301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b02567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takano Kaori, Nyu Takashi, Maekawa Tatsuhiro, Seki Takashi, Nakatani Ryuichi, Komamura Takahiro, Hayakawa Teruaki, Hayashi Tomohiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Real-time and in situ observation of structural evolution of giant block copolymer thin film under solvent vapor annealing by atomic force microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 70 ~ 75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra09043f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wylie Kevin, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 32
2. 論文標題 Altering the Self-Assembly of Poly(styrene-block-methyl methacrylate) by Introduction of Strongly Dissimilar Molecules at the Block Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 395 ~ 400
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.32.395	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsai Sung Yu, Kuretani Satoshi, Manabe Kei, Terao Toshiki, Komamura Takahiro, Agata Yoshihiro, Ohta Noboru, Fujii Syuji, Nakamura Yoshinobu, Wang Chien Lung, Hayakawa Teruaki, Hirai Tomoyasu	4. 巻 57
2. 論文標題 Preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxane containing block copolymer with well controlled stereoregularity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2181 ~ 2189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29498	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Cintora Alicia, Takano Hiroki, Khurana Mohit, Chandra Alvin, Hayakawa Teruaki, Ober Christopher K.	4. 巻 10
2. 論文標題 Block copolymers containing stable radical and fluorinated blocks with long-range ordered morphologies prepared by anionic polymerization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5094 ~ 5102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py00416e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakatani Ryuichi, Chandra Alvin, Uchiyama Takumi, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Dynamic Ordering in High- Block Copolymer Lamellae Based on Cross-Sectional Orientational Alignment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 1122 ~ 1127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.9b00353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chandra Alvin, Nakatani Ryuichi, Uchiyama Takumi, Seino Yuriko, Sato Hironobu, Kasahara Yusuke, Azuma Tsukasa, Hayakawa Teruaki	4. 巻 6
2. 論文標題 Direct In Situ Observation of the Early Stage Disorder Order Evolution of Perpendicular Lamellae in Thermally Annealed High Block Copolymer Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1801401 ~ 1801401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.201801401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayakawa Teruaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of Ultra-microfabricating Polymeric Materials and Its Self-assembly Technology	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Technology: Energy Innovation	6. 最初と最後の頁 71 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/9783527823987.vol13_c4	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komamura Takahiro, Okuhara Kenta, Horiuchi Shin, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Fabrication of Well-Ordered Mesoporous Polyimide Films by a Soft-Template Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 1209 ~ 1219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscapm.9b00211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Azuma Koei, Komamura Takahiro, Chandra Alvin, Kato Fuminobu, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Induction of periodic nanostructures in polythiophene films through block copolymer templating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1105 ~ 1112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshimura Yasunari, Chandra Alvin, Nabae Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 15
2. 論文標題 Chemically tailored high- block copolymers for perpendicular lamellae via thermal annealing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 3497 ~ 3506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sm00128j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Azuma Koei, Sun Jian, Choo Youngwoo, Rokhlenko Yekaterina, Dwyer Jonathan H., Schweitzer Beau, Hayakawa Teruaki, Osuji Chinedum O., Gopalan Padma	4. 巻 51
2. 論文標題 Self-Assembly of an Ultrahigh- Block Copolymer with Versatile Etch Selectivity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6460 ~ 6467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b01409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Gao Ling, Chandra Alvin, Nabaie Yuta, Hayakawa Teruaki	4. 巻 50
2. 論文標題 Inducing defects in ordered mesoporous carbons via the block copolymer-templated high-temperature carbonization of nitrogen-containing polymeric precursors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 389 ~ 396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0023-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Fuminobu, Chandra Alvin, Tokita Masatoshi, Asano Hironori, Shimomoto Hiroaki, Ihara Eiji, Hayakawa Teruaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Self-Assembly of Hierarchical Structures Using Cyclotriphosphazene-Containing Poly(substituted methylene) Block Copolymers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 37 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.7b00789	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakatani Ryuichi, Takano Hiroki, Chandra Alvin, Yoshimura Yasunari, Wang Lei, Suzuki Yoshinori, Tanaka Yuki, Maeda Rina, Kihara Naoko, Minegishi Shinya, Miyagi Ken, Kasahara Yuusuke, Sato Hironobu, Seino Yuriko, Azuma Tsukasa, Yokoyama Hideaki, Ober Christopher K., Hayakawa Teruaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Perpendicular Orientation Control without Interfacial Treatment of RAFT-Synthesized High-Block Copolymer Thin Films with Sub-10 nm Features Prepared via Thermal Annealing	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31266 ~ 31278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssami.6b16129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計38件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 21件)

1. 発表者名 Takahiro Komamura, Glenn Spiering, Viswanath Meenakshisundaram, Robert B. Moore, Christopher B. Williams, Timothy E. Long, Yuta Nabaie, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Fabrication of Mesoporous Polyimide Films Through Block Copolymer Templates Under Mild Temperature and Application to Additive Manufacturing
3. 学会等名 259th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Komamura, Kenta Okuhara, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Fabrication of Well-ordered Mesoporous Polyimide Films and 3D objects using Block Copolymer Self-Assembly Template and Additive Manufacturing
3. 学会等名 2019 MII Technical Conference and Review (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桑村悠一郎、難波江裕太、早川晃鏡
2. 発表標題 超微細共連続構造形成を指向したオニウム塩型末端基を有するブロック共重合体の合成とフッ素系液晶分子の末端基導入
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kevin Wylie, Lei Dong, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Enhanced Self-Assembly of Poly(Styrene-block-Methyl Methacrylate) by Introducing a Short Functional Middle Block
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kevin Wylie, Lei Dong, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Tailored microphase separation of poly(styrene)-b-poly(methyl methacrylate) by introducing a functional middle block
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Symposium on Polymer Science 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kevin Wylie, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Chemical Modification of Poly(Styrene-block-Methyl Methacrylate) for Increased Self Assembly Performance in Thin Films
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Komamura, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Fabrication of Well-ordered Mesoporous Polyimide Films using Block Copolymer Self-Assembly Template
3. 学会等名 2019 Southeast Polymer Forum (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Agata, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Anionic polymerization of PS-b-P2VP modified with fluoroalkylated chains at the junction point
3. 学会等名 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Alvin Chandra, Ryuichi Nakatani, Yasunari Yoshimura, Takumi Uchiyama, Lei Dong, Kevin Wylie, Yoshihiro Agata, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Development of Designed Block Copolymers for Perpendicularly Oriented Nanostructures in Thin Films by Thermal Annealing
3. 学会等名 5th International Symposium on DSA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Teruaki Hayakawa, Yasunari Yoshimura, Ryuichi Nakatani, Alvin Chandra, Kevin Wylie, Seina Yamazaki, Yuta Nabae
2. 発表標題 Chemically-tailored Block Copolymers For Domain Orientation and Morphology Control in Thin Films
3. 学会等名 The 6th Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress (FAPS 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Designed Block Copolymers For Directed Self-Assembly and Nanofabrication
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Designed Block Copolymers For Nanostructured Thin Films
3. 学会等名 PITTCON 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川晃鏡
2. 発表標題 分子構造設計に基づくブロック共重合体薄膜の構造制御と微細加工
3. 学会等名 第163回 ラドテック研究会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川晃鏡
2. 発表標題 次世代リソグラフィのための材料開発 sub-10 nm幅を目指す 高分子ブロック共重合体材料の開発
3. 学会等名 大阪ニュークリアサイエンス協会 第73回UV/EB研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sho Kurimoto, Yuta Nabee, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Surface Fabrication of Block Copolymer Films based on Poly(fluorinated ethyl methacrylate)s
3. 学会等名 Korea-Japan Joint Symposium on Polymer Science 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Uchiyama, Alvin Chandra, Ryuichi Nakatani, Yuta Nabee, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Substituent Effect of Polymethacrylate Block Copolymers For Perpendicular Orientation of Domains
3. 学会等名 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川晃鏡
2. 発表標題 ブロック共重合体リソグラフィ材料の開発と構造制御
3. 学会等名 2019 高分子学会東北支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川晃鏡
2. 発表標題 多様な微細加工を指向したブロック共重合体材料の創成
3. 学会等名 第93回 高分子若手研究会【関西】(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川晃鏡
2. 発表標題 分子構造設計に基づく高分子ミクロ相分離構造の創成と微細加工
3. 学会等名 19-1 高分子基礎物性研究会「精密重合・精密構造解析の新展開」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗本 懂, 難波江裕太, 早川晃鏡
2. 発表標題 フッ素含有ポリメタクリル酸エステルを基盤としたブロック共重合体の合成と表面多孔膜の創成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aoki, Mana; Shimokawa, Kenta; Nabae, Yuta; Hayakawa, Teruaki.
2. 発表標題 Thermotropic liquid crystalline oligomers with selectively removable moieties for nanofabrication
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kurimoto, Sho; Nakatani, Ryuichi; Chandra, Alvin; Nabee, Yuta; Hayakawa, Teruaki.
2. 発表標題 Synthesis of fluorine-containing block copolymers for porous membrane preparation via RAFT
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yamazaki, Seina; Odashima, Rin; Seshimo, Takehiro; Nabee, Yuta; Hayakawa, Teruaki.
2. 発表標題 Single-digit nanometer polysiloxane-based block copolymers: Design, synthesis, and perpendicular orientation control
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimura, Yasunari; Nabee, Yuta; Hayakawa, Teruaki.
2. 発表標題 Single-digit nanometer designer block copolymers to balance surface free energies in thin films for perpendicular orientation control
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 駒村貴裕, 難波江裕太, 早川晃鏡
2. 発表標題 有機鋳型法を用いたポリイミド複合膜の作製とオゾン分解によるナノ構造の形成
3. 学会等名 第67回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Komamura, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Surface Fabrication of Block Copolymer-Templated Polyimide Films Using Oxygen Reactive Ion Etching
3. 学会等名 Polycondensation2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山崎星奈, 瀬下武広, 難波江裕太, 川名大助, 山崎晃義, 早川晃鏡
2. 発表標題 側鎖導入率制御によるシリコン含有系ブロック共重合体の構造形態の多様化
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安形佳宏 難波江裕太 早川晃鏡
2. 発表標題 フッ素含有アルキル鎖導入によるポリスチレン-b-ポリ(2-ビニルピリジン)のサブナノ界面構造制御
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉村康成, 難波江裕太, 早川晃鏡
2. 発表標題 ポリメタクリル酸グリシジルの高分子反応を利用した強偏析性ブック共重合体の開発と薄膜マイクロ相分離構造の配向制御
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 栗本 憧・チャンドラ アルヴィン・中谷 隆一・難波 江裕太・早川 晃鏡
2. 発表標題 RAFT重合によるフッ素含有ブロック共重合体の合成と自己組織化多孔質膜の創製
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青木 眞奈・下川 賢大・難波 江裕太・早川 晃鏡
2. 発表標題 超微細加工を指向した液晶性中分子の合成と自己組織化構造
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Chandra, R. Nakatani, T. Uchiyama, Y. Nabae, Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, T. Azuma, T. Hayakawa
2. 発表標題 Evolution of Perpendicular Lamellae in High- Block Copolymers via In-Situ Atomic Force Microscopy
3. 学会等名 4th International Symposium on DSA (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Chandra, R. Nakatani, Y. Nabae, T. Hayakawa
2. 発表標題 In-Situ AFM Studies of Perpendicular Lamellae Evolution
3. 学会等名 Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasunari Yoshimura, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Synthesis and characterization of strongly segregating block copolymers based on the post-functionalization of poly(glycidyl methacrylate)s
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasunari Yoshimura, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Versatile routes for screening highly-segregated organic-organic block copolymers based on poly(glycidyl methacrylate) post-functionalization
3. 学会等名 IUMRS-ICAM 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉村 康成、早川 晃鏡
2. 発表標題 強偏析性含フッ素ブロック共重合体の創製と薄膜ミクロ相分離構造の垂直配向挙動
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉村 康成、早川 晃鏡
2. 発表標題 強偏析性ブロック共重合体の創製と高次構造解析
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yasunari Yoshimura, Yuta Nabaе, Teruaki Hayakawa
2. 発表標題 Single-digit nanometer designer block copolymers to balance surface free energies in thin films for perpendicular orientation control
3. 学会等名 255th ACS National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 早川晃鏡	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 リビングラジカル重合 機能性高分子の合成と応用展開 第 編 機能性高分子開発 第2章 リビングラジカル重合によるPOSS含有ブロック共重合体の合成	

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 構造制御による革新的ソフトマテリアル創成 分担執筆「付加重合を用いたブロック共重合体の合成」	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 Silicone containing block copolymer, and method of producing phase-separated structure for forming a guide pattern on a substrate	発明者 Hayakawa, T; Yamazaki, S et al	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US 20180244856 A1 20180830	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 Block copolymer and producing the block copolymer, and producing structure containing phase-separated structure	発明者 T. Hayakawa, L. Dong, et al	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US20190270852 A1 20190905	取得年 2019年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----