

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：53801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K05248

研究課題名（和文）自己ガイド法によるナノ構造の巨視的配列化と15Tbit/inch²記録媒体の作製研究課題名（英文）Macroscopical arrangement of nanostructure by self guided method for fabrication of 15Tbit/inch² storage media.

研究代表者

小村 元憲（Komura, Motonori）

沼津工業高等専門学校・電気電子工学科・准教授

研究者番号：90401512

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：ナノテクノロジーが要求する構造サイズの微細化が進む中で、分子が自己組織的に形成するナノ構造を応用するボトムアップ法の研究が盛んである。トップダウンナノ加工法を用いたDSAが研究の潮流である中、それを使用しない自己組織化法での巨視的ナノ構造配列化に成功した。具体的には液晶性ブロックコポリマー(BC)のナノシリンダー(NC)構造をラビング法により1軸平行方向に制御した後、液晶の垂直配向性を発現させることにより、平行配向を自己ガイドとした巨視的配列体膜を得ることができた。数センチ角の巨視的基板に、数Tbit/inch²の巨視的配列NC構造を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶性BCのNC構造膜について、液晶性を2段階に用いることで、自己ガイド効果によりトップダウン法を使わずに巨視的配列のナノ構造体を作製することに成功した。マイクロ相分離ナノ構造の配列・配向を揃った領域を拡大したいという一つの大きな研究の潮流の中で、「分子構造に組み込んだ機能性を使い、原理的には限界のない巨視的領域において自己組織化ナノ構造を揃えることができるか？」ということが本課題の核心をなす学術的「問い」に「Yes」と答えたものである。既存法よりスマートで生産性が遥かに高く、加工エネルギーを殆ど使わない本手法の確立は、社会的にも非常に重要である。

研究成果の概要（英文）：As the structure size required by nanotechnology continues to shrink, research on bottom-up methods that apply nanostructures formed by molecules in a self-assembled manner has been active. While DSA using top-down nanofabrication methods is the current research trend, we have succeeded in creating macroscopic nanostructured arrays by a self-assembly method that does not use such methods. Specifically, the nanocylinder (NC) structure of liquid crystalline block copolymers (BCs) was controlled in a uniaxially parallel direction by a rubbing method, and then the perpendicular orientation of the liquid crystal was induced to obtain a macroscopic array film with parallel orientation as a self-guided orientation. We succeeded in obtaining a macroscopic array NC structure of several Tbit/inch² on a several-centimeter-square macroscopic substrate.

研究分野：高分子科学

キーワード：マイクロ相分離 巨視的配列化 液晶 ラビング 配向転移 偏光照射

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーが要求する構造サイズの微細化が進む中で、分子が自己組織的に形成するナノ構造を応用するボトムアップ法の研究が盛んである。ボトムアップ法は、ビーム加工技術などのトップダウン法によるナノ加工法より、簡便性、大量生産性、安価生産性の点で有利である。特に異なる高分子が連結したブロックコポリマー(BC)が形成する、マイクロ相分離自己組織化ナノ構造の応用は Directed Self-Assembly (DSA) の名のもと半導体微細加工技術の国際ロードマップに載った(現在ロードマップは廃止されている)。しかし、その方法はトップダウン法によりナノ加工を施した基板をガイドとし、ボトムアップ法の BC 膜のナノ構造を揃える。ナノ加工密度をトップダウン法のみよりも 3~9 倍程度向上させるものである。しかし、トップダウン法を利用するため、自己組織化法の利点を一部犠牲にするものである。

ボトムアップ法は簡便に微細構造を作成でき、面内のナノ構造密度が非常に高いが、ナノ構造を巨視的に同一方向に並べるのが困難である(通常マイクロメートルオーダーまで)。本申請では液晶性 BC のナノシリンダー(NC)構造膜について、液晶性を 2 段階に用いることで、自己ガイド効果によりトップダウン法を使わずに巨視的配列のナノ構造体を作製することを目的とする。マイクロ相分離ナノ構造の配列・配向を揃った領域を拡大したいという一つの大きな研究の潮流の中で、「分子構造に組み込んだ機能性を使い、原理的には限界のない巨視的領域において自己組織化ナノ構造を揃えることができるか?」ということが本課題の核心をなす学術的「問い」である。また、世界中の大学や企業が力わざとも言える上記 DSA 法を使って目指している微細化に対し、よりスマートで生産性が遥かに高く、加工エネルギーを殆ど使わない本手法の確立は、社会的にも非常に重要である。更に目指す微細構造密度 $15\text{Tbit}/\text{inch}^2$ は現行の 3.5 インチ HDD(7 プラッタ両面書き込み)で 250TB の容量となる(2017 年 10 月現在最大 10TB)。

2. 研究の目的

液晶性 BC 薄膜の液晶機能を 2 段階で利用し、巨視的配列平行ナノシリンダー(NC)構造を自己ガイドとして、垂直 NC 構造の六方配列方位を巨視的に同一方向に揃える。 $15\text{Tbit}/\text{inch}^2$ 記録媒体の作製を目指す。

3. 研究の方法

液晶性 BC 薄膜では、膜表面(空気界面)からの液晶構造形成により、基板に依存せず、垂直シリンダー構造を形成する。膜表面をシリコンオイルなどで封止すると面内ランダム平行シリンダーが発現する。さらに表面封止とラビング法を組み合わせることにより、面内一軸平行シリンダー構造膜が得られることを見出している。平行シリンダーを得ることは、液晶性 BC の最大の特徴である垂直配向性を消すことに相当する。面内一軸平行シリンダー構造膜を AFM で撮像するために、シリコンオイルをヘキサソールで洗浄する。過剰な洗浄をおこなった際に、平行シリンダー構造の並びにうっすらドット上の構造が並んでいるのが見られた。そこで、表面封止を取り

除いた後、再度熱処理をおこなうことで垂直シリンダー構造が平行シリンダー構造のガイドに沿って、配列するのではないかと考えた。

具体的な研究方法を以下に示す。

(1)表面封止物質の探索、(2)BC 膜の製膜条件の検討、(3)表面封止除去方法の検討、(4)ラビング条件の検討、(5)偏光照射による平行シリンダー構造の作成、(6)非偏向照射による垂直 NC 構造転移、(7)垂直配向転移の再現性の検討、(8)AFM 評価条件の検討と配向性の定量的評価、(9)マイクロ相分離膜アニール条件の再検討、(10)マイクロ相分離の圧電体用絶縁膜としての応用機能展開。

4. 研究成果

(1)表面封止物質の探索：各種テトラカルボン酸 2 無水物とジアミンの組み合わせの検討と、合成時の攪拌法の最適化により高分子化したポリアミック酸を新規合成し、粘度の高い溶液を得ることができた。高分子化ポリアミック酸溶液は、溶液濃度が低い状態においても製膜が可能となり、製膜性が向上したと言える。ポリアミック酸膜を 250°C でイミド化し、ポリイミド膜を得た状態でも脱濡れ等は起こらず、平滑なサンプルを得ることができた。ポリイミド膜のラビング処理後も、平滑性は保たれ、液晶性 BC 及び表面封止層(シリコンオイル層)塗布も問題なく実施され、巨視的にラビング方向に平行な NC 構造が得られた。更に、大気圧プラズマ装置で、ガラス基板をプラズマ処理した結果、更に薄いポリイミド膜を製膜することに成功している。得られた平行 NC 構造膜に対し、以下に示す表面封止除去方法である攪拌熱ヘキサン(熱し、攪拌しているヘキサン中に BC 膜試料を含浸)の最適条件を適用した。偏光顕微鏡観察では、試料全面が暗視野となり、垂直 NC 構造が形成されていることが示唆される結果が得られた(平行 NC 構造が残存した場合、それと平行な液晶構造の効果により偏光顕微鏡像では明視野となる)。原子間力顕微鏡を用いて、表面ナノ構造を観察したところ、ラビング方向と六方配列の(100)面がラビング方向に平行に配列した垂直 NC 構造が観察された。これは、ラビング方向に配向していた平行 NC 構造を自己ガイドとして、平行 NC→垂直 NC の配向転移が起こったと考えられる。

(2)BC 膜の製膜条件の検討：溶液濃度条件、スピコート条件により、各種厚さの膜を得て、ラビング効果による平行配向の規則性と、再アニール後の配向転移性と構造規則性について検討をおこなった。100 nm 以下の膜厚では、基板の効果が重要なラビング効果の発現性が高まると予想され、高配向な平行 NC 構造が得られる。しかしながら、表面封止除去後の配向転移性に関しては基板効果が発現すると垂直配向転移が妨げられるため、BC 膜厚は平行配向規則性と垂直転移性においてトレードオフの関係となる。BC 膜厚 50 nm から 800 nm まで検討した結果、膜厚 200~300 nm 程度が巨視的な規則性をもつ垂直配向 NC について最も効果的であることがわかった。膜厚が低いと垂直配向転移が担保されず、厚いとラビング効果が表れにくいという結果となった。

(3)表面封止除去方法の検討：申請前までパステルでのヘキサンリンスによる除去をおこなっていたが再現が得にくいいため、加熱したヘキサン内で、回転子により、溶媒を攪拌するという方法を検討した。結果的に 3 分程度で、垂直配向転移に適する条件を見つけることができた。

(4)ラビング条件の検討：BC 膜とラビングローラーの接触距離(μm 単位の設定)、ラビングロー

ラー回転数，ステージ速度，ラビング回数について検討した結果，本申請前よりも 1/10 程度の時間で，より配向性の高い平行 NC 構造を得ることに成功した。

(5) 偏光照射による平行シリンダー構造の作成：波長 420nm の半導体レーザーを用い，液晶当方相からスメクチック A 相に降温させる過程で，偏光照射を施した。その際 BC 膜にラビング法時と同様に表面封止をおこなうことにより，平行シリンダー構造を得ることに成功した。偏光照射によりアゾベンゼンの Weigert 効果が発揮され，偏光方向と垂直に液晶が並び，同方向に並ぶ性質のあるシリンダー構造も配向したと考えられる。また，偏光方向と垂直方向には 2 次元の自由度があるが，表面封止を施すことにより，膜面外方向への配向を阻害し，面内方向に配向した平行配向シリンダー構造が得られたと考えられる。これまで考えていたラビング方法とは異なり，非接触での配向が可能という利点がある。ラビング法は液晶パネル作製にも用いられる方法で，大量生産性に富む。一方偏光照射法は，パターン露光が可能であり，任意の場所に，任意の面内方向への配向が可能となり，それぞれ相補的な役割を果たす。

(6) 非偏光照射による垂直 NC 構造転移：表面封止除去後での再アニールによる構造転移が十分に機能しない場合に，別の垂直 NC 構造転移法が必要になると考えた。表面封止が十分に除去できないことを想定し，表面封止を施した状態で，非偏光照射を試みたところ，偏光顕微鏡観察では暗視野像が得られ，原子間力顕微鏡観察では垂直 NC 構造が観察された。表面封止による平行 NC 形成の駆動力より，光照射の構造形成効果の方が高いことが示された。

(7) 垂直配向転移の再現性の検討：再熱処理後，平行シリンダーのままの状態となるケースが 80% 程度の割合でおこる状況となった。これは膜表面に BC 以外の成分が残存，実験時のコンタミネーションの懸念と，シリコンオイル層が除去しきれない状況の検討をおこなった。使用している液晶性 BC 膜では表面に薄いシリコンオイル層（スピコート条件膜厚 1nm）があるだけでも垂直構造は得られない。またシリコンオイル鎖が BC 鎖と 1 部マージし，絡み合った状況でも配向転移はおこらない。具体的な検討項目は，基板洗浄工程，ポリアミック酸合成とイミド化熱処理，ラビング処理，BC 溶液，BC 精製，BC スピコート，予備熱処理，シリコンオイル塗布，熱処理，攪拌熱ヘキサソラン条件（封止除去），乾燥，再熱処理，その他，溶媒，器具のコンタミ除去である。これらの検討の結果，再現良く垂直シリンダーへの転移を得ることができた。

(8) AFM 評価条件の検討と配向性の定量的評価：AFM タッピングモード条件の，探針振動周波数と振幅の検討を行った。共振ピークよりも振幅が半減する周波数を選択し，振動振幅を 2 倍程度にすることにより，明瞭に撮像することが可能になった。AFM によって得られた位相像をフーリエ変換することにより得られる，波数領域でのヘキサゴナルパターンを配向度のパラメータとして評価する方法を確立した。

(9) ミクロ相分離膜アニール条件の再検討：これまで液晶性 BC のアニール条件は液晶等方相の 140°C でおこなってきた。液晶メソゲンの運動性が高い状態からの液晶化が，垂直 NC 構造の形成を誘起する液晶のホメオトロピック配向のキーポイントと考えていたためである。しかし，第一アニールで形成された平行配向のガイドは，分子運動性の高い液晶等方相で揺らぐ可能性があると考え，液晶 BC の液晶相の中でも運動性の高いスメクチック A 相でのアニールの検討をおこなった。その結果，数時間の液晶温度アニールと，短時間の等方相アニールを組み合わせた場合に，垂直シリンダーの配列性が 26% 向上した（(8) の適用）。

(10)マイクロ相分離の圧電体用絶縁膜としての応用機能展開：圧電体ナノワイヤ膜にマイクロ相分離膜をコートすることにより，コートのない膜と比べて，大きく電圧出力が向上することがわかった．マイクロ相分離膜が絶縁膜として機能すること，有機物であるマイクロ相分離膜が力の圧電膜への伝達を均一にしたと考えられる．

液晶性BCの液晶性をラビング法と垂直転移法という形で2度発現させることにより，高配列，高配向性を有する巨視的配列ナノ構造体薄膜を作成することに成功した．数センチ角の基板上で数 Tbit/inch²の NC 密度を達成することができた．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakai Koyuki, Nishiyama Hiroki, Inagi Shinsuke, Tomita Ikuyoshi, Hibi Yusuke, Komura Motonori, Nose Keiji, Iyoda Tomokazu	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of well defined block copolymer composed of flexible amphiphilic poly(ethylene glycol) and hydrophobic liquid crystalline segments by living coordination polymerization of allene derivatives and its application to thin film with perpendicularly oriented cylindrical nanostructure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pol.20190165	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 Ishibe Takafumi, Kaneko Tatsuya, Uematsu Yuto, Sato-Akaba Hideo, Komura Motonori, Iyoda Tomokazu, Nakamura Yoshiaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Tunable Thermal Switch via Order-Order Transition in Liquid Crystalline Block Copolymer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 6105 ~ 6111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.2c01100	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小村 元憲、土屋 歩
2. 発表標題 自己ガイド自己組織化法による垂直ナノシリンドラーの巨視的均一配列化
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小村 元憲
2. 発表標題 液晶配向転移を利用した垂直シリンドラー構造の巨視的単一配列化
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda(分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 World Scientific Publishers	5. 総ページ数 319
3. 書名 Block Copolymers: Hybrid Molecules for Hybrid Materials	

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------