

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620172

研究課題名(和文)パターン転写を志向した超強偏析系微細ナノ構造体の構築

研究課題名(英文)Construction of super-strongly segregated very fine nanostructure aiming for pattern transfer

研究代表者

野呂 篤史(Noro, Atsushi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90377896

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)：疎水性成分-疎水性成分ペアのジブロック共重合体からでは作製の難しかった構造周期20nm以下の微細構造を、超強偏析系成分ペアのジブロック共重合体から実現した。成分ペアとしては、成分の元素組成が単に異なるだけでなく、化学的性質も大きく異なる撥水性成分-親水性成分(具体的にはポリペンタフルオロスチレン-ポリアクリル酸)ペアを用いた。このような成分系は超強偏析系として機能し、重合度の小さなブロック共重合体(具体的には全体重合度が40程度)でもナノ相分離構造を発現し、構造周期10nm以下の微細ナノ構造を作製することができた。

研究成果の概要(英文)：Very fine nanostructure with domain periodicity less than 20 nm, which was difficult to fabricate from a diblock copolymer composed of two hydrophobic blocks, was achieved from a super-strongly segregated block copolymer. A superhydrophobic block and a hydrophilic block (specifically, poly(pentafluorostyrene) and poly(acrylic acid)), which were different in terms of elemental composition, were used as a component pair for a block copolymer. Such component pair serves as a super-strongly segregated system; therefore, the block copolymers even with small degrees of polymerization (for example, about 40) represented nanophase-separated structures. In fact, one of such block copolymers attained very fine nanostructure with domain periodicity less than 10 nm.

研究分野：高分子科学

キーワード：ブロック共重合体 ナノ相分離構造 超強偏析系 構造周期 微細構造 自己組織化 可逆的付加開裂  
連鎖移動重合 重合度

### 1. 研究開始当初の背景

電子回路の主要構成要素である半導体素子(以下では単純に半導体と記述)は、微細化すればするほど単位体積あたりで多くの情報を取り扱うことができるため、その微細化が積極的に進められてきている。半導体は通常回路パターンが描かれたフォトマスク原版(金属メッキされたガラス板など)に対して露光してパターンを転写する方法で作製され、これはフォトリソグラフィ法と呼ばれている。しかし露光する光の波長に由来する解像度限界により、40nm以下の微細加工は難しかった。そこで最近ではブロック共重合体(たとえばポリスチレン-ポリメタクリル酸メチル PS-PMMA)のナノ相分離構造をマスクとし、イオンエッチングによるパターン転写法が注目を浴びている。この方法では構造周期 $D \sim 25\text{nm}$ 程度(回路幅では半分程度の10数nm)のナノパターンが実現されている。しかしながらナノ相分離構造を形成するPS-PMMAは分子量が1万以上であり、最も小さなものでも $D$ は25nm程度である。ゆえに10nm以下の $D$ (回路幅では5nm以下)は実現されていなかった。

### 2. 研究の目的

ブロック共重合体は異種ポリマー成分間に働く偏析力によって相分離し、ナノメートルオーダーの周期構造、ナノ相分離構造(ミクロ相分離構造とも呼ばれる)を形成し、成分組成によって球、柱、共連続、ラメラなどのモルフォロジーを形成する。その $D$ (ラメラ構造の場合)は $D \propto N^{2/3}$ で表されることが知られている。一方、相分離構造形成に必要な偏析力は相互作用パラメーター $\chi$ と重合度 $N$ の積 $\chi N$ で表され、10.5以上で相分離することが知られている。ゆえに $N$ が小さくなると $\chi N > 10.5$ を満たすことが難しくなり、ナノ相分離構造を形成しなくなる。 $D \propto N^{2/3}$ であるので、 $D$ を小さくするためには $N$ を小さくしかつ $\chi N > 10.5$ を満たす必要がある。すなわち大きな $\chi$ を持つ成分ペア、すなわち強偏析系成分、もしくは超強偏析系成分のブロック共重合体を用いればよい。そこで本研究では重合度が小さく、かつ(超)強偏析系と思われる成分ペアのブロック共重合体を合成し、 $D < 10\text{nm}$ となる微細構造形成を目指す。

### 3. 研究の方法

微細構造形成を実現させるためには(超)強偏析系成分ペアからなる低重合度のブロック共重合体を合成する必要がある。しかし(超)強偏析系成分ペアであるかどうかはブロック共重合体を合成し、ナノ構造観察をすることでしか基本的に知ることができない。そこで、(超)強偏析系であると思われる成分ペアを予想し、そのような成分ペアからなる低重合度のブロック共重合体を合成することとした。重合法としては汎用性の高いリビングラジカル重合の一種、可逆的付加開裂連鎖移動重合を用いることとした。得られ

たブロック共重合体を共通の良溶媒に溶解し、室温において溶媒キャスト、熱アニール処理を施し、膜を得た。透過型電子顕微鏡(TEM)と小角X線散乱(SAXS)により得られた膜のナノ構造観察を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 強偏析系成分ペアの探索

成分ペアが強偏析系であるためにはポリマーの構成単位であるモノマーの化学組成、すなわち元素組成が異なればよいと考え、そのような成分ペアからなるブロック共重合体の合成に取り組んだ。親水性ではないものの、窒素や酸素を含有するポリ(アクリル酸ジメチルアミノエチル)(PDMAEA、元素組成 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ )と、と炭素と水素のみを含有するポリスチレン(PS、 $\text{C}_8\text{H}_8$ )とからなるブロック共重合体 PDMAEA-PS を合成した(図1左)。核磁気共鳴法(NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)でのキャラクターゼーションにより、PDMAEA、PSの重合度はそれぞれ23、34であることが分かった。これを膜としTEM、SAXSによる構造観察を行ったが、ナノ相分離構造は確認されなかった。PDMAEAとPS間の $\chi$ はそれほど大きくないと予想されたため、PDMAEAと元素組成がより異なるポリ(4-tert-ブチルスチレン)(PtBS、元素組成 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ )とPDMAEAをペアとしてPDMAEA-PtBSを合成した(図1右)。PDMAEA、PtBSの重合度はそれぞれ11、9であった。TEM、SAXSより、ラメラ構造ではないものの、 $D \sim 15\text{nm}$ 程度の周期構造が確認された。ただし、その構造配向はよくなく、これは偏析力 $\chi N$ が十分に大きくないためだと考えられる。 $N$ を小さくしつつ偏析力 $\chi N$ を十分に大きくする、すなわち $\chi$ を大きくするためには、成分の元素組成が異なるだけでは不十分であることが分かった。

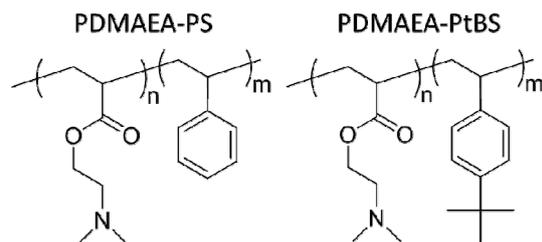


図1. PDMAEA-PSとPDMAEA-PtBSの化学構造式。

#### (2) 撥水性-親水性の超強偏析系成分ペアからなるブロック共重合体の合成と構造観察

(関連の学会発表1)

元素組成が異なり、かつ化学的性質も大きく異なるペア、たとえば撥水性成分-親水性成分からなるブロック共重合体を合成すれば、 $N$ が小さくても成分間の偏析力 $\chi N$ は十分に大きくなり、ナノ相分離構造を形成すると予想される。

具体的に撥水性成分としてポリ(2,3,4,5,6-ペンタフルオロスチレン)(F)を、親水性成分としてポリアクリル酸(A)を選び、これらからなるブロック共重合体FAを組成がおおよそ0.5となるように複数合成した。Fの重合度は10、17、26と変化させ、Aの重合度は31、45、64と変化させた。

TEM観察を行ったところ、合成した3つのFAはすべてラメラ構造を形成しており、重合度が小さくなるにつれてDが小さくなることも確認できた。SAXS測定でもすべての試料で整数次ピークが見られ、ラメラ構造であることが確認できた。低重合度の試料となるにつれて1次ピーク位置( $q^*$ )が低角側へとシフトしていき、 $D=2\pi/q^*$ よりDが小さくなっていくことが定量的に明らかとなった。F、Aの重合度がそれぞれ10、31のものでは $D=8.9\text{nm}$ と見積もられ、 $D<10\text{nm}$ の微細構造を実現することができた。

上記の成果について英語論文を発表する予定である。

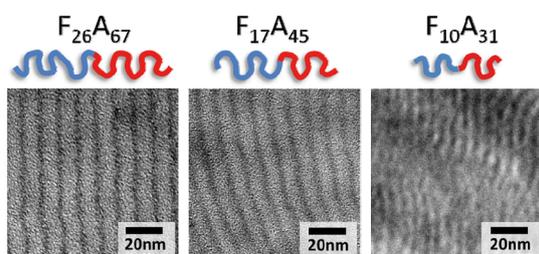


図2.  $F_{26}A_{67}$ 、 $F_{17}A_{45}$ 、 $F_{10}A_{31}$ のTEM像。

またブロック共重合体を用いた機能性材料調製に関連する研究として、フォトニック膜(発表した雑誌論文1)、ブロック共重合体/金属塩ハイブリッド(発表した雑誌論文2)に関する成果を発表している。前者については発表時における月間のTop 20 most read articlesにランクインしている。

今後は本研究実施で得られた知見を活かし、超強偏析系微細ナノ構造構築を利用したパターン転写に関する研究、実用応用可能な超強偏析系の開発を進めていく予定である。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

1. Noro, Atsushi\*; Tomita, Yusuke; Shinohara, Yuya; Sageshima, Yoshio; Walish, Joseph J.; Matsushita, Yushu; Thomas, Edwin L.\*  
"Photonic Block Copolymer Films Swollen with an Ionic Liquid"  
**MACROMOLECULES** 47 (12)  
4103-4109 JUN 24 2014.  
(査読有)  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma500517e>

517e

2. Sageshima, Yoshio; Noro, Atsushi; Matsushita, Yushu\*  
"Structural Isomer Effects on the Morphology of Block Copolymer/Metal Salts Hybrids"  
**JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS** 52 (5)  
377-386 MAR 1 2014. (査読有)  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.23421/abstract>

[学会発表](計 13件)

1. 森貴裕、野呂篤史、松下裕秀  
「強偏析系ブロック共重合体の合成と微細周期構造」  
第64回高分子学会年次大会、2015年05月27日、札幌コンベンションセンター(札幌)、口頭
2. 平松竜輔、野呂篤史、松下裕秀  
「ブロック共重合体/金属ナノロッドハイブリッドの調製とモルフォロジー」  
第45回 中化連秋季大会、2014年11月30日、中部大学(春日井)、口頭
3. Atsushi Noro  
「Self-assembled polymer nanomaterials」  
第63回高分子討論会、2014年09月24日、長崎大学(長崎)、招待講演
4. 野呂篤史  
「外場応答性ソフトマテリアルの設計と展開」  
第63回高分子学会年次大会、2014年05月29日、名古屋国際会議場(名古屋)、招待講演
5. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
「ポリビニルピリジンの構造異性がブロック共重合体/金属塩ハイブリッドの凝集構造に及ぼす影響」  
第63回高分子学会年次大会、2014年05月29日、名古屋国際会議場(名古屋)、ポスター
6. Atsushi Noro  
「Functional soft nanomaterials from block polymers」  
Minnesota block polymers 2014、2014年04月12日、University of Minnesota, Minnesota, USA、招待講演
7. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
「ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのモルフォロジーにおける構造異性体効果」  
日本化学会第94春季年会、2014年03月27日、名古屋大学(名古屋)、口頭
8. 提嶋佳生、野呂篤史、松下裕秀  
「ブロック共重合体/金属塩ハイブリッドのナノ相分離構造に及ぼす構造異性の影響」  
物構研サイエンスフェスタ2013、2014年03月18日、つくば国際会議場(つくば)、ポスター

9. **Atsushi Noro**, Kota Furuichi, Yoshio Sageshima, Yushu Matsushita  
「Preparation and morphology of hybrids composed of a block copolymer and hydroxy-capped semiconductor nanoparticles via hydrogen bonding」  
Institute for Chemical Research International Symposium 2014、2014年03月10日、京都大学黄檗プラザ（宇治）、ポスター
10. **野呂篤史**  
「高分子自己組織化を利用した複合ナノ材料の構築」  
第17回VBLシンポジウム、  
2013年11月25日、名古屋大学（名古屋）、招待講演
11. 提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀  
「化学環境変化により誘起されるブロック共重合体の凝集構造」  
第62回高分子学会討論会、2013年09月11日、金沢大学（金沢）、口頭
12. **野呂篤史**  
「デザイナーズソフトナノ材料」  
第2回エキゾチック自己組織化材料シンポジウム、2013年09月10日、名古屋大学（名古屋）、招待講演
13. 提嶋佳生、**野呂篤史**、松下裕秀  
「酸処理により誘起されるブロック共重合体の凝集構造」  
第62回高分子学会年次大会、2013年05月29日、京都国際会議場（京都）、口頭

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-noro.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

野呂 篤史 （NORO, Atsushi）  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90377896

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし