

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2006-2010

課題番号：18101005

研究課題名(和文) 超異方性ナノシリンダー構造形成・転写過程のX線散乱一分光同時評価とダイナミクス

研究課題名(英文) Dynamics and simultaneous evaluation of X-ray scattering and spectroscopy of structure formation and templating processes of super anisotropic nanocylinders

研究代表者 彌田 智一 (Iyoda Tomokazu)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：90168534

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノシリンダー構造、ブロックコポリマー、X線散乱分光同時測定

1. 研究計画の概要

本研究は材料作製に効率よくフィードバックできる実験室仕様の薄膜小角X線散乱一分光同時測定システムを開発することにより、高分子マイクロ相分離構造形成を“なすがまま”から“思い通り”の自己組織化プロセスに進化させ、膨大な探索実験に代わるナノ構造製膜プロセスの効率よい最適化と指導原理を導くものである。

2. 研究の進捗状況

(1) GISAXS-スペクトル同時測定用温度制御試料ステージの開発

ナノ構造膜設計支援システムの基本装置として株式会社リガク社製 GISAXS 測定装置 Nano-Viewer を選定し、提案を実現するための多機能試料ステージを同社との共同開発により実現した。既設の光ファイバー型 UV-vis スペクトル装置及び18年度導入の光ファイバー型 Raman スペクトル装置において、GISAXS-スペクトル同時測定が可能であることを実証している。

(2) ナノテンプレート用マイクロ相分離膜の実験室 GISAXS 評価

従来のブロックコポリマーのマイクロ相分離膜では、X線散乱強度が弱いため、GISAXS 測定にはシンクロトロン X 線を用いる必要があるが、我々が用いる両親媒性液晶ブロックコポリマー膜では、実験室装置の3桁強度の低い X 線源を用いても容易にシグナルを得られることがわかった。

ブロックコポリマーの GISAXS 測定を実験室装置で行うのは、実質上困難であるとされてきたのに対し、上述の結果は、両親媒性液晶ブロックコポリマーが極めて高規則の構造を形成する直接的な証拠となった。更に、

マシンタイムの制約のない実験室装置を用いることにより、分子設計・合成にリアルタイムで情報をフィードバックすることができるため、高規則性構造を形成する分子の早急な開発が可能となった。

(3) 高規則性ナノ構造テンプレート膜を用いた転写・複合化プロセスの開発

高規則・高密度ナノドット及びナノワイヤー作製の為のプロセス開発を行った。シリカ前駆体(CTAB, TEOS)溶液に浸漬したテンプレート膜の GISAXS 測定を行ったところ、短時間で高強度の六方配列シグナルが in-plane 領域に観察された。これはシリカ前駆体を選択的に PEO シリンダードメインにドーピングされたことを意味する。更に、焼成することにより、テンプレート膜を除去しながらシリカナノピラー配列体を作製することに成功した。

この他にも選択的ドーピングプロセスにより、導電性、耐腐食性に富み昇華性を有する RuO_x ナノ粒子、磁性を有するナノ(酸化)鉄粒子、プラズモニクス及び表面増強ラマン効果への応用が期待される金及び銀ナノ粒子、超伝導性を有する鉛ナノ粒子を規則配列化するナノプロセス開発に成功した。他のスペクトル法や顕微鏡法と合わせて、実験室 GISAXS を用いることにより、全ての他物質配列体に対して、リアルタイムでの転写・複合化プロセスの条件最適化を行うことが可能になった。親・疎水性の化学的コントラストを利用したマイクロ相分離ナノ構造に対して、多種の物質を選択的に導入・浸透可能であることを示し、GISAXS 法を用いることにより、基板全体への転写・複合化するテンプレート機能を実証した。高規則性テンプレ

ト膜を使用することにより、転写・複合化構造も世界最高品質を有する。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している
(理由)

現在までに、① GISAXS-スペクトル同時測定用温度制御試料ステージの開発、② ナノテンプレート用マイクロ相分離膜の実験室GISAXS評価、③ 高規則性ナノ構造テンプレート膜を用いた転写・複合化プロセスの開発に大きな成果を得ており、また、NCA構造の光配向制御プロセス、電極被覆膜の電気化学的配向制御プロセス、NCA構造の異方性イオン伝導チャンネルの開発にも成功している。また、21年度では、材料作製支援型 SAXS—分光同時測定装置の本格稼働を予定しており、マイクロ相分離を材料作製プロセスに組み込んだナノ構造薄膜の開発を行う。現段階において、予定よりも多岐にわたるプロセスが開発されているため、材料作製支援型 SAXS—分光同時測定装置を用い、それぞれの原理を解明することにより、更に発展したテンプレート法の開発に取り組むことができると考える。

4. 今後の研究の推進方策

開発された材料作製支援型 GISAXS-分光同時測定によるマイクロ相分離構造テンプレートの形成過程の解明、及び各種テンプレートプロセスの原理解明と開発高速化を行う。この方法により更に、新規ナノ構造テンプレートプロセスの開発に繋げる。

5. 代表的な研究成果

(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35件)

- ① Komura, M.; Watanabe, K.; Iyoda, T.; Yamada, T.; Yoshida, H.; Iwasaki, Y., “Laboratory-GISAXS Measurements of Block Copolymer Films with Highly Ordered and Normally Oriented Nanocylinders”, *Chem. Lett.*, 2009, 38(5), 408-409. 査読有
- ② Watanabe, R.; Iyoda, T.; Ito, K., Nanostructured Titanium Oxide Fabricated via Block Copolymer Template. *Electrochemistry* 2009, 77 (3), 214-218. 査読有
- ③ Laskar, I. R.; Watanabe, S.; Hada, M.; Yoshida, H.; Li, J.; Iyoda, T., Tuning surface interactions to control shape and array behavior of diblock copolymer micelles on a silicon substrate. *Surface Science* 2009, 603 (4), 625-631. 査読有
- ④ Mori, A.; Shikuma, J.; Kinoshita, M.; Ikeda, T.; Misaki, M.; Ueda, Y.; Komura, M.; Asaoka, S.; Iyoda, T., Controlled

homeotropic and homogeneous orientations for nanoscale phase-separated domain of light-emitting amphiphilic block copolymer bearing a 2,5-diarylthiazole moiety. *Chemistry Letters* 2008, 37 (3), 272-273. 査読有

- ⑤ Watanabe, R.; Kamata, K.; Iyoda, T., Smart block copolymer masks with molecule-transport channels for total wet nanopatterning. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18 (45), 5482-5491. 査読有
- ⑥ Yoon, J.; Jung, S. Y.; Ahn, B.; Heo, K.; Jin, S.; Iyoda, T.; Yoshida, H.; Ree, M., Order-order and order-disorder transitions in thin films of an amphiphilic liquid crystalline diblock copolymer. *Journal of Physical Chemistry B* 2008, 112 (29), 8486-8495. 査読有
- ⑦ Chen, A.; Komura, M.; Kamata, K.; Iyoda, T., Highly ordered arrays of mesoporous silica nanorods with tunable aspect ratios from block copolymer thin films. *Advanced Materials* 2008, 20 (4), 763. 査読有
[学会発表] (計60件)

- ① T. Iyoda, K. Ito, Block Copolymer Templating Processes for Highly Ordered Nanostructured Materials, UMRS-ICA2008, symposium EE, December 12, 2008, Nagoya.(招待)
- ② 彌田智一, 高分子ナノ相分離構造テンプレートの創製, 日本化学会第2回関東支部大会 メソスケールの化学—ナノと実用を繋ぐ—, 桐生, 9月19日(2008).(招待)
- ③ 彌田智一, 高分子ナノ相分離構造テンプレートの創製, 日本ゴム協会, 東京, 9月12日(2008)(招待)
[図書] (計2件)

- ① Nanocylinder Array Structures in Functional Diblock Copolymers, Kaori Kamata and Tomokazu Iyoda in “Nano-Materials Research Toward Applications”, Ed. Hideo Hosono, Elsevier, Chapter 6, p171-223 (2006).
- ② 高秩序ナノシリンドラーアレイ構造薄膜の構築と光電気化学機能、渡辺一史、彌田智一、「機能物質の集積膜と応用展開」監修 関隆広 シーエムシー出版p.283-294 (2006)