

機関番号：12608
 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) Simultaneous Dynamic Measurement of Transcription and Formation Processes of Ultra-anisotropic Cylinder Nanostructures
 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

研究成果の概要(和文)：

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。

研究成果の概要(英文)：

We developed the simultaneous evaluation system of grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) and spectroscopy in laboratory scale which realizes quick feedback to efficient fabrication process of nanomaterials. This research evolved structure formation of microphase separation of block copolymers freely occurring to the self-assembling process controllable as one likes and channeled the guiding principle and the effective optimization of nanostructured film process instead of vast amounts of exploratory experiments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	36,600,000	10,980,000	47,580,000
2007年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2008年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2009年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2010年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
総計	84,500,000	25,350,000	109,850,000

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. 研究開始当初の背景

我々は、ポリエチレンオキシド (PEO) と機能性液晶メソゲンを側鎖にもつポリメタクリレート (PMAf) からなる両親媒性液晶ブロックコポリマー (PEO-PMAf) 薄膜が、六方格子に配列した PEO シリンダードメインが垂直配向するマイクロ相分離構造を発見した (Macromolecules, 2002)。このマイクロ

相分離は、①幅広い組成範囲 (55-90%) でナノシリンダーアレイ (NCA) 構造を示し、②基板や製膜法にほとんど依存しないで、③シリンダー径と周期の制御ができる特徴をもつ (図1、特開2004-124088)。

我々は、この世界最高品位の NCA 構造に着目し、①系統的に分子量と組成を変化させた60種類以上のブロックコポリマーを合

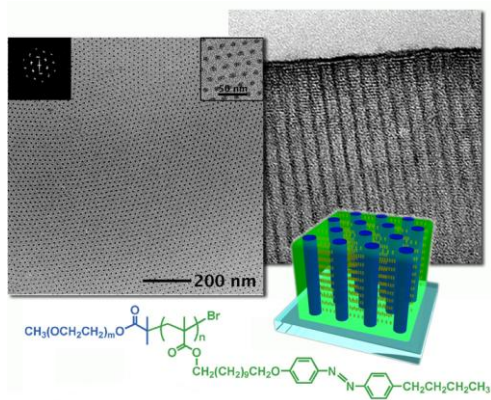


図1 PEO-PMAf 薄膜の断面 TEM 像 20nm 周期の垂直配向 NCA 構造の中に 3nm 周期のスメクティック液晶層構造が確認できる。

成し、②液晶特性と NCA 構造のデータベース化、さらに③基板、製膜法、熱処理法などの薄膜作製プロセスの最適化を行い、“工学的に利用可能なマイクロ相分離構造テンプレート薄膜”として各種材料への転写・複合化プロセスの開発を行ってきた (CREST プロジェクト)。技術的には、2004 年、ロール型 PET 基板への連続製膜に成功し、NCA 構造薄膜の大量生産に成功した。

2. 研究の目的

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 (研究計画参照) を開発し、この世界最高品位の垂直配向 NCA 構造の①形成プロセス、②外場配向制御プロセス、③ナノ構造転写・複合化プロセスを分子レベルからナノ構造レベルに至る配向・構造ダイナミクスを解明する。本研究によって、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 (図 2)。

本研究は、前半で世界最高品位の NCA 構造薄膜を用いた薄膜小角 X 線散乱一分光同時測定システムを開発し、後半で高分子設計を最大限に活かしたナノ構造薄膜作製の高速支援システムを構築する。

3. 研究の方法

- (1) 2次元検出斜入射薄膜 X 線一分光同時測定システムの開発
- (2) その場分光同時測定の対象プロセスの開発：①温度可変ステージを用いた斜入射薄膜小角 X 線散乱 (GISAXS) による 2次元検出、② NCA 構造の光配向制御プロセス、③電極被覆

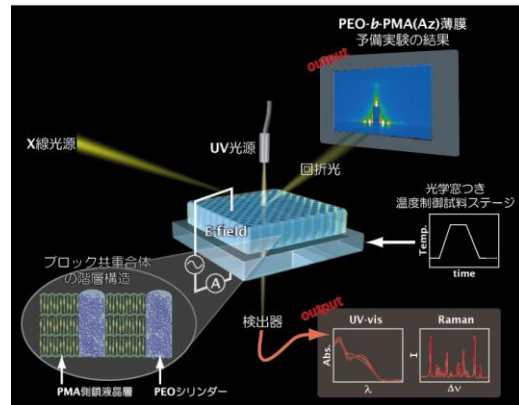


図2 材料設計支援型 GISAXS-分光同時測定システムの概念図

膜の電気化学的配向制御プロセスの SAXS-UV 同時評価とダイナミクス、④金属イオンのドーブした NCA 構造と金属ナノ粒子の配列制御プロセス、⑤ナノ構造複合化プロセスのその場同時測定等。

4. 研究成果

初年度に市販の 2次元検出斜入射薄膜 X 線小角散乱測定装置 (株式会社リガク製 NanoViewer を予定) をベースに、特別仕様ステージの開発など研究進捗に従って追加導入・付設し、本研究目標であるナノ構造材料開発支援用薄膜小角 X 線散乱一分光同時測定システムを開発した。以下に本研究の遂行のために開発及び導入した事項を示す。

- ①特殊光学系を利用した最高 X 線輝度の達成
- ②高感度 2次元 CCD 検出器・超高感度 2次元半導体検出器 (Pilatus)
- ③NCA 構造薄膜の形成・配向プロセスが追跡できる温度可変斜入射測定用ステージ
- ④③の改良版として、分光同時測定用光学窓を取り付けた温度可変斜入射測定用ステージ

(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た。

(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

上述 GISAXS 装置による高規則性マイクロ相

分離膜の構造及び構造形成過程の評価を行った。

(2)-1 液晶層構造に支持された NCA 構造

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ることがわかった。熱処理を施した膜厚3 μm の膜の2次元散乱像を図3に示す。in-plane領域に垂直配向へキサゴナル配列シリンダー構造(HC)のX線散乱シグナルが非常に高強度で現れ、out-of-plane領域には水平配向した液晶層構造のシグナルが観測された。原子間力顕微鏡(AFM)の断面観察でも相補的に確認されているが、3 μm の厚い膜においても全領域で垂直配向貫通型シリンダー構造が形成されていることがわかった。また、in-planeのX線散乱強度が最も強くなる約1 μm の膜厚では、X線照射時間数秒でNCA由来の1次ピークを検出できる。

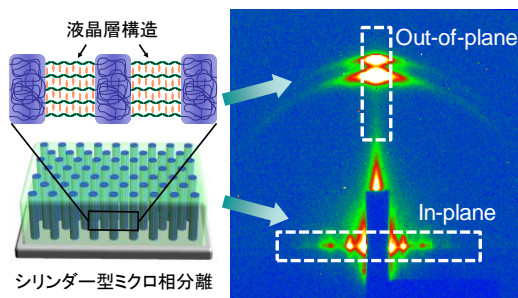


図3 ナノテンプレート用マイクロ相分離膜の構造模式図と実験室GISAXSの2次元散乱画像

(2)-2 新規液晶性ブロックコポリマー合成

図3は申請時に有していた液晶部位にアゾベンゼンを含むブロックコポリマーの結果であるが、更に配向・配列性の高いNCA構造を得るために、液晶部位を変えたブロックコポリマー数種類の設計・合成をおこなった。その結果、液晶部位にスチルベンを有するブロックコポリマーにおいて、配向性・配列性の更に高いNCA構造膜を得ることに成功した。

(2)-3 高規則性ナノ構造形成過程の解明

本研究で用いる高規則性マイクロ相分離膜は、液晶等方相温度の140 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を施すことにより得られる。熱処理温度でのin-situ GISAXS測定により、液晶等方相状態では[110]方向が膜面に垂直に配向した体心立方配列(BCC)球状マイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった。この様なマイクロ相分離の構造転移は秩序-秩序転移(OOT)として知られるが、従来のブロックコ

ポリマーとは異なり、BCC構造の[110]方向にシリンダー構造が成長し、垂直シリンダー構造が得られることがわかった。超高感度検出器(Pilatus)を使用した短時間測定により、液晶構造の形成が垂直シリンダー構造を誘起することがわかった。

(2)-4 貫通ナノシリンダー自立膜の作製

酢酸セルロースを犠牲層として用いた膜剥離法を利用して、貫通ナノシリンダー構造を有する自立膜を作製した。自立膜強度を向上するための光架橋プロセス、及び犠牲層除去のためのアセトン浸漬プロセスにおいて、GISAXSを用いることによりNCA構造及び液晶層構造を保持するための最適条件を導き出した。

(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

(2)で示された高規則性マイクロ相分離膜をナノ構造テンプレートとして用い、他の物質への転写・複合化プロセスの開発を行った。シリンダードメインを形成するポリエチレンオキシド(PEO)は金属イオンや親水性分子との親和性が高いため、選択的に親水性物質を導入可能であることを実証した。以下に幾つかの具体例を示す。

(3)-1 PEO ナノシリンダードメイン選択的ドーピング

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(図4)。これはシリカ前駆体が選択的に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、550 $^{\circ}\text{C}$ で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。この場合、空気-シリカの密度コントラストがあるため、非常に強い

シリカ前駆体(CTAB, TEOS)

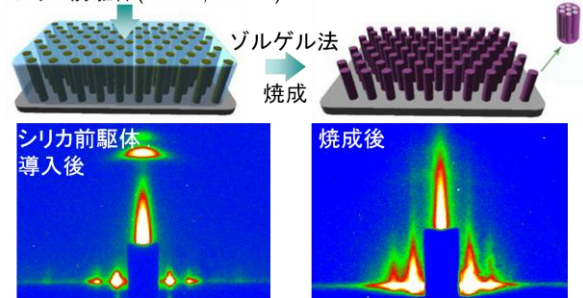


図4 ナノテンプレート法を用いたシリカナノピラー配列体作製とGISAXS評価

GISAXS シグナルが観測された(図 4)。

また、ミセル膜表面の親水性ドメインに金ナノ粒子を選択的に乗せることにも成功した。この場合、金ナノ粒子の六方配列だけでなく、金ナノ粒子の径由来の散乱シグナルも観測された(図 5)。

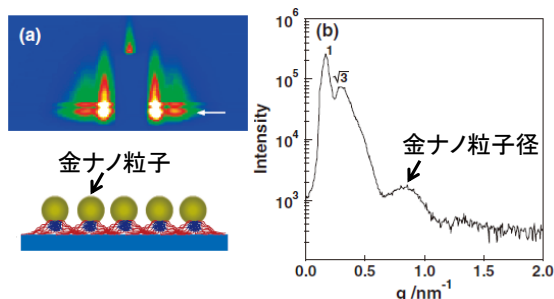


図 5 ミセル膜表面への金ナノ粒子選択配列

この他にも選択的ドーピングプロセスにより、導電性、耐腐食性に富む昇華性を有する 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。それぞれに対し、上述液相ドーピングや、昇華を利用した気相ドーピングを選択して用い、また、真空紫外光(VUV)照射、電子線照射、焼成法など、種々の高分子除去法と組み合わせるといった方法をとった。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。

(3)-2 PEO ナノリアクターとしての応用

ナノ相分離薄膜内の垂直配向型 PEO ナノシリンダー構造をテンプレートとした導電性高分子・金属酸化物・セラミクスなどのナノメートル領域における成形加工及び得られるナノ構造材料の応用展開を行った。ナノ反応場とした PEO ナノシリンダードメイン内における電解重合(ドメイン選択的ナノ導電化)により、PEO-*b*-PMA(Az)テンプレートに転写されたナノシリンダー形状の導電性高分子アレイの作製を行い、ナノシリンダー形状の導電性高分子ポリピロールアレイやピードットアレイの作製に成功した。この方法でも上述と同様に GISAXS シグナルの増大により、ドメイン選択性が確認された。

(3)-3 基板エッチングマスクとしてのナノ転写プロセス

PEO のエーテル基に由来したイオン伝導性をもつ垂直配向 PEO シリンダーをナノイオンチャンネルとしてとらえ、ワンステップのナノ

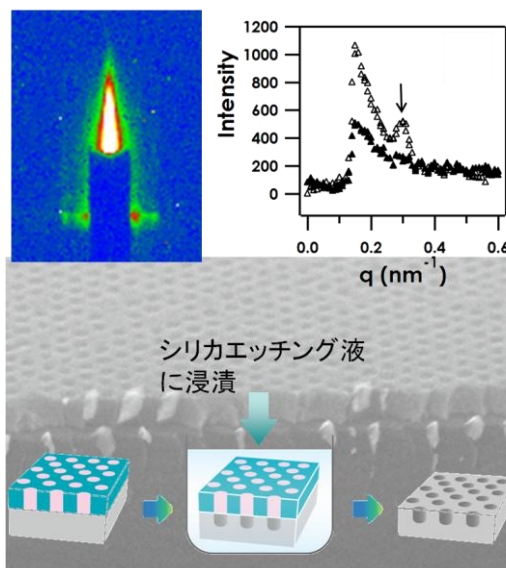


図 6 テンプレートをウェットエッチングマスクとして用いて作製したシリカナノホール配列体

パターン転写におけるウェットエッチングマスクに適用することを目指した。さらに、エッチング剤のシリンダーチャンネル内の拡散を促進するために、PEO シリンダー中にオリゴエーテルを複合化させたブレンド膜をマスクとし、シリコンウエハ表面へのナノパターンの転写プロセスの開発に成功した(図 6)。シリコンウエハ上のシリカ層のピットパターンは深さ数 nm 程度であるが、試料全面にヘキサゴナル配列構造が存在するため、GISAXS により散乱 1 次ピークを検出することができる。

(4) GISAXS-スペクトル同時測定

NCA 構造形成過程及び各種テンプレート機能に関して、光ファイバーを用いた UV スペクトル及びラマンスペクトルの同時測定を行った。NCA 構造形成に関しては液晶配向過程の UV スペクトル変化と液晶層構造の X 線散乱シグナルが同時に観測され、液晶形成誘起の NCA 構造形成が明らかとなった。また、ドーピング過程の各種スペクトル変化と NCA 構造由来の X 線散乱シグナル強度の増大が系統的に観測された。

まとめ

本手法の開発により、極めて効率の高い材料作製探索プロセスを確立することが可能となった。本研究の成果を標準化することにより、自己組織化を利用したプロセスのみならず、広く他分野のナノ構造デバイスの作製に貢献できると考える。

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) 以下代表論文抜粋

[雑誌論文] (計 44 件)

1. Takashi Yamamoto, Taro Kimura, Motonori Komura, Yukimitsu Suzuki, Tomokazu Iyoda, Sadayuki Asaoka, Haruyuki Nakanishi, “Block Copolymer Permeable Membrane with Visualized High-Density Straight Channels of Poly(ethylene oxide)”, *Advanced Functional Materials*, 21(5), 918–926 (2011). (査読有)
2. Jing Ze Li, Ying Wang, ZhiHong Wang, Di Mei, Wei Zou, AiMin Chang, Qi Wang, Motonori Komura, Kaori Ito, Tomokazu Iyoda, “Phase-selective staining of metal salt for scanning electron microscopy imaging of block copolymer film”, *Ultramicroscopy*, 110, 1338–1342 (2010). (査読有)
3. Shigeru Watanabe, Shin Nakano, Chie Imai, Inamur R. Laskar, Motonori Komura, Shingo Hadano, and Tomokazu Iyoda, “A Simple and Convenient Method to Fabricate Hexagonally Ordered Gold Nanoparticle Arrays Using Diblock Copolymer Micelle Template”, *Chem. Lett.*, 39, 902–904 (2010). (査読有)
4. 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)
5. Watanabe, R.; Iyoda, T.; Ito (Kamata), K., Nanostructured Titanium Oxide Fabricated via Block Copolymer Template. *Electrochemistry* 2009, 77 (3), 214–218. (査読有)
6. 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)
7. 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)
8. Watanabe, R.; Kamata, K.; Iyoda, T., Nanodimple arrays fabricated on SiO₂ surfaces by wet etching through block copolymer thin films, *Japanese Journal of Applied Physics* 2008, 47(6) 5039–5041. (査読有)
9. 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)
10. 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)
11. 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)
12. Li, J. Z.; Kamata, K.; Iyoda, T., Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer photolithography, *Thin Solid Films* 2008, 516(9) 2577–2581. (査読有)
13. Komura, M.; Iyoda, T., AFM cross-sectional imaging of perpendicularly oriented nanocylinder structures of microphase-separated block copolymer films by crystal-like cleavage. *Macromolecules* 2007, 40 (12), 4106–4108. (査読有)
14. Li, J. Z.; Kamata, K.; Watanabe, S.; Iyoda, T., Template- and vacuum-ultraviolet-assisted fabrication of a Ag-nanoparticle array on flexible and rigid substrates. *Advanced Materials* 2007, 19 (9), 1267 (査読有)
15. Watanabe, S.; Fujiwara, R.; Hada, M.; Okazaki, Y.; Iyoda, T., Site-specific recognition of nanophase-separated surfaces of amphiphilic block copolymers by hydrophilic and hydrophobic gold nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* 2007, 46 (7), 1120–1123. (査読有)
16. Haifeng. Yu, Jingze. Li, Tomiki Ikeda, Tomokazu Iyoda, Macroscopic parallel nanocylinder array fabrication using a simple rubbing technique. *Adv. Mater.* 2006, 18(17), 2213–2215 (査読有)

[学会発表] (計 55 件)

招待講演(18件)

1. T. Iyoda, K. Ito, and M. Komura,
Roll-to-Roll Processable Nanocylinder
Array Template Films of PEO- LC Block
Copolymers, IUMRS-ICA2008, symposium Y,
December 12, 2008, Nagoya..
 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-ナノと実用を繋ぐ一、桐生、9月19日(2008).
 3. Tomokazu Iyoda, Jingze Li, and Kaori Kamata “Nano-Ionics in Phase-segregated Block Copolymer Films” International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2007) Symposium K: Nanostructures and Bulk Materials for Electrochemical Power Sources, July 1-6, 2007, Singapore
- [図書] (計 7 件)
1. 著書「ソフトマター 分子設計・キャラクター化から機能性材料まで」、丸善(分担執筆)、小村元憲、彌田智一、2章、2.5、ブロック共重合体、59-68 (2009)
 2. 垂直配向ナノシリンドラー構造を有する高信頼性高分子ナノテンプレート膜、彌田智一、吉田博久、小村元憲、リガクジャーナル 38(1), 4-13 (2007)

[産業財産権]

○出願状況 (計 7 件)

名称：自立性高分子薄膜
発明者：彌田智一、他 3 名
権利者：東京工業大学
種類：特許
番号：2009-126425
出願年月日：2009/05/26
国内外の別：国内

○取得状況 (計 2 件)

名称：マイクロ相分離構造膜、及びその製造方法
発明者：彌田智一、他 5 名
権利者：東京工業大学、トヨタ自動車(株)
種類：特許
番号：440328
取得年月日：2009/11/13
国内外の別：国内

名称：ブロック共重合体、及びマイクロ相分離構造膜の製造方法
発明者：彌田智一、他 6 名
権利者：東京工業大学

種類：特許

番号：3979470

取得年月日：2007/07/06

国内外の別：国内

[その他]

[新聞報道] (計 8 件)

[テレビ放映] (計 3 件)

6. 研究組織

(1) 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：9 0 1 6 8 5 3 4

(2) 研究分担者

鎌田 香織 (KAMATA KAORI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：0 0 3 6 1 7 9 1

浅岡 定幸 (ASAOKA SADAYUKI)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：5 0 3 3 6 5 2 5

吉田 博久 (YOSHIDA HIROHISA)

首都大学東京・都市環境学部・教授
研究者番号：2 0 0 9 4 2 8 7

小村 元憲 (KOMURA MOTONORI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：9 0 4 0 1 5 1 2

中川 勝 (NAKAGAWA MASARU)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授
研究者番号：1 0 2 9 3 0 5 2

渡辺 茂 (WATANABE SHIGERU)

高知大学・理学部・准教授
研究者番号：7 0 2 5 3 3 3 3

(3) 連携研究者

長井圭治 (NAGAI KEIJI)
東京工業大学・資源化学研究所・准教授

Jingze Li

University of Electronic Science and
Technology of China・教授

Feng Wang

Beijing University of Chemical
Technology・College of Material and
Engineering・教授