

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18710096

研究課題名（和文） ブロック共重合体単分子膜を利用したナノ相分離構造の  
マニピュレーション

研究課題名（英文）

Nanostructure manipulation of block copolymer monolayers

研究代表者

永野 修作 (NAGANO SHUSAKU)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40362264

研究成果の概要： 両親媒性ブロック共重合の Langmuir-Blodgett 単分子膜を利用して、疎水性のポリスチレンや分子認識能をもつポリビニルピリジンがそれぞれナノオーダーのドットパターンとなるナノ構造体を構築し、それらをもとにした高分子材料表面のナノ微細加工や金属ナノパターンを形成するノンフォトリソグラフィックな手法を提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	800,000	0	800,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	240,000	3,640,000

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：ナノ構造形成・制御

## 1. 研究開始当初の背景

次世代光・電子デバイスに向けたナノサイエンス、ナノテクノロジーにおいて、高度に高分子や高分子ドメインが配列したナノ構造をマクロに構築する技術は重要である。しかし、ナノスケールのパターンニングは、最先端のフォトリソグラフィーを用いても光の回折限界や効率的な生産には高コストであるなど、多くの問題を抱えていたため、大面積にて高度なナノ構造をフォトリソグラフィー無しに構築する手法の研究・開発は急務である。

ブロック共重合体は、ナノオーダーのパターンニングを低コストで簡便に得ることができる有望な自己集合材料である。しかし、均一な相分離構造を得るためには、長時間の加熱と基板にフォトリソグラフィーによる加工を施すことなどの工程が必要であり、非常に複雑なプロセスとなる。さらに、これら工程を経て大面積にて平滑な表面を保つことも難しく、これらの問題点はブロック共重合体の応用展開に大きな隔たりとなっている。

## 2. 研究の目的

前述の背景により、ブロック共重合体の自己集合相分離構造を高度に保ち、ナノオーダーからミリ、センチにわたる広い範囲にて構築する技術は最重要な課題である。よって、本研究では有用なナノ構造であるブロック共重合体のマイクロ相分離構造をより高秩序・大面積にて達成するノンリソグラフィックな手法の提案を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、次に上げるナノ構造を高秩序・大面積に構築するために必要な三つの概念を提唱し、ブロック共重合体単分子膜への適用を進めた。①分子組織に最適な界面場や偏光場の利用、②有用な組織構造を発現する経路（自己集合状態からの散逸構造の誘起）、③自己集合を効率よく誘導する低分子助剤（最安定な状態へ誘導する“メディエータ”、より高度にはタンパク質のシャペロンのような働きをするもの、働き終われば系外に除去する）を提案、これらを利用した自己集合（最安定構造）と自己組織化（散逸構造）を巧みに組み合わせた組織化手法の開発を行った。

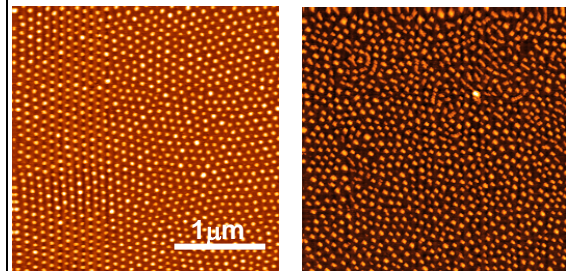
## 4. 研究成果

本研究課題の界面を利用したブロック共重合体単分子膜ナノパターンの構築として、(1) メディエータ（自己集合助剤）を介在させた高秩序ナノパターン形成、(2) ミクロ相分離構造の光制御、の二つ課題の研究を進めた。

### (1) メディエータを介在させた高秩序ナノパターン形成

水面にて溶媒のように振る舞う“液晶単分子膜メディエータ”の介在により、両親媒性ブロック共重合体、ポリスチレン-*block*-ポリ(4-ビニルピリジン) [PS-*b*-P4VP] の水面単分子膜のモルフォロジーが自在に制御でき、PS ドット(図 1a) または P4VP ドット(図 1b) が規則的に配列したナノドットアレイパターンを自在に作り分けできる手法を確立した。特に、親水部である P4VP 鎖がドットとなる構造は

、通常水面上では発現しない表面逆ミセル膜であり、本手法の有用性を示したものである。また、これらの構造は 20  $\mu\text{m}$  四方以上の領域にて大面積に得られることがわ

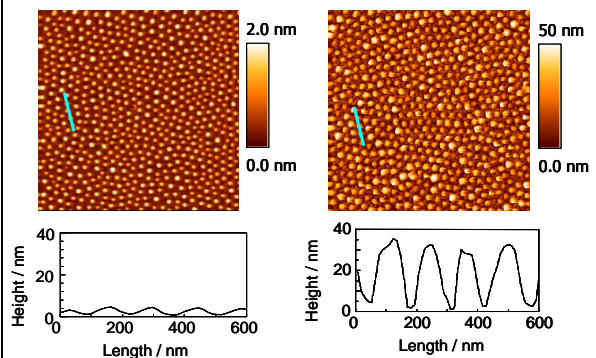


a) PSDットアレイ      b) P4VPドットアレイ

図 1. 本手法にて形成したブロック共重合体単分子膜のドットアレイパターン

かった。

これらの二つのパターンの応用展開を進めた。PS ナノドットアレイを PMMA 薄膜上に転写し、四酸化ルテニウムにて染色後、真空紫外光酸化(VUV)処理を行った。その結果、染色された PS ドットがマスクとなり PMMA 表面に高さ 50 nm 程度、幅 100 nm ほどのナノピラーを形成できることがわかり、PMMA 表面のナノ表面加工が達成されることがわかった(図 2)。



a) VUVエッチング前

b) VUVエッチング後

図 2. PMMA 表面に転写した PS ドットアレイパターン(左)と VUV 酸化によるナノ加工表面(右)の AFM 像

また、P4VP ドットアレイを利用した、金ナノ粒子や銀ナノ粒子をパターン上に固定化する試みを行った。その結果、金属ナノ粒子がそれぞれ P4VP ドットを認識して選択的に吸着し(図 3 上)、溶液と変わらないプラズモン吸収が得られることがわかった(図 3 下)。さらに、P4VP ドットアレイの P4VP ドットに選択的に金属塩を析出

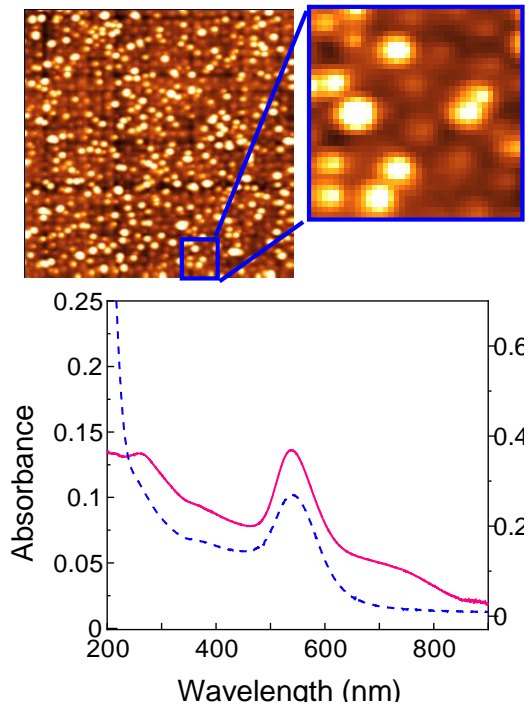


図3. P4VP 逆ミセルドットアレイ上に吸着した金ナノ粒子(粒径 50 nm)の AFM 像(上) および金ナノ粒子のプラズモン吸収(下)

させ、化学還元または VUV 還元を行うことで、金属 (Au, Pd, Pt) ナノクラスターアレイが得られることがわかった(図 4)。

これらの結果により、本手法にて得られる、表面ミセル PS ドットアレイおよび P4VP 逆ミセルドットアレイがナノプレートとして機能することを明らかにし、

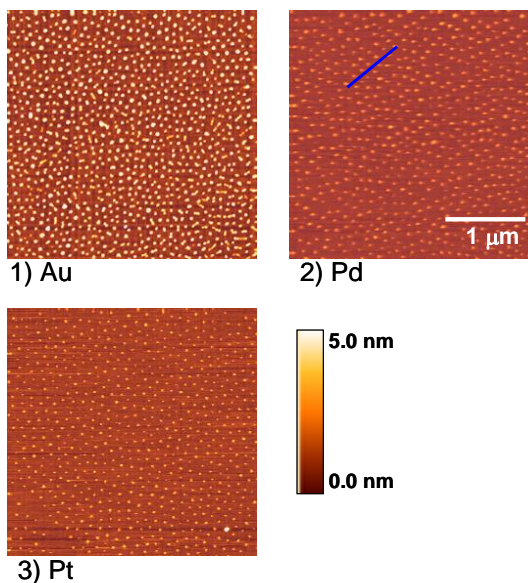


図4. P4VP 逆ミセルドットアレイをテンプレートとした金属クラスターアレイ(テンプレートとして使用した P4VP 逆ミセルは VUV により除去した。)

新たな高分子材料表面および金属ナノ粒子のナノ構造化手法を提案することができた。

## (2) ミクロ相分離構造の光制御

ポリジメチルシロキサン鎖を持つアゾベンゼンブロック共重合体を合成し、水面展開した単分子膜を固体基板上に転写することで二次元ミクロ相分離構造のパターンを得た。基板上に転写したミクロ相分離構造のパターンに、高湿度下にて 436 nm 直線可視光偏光照射をしたところ、偏光に対応した異方的なモルフォロジーが得られることがわかった(図 5)。これらの結果により、ミクロ相分離構造を光によって制御できる手法を提案した。

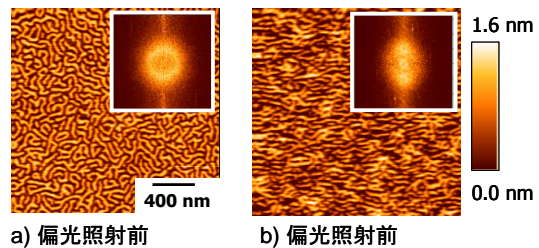


図 5. ポリジメチルシロキサン-*block*-ポリアゾベンゼンメタクリレート単分子膜の AFM 像: 紙面縦方向直線偏光を照射するとストライプ状のモルフォロジーが横方向に配向した。

## 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 8 件)

- ① Shusaku Nagano, Seiichiro Kodama, Takahiro Seki, Ideal Spread Monolayers and Multilayers Formation of Fully Hydrophobic Polythiophenes via Liquid Crystal Hybridization on Water, *Langmuir*, **24**, 10498-10504 (2008). (査読有)
- ② Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Nobuhiro Kawatsuki, Takahiro Seki, Photoalignment and Patterning of Chromonic/Silica Nanohybrid on Photocrosslinkable Polymer Thin Film, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 3259-3263 (2008). (査読有)
- ③ Harumi Murayama, Ab Bin Imran, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Masatoshi Kidowaki, Kohzo Ito, Yukikazu Takeoka, Chromonic Slide-Ring Gel Based on Reflection from

- Photonic Bandgap, *Macromolecules*, **41**, 1808-1814 (2008). (査読有)
- ④ Yuichi Morikawa, Takeshi Kondo, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, 3D Photoalignment and Patterning of Microphase Separated Nanostructure in Polystyrene-Based Block Copolymer, *Chemistry of Materials*, **19**, 1540-1542 (2007). (査読有)
- ⑤ Yuichi Morikawa, Takeshi Kondo, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Optical Control of Microphase Separated Nanostructures in Polystyrene-Based Liquid Crystalline Diblock Copolymer Thin Films, *Transactions of the Materials Research Society Japan*, **32**, 363-366 (2007). (査読有)
- ⑥ Shusaku Nagano, Yu Matsushita, Yuki Ohnuma, Satoshi Shinma, Takahiro Seki, Formation of a Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles of a Block Copolymer via Liquid Crystal-Hybridized Self-Assembly, *Langmuir*, **22**, 5233-5236 (2006). (査読有)
- ⑦ Sohei Kadota, Kenji Aoki, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Morphological conversions of nanostructures in monolayers of an ABA triblock copolymer having azobenzene moiety, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **284-285**, 535-541 (2006). (査読有)
- ⑧ Takayuki Uekusa, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Sharp temperature dependency of 2D spreading behavior in amphiphilic block copolymer at the air-water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **284-285**, 207-211 (2006). (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

- ① Tetsuya Kinumatsu, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Inversed Surface Micelle Formation and Functionalization via Block Copolymer Monolayer Hybridized with Low-molecular-weight Amphiphile, International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia 2008 (Nagoya), 2008年12月11日
- ② 衣松徹哉, 永野修作, 関隆広, 低分子化合物の共展開によるブロックコポリマー表面逆ミセル構造の発現と金属パターンへの展開, 第57回高分子討論会(大阪市立大学・杉本キャンパス), 2008年9月25日
- ③ 谷口大介, 永野修作, 関隆広, ブロック共重合体単分子膜のナノパターンを用いた高分子表面加工, 第57回高分子討論会(大阪市立大学・杉本キャンパス), 2008年9月25日
- ④ 谷口大介, 永野修作, 関隆広, ブロックコポリマー/液晶ハイブリッド単分子膜の高秩序ナノパターンを用いた高分子表面加工, 第57回高分子学会年次大会(パシフィコ横浜), 2008年5月29日
- ⑤ 衣松徹哉, 永野修作, 関隆広, 低分子化合物単分子膜の共展開によるブロックコポリマー表面逆ミセル構造の発現と金属ドットパターンの構築, 第57回高分子学会年次大会(パシフィコ横浜), 2008年5月29日
- ⑥ 衣松徹哉, 永野修作, 関隆広, 低分子化合物単分子膜のアシストによるブロックコポリマー表面逆ミセルの発現, 第18回日本MRS学術シンポジウム(日本大学理工学部), 2007年12月8日
- ⑦ 谷口大介, 永野修作, 関隆広, ブロックコポリマー単分子膜のナノパターン形成と高分子表面加工への応用, 第18回日本MRS学術シンポジウム(日本大学理工学部), 2007年12月8日
- ⑧ 谷口大介, 永野修作, 関隆広, ブロックコポリマー単分子膜のナノパターン形成と高分子表面加工への応用, 第56回高分子討論会(名古屋工業大学), 2007年9月20日
- ⑨ 衣松徹哉, 永野修作, 関隆広, 低分子化合物の共展開によるブロックコポリマー表面逆ミセルの発現, 第56回高分子討論会(名古屋工業大学), 2007年9月20日
- ⑩ 近藤剛司, 永野修作, 関隆広, アゾベンゼン部位を有するブロックコポリマー単分子膜の光誘起形態変化, 第56回高分子討論会(名古屋工業大学), 2007年9月20日
- ⑪ Shusaku Nagano, Yu Matsushita, Daisuke taniguchi, Takahiro Seki, Formation of a Highly Ordered Dot Array of Surface Micelles of a Block Copolymer via Liquid Crystal-Hybridized Self-Assembly, International Symposium on Macromolecular Complexes(MMC-12) (Fukuoka), 2007年8月29日
- ⑫ 谷口大介, 永野修作, 関隆広, ブロックコポリマー/液晶分子混合単分子膜の高秩序ナノパターンの形成とその機能化, 第56回高分子学会年次大会(国立京都国際会館), 2007年5月30日
- ⑬ 近藤剛司, 永野修作, 関隆広, アゾベンゼンを有するブロック共重合体単分子膜の光誘起形態変化, 第56回高分子学会年次大会(国立京都国際会館), 2007年5月30日
- ⑭ 衣松徹哉, 永野修作, 関隆広, 低分子化合物単分子膜のアシストによる両親媒性ブロックコポリマーの表面逆ミセル形成,

第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館), 2007 年 5 月 30 日

[図書] (計 4 件)

- ① 永野修作, 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能 第 II 編 第 12 章 液晶相を利用したナノ構造体の光配向制御, 190-195 (2009), シーエムシー出版
- ② 永野修作, 光機能性高分子材料の新たな潮流 - 最新技術とその展望 - 第 5 編 第 4 章 液晶相を利用したナノ構造体の光配向制御, 117-127 (2008), シーエムシー出版
- ③ 永野修作, 関隆広, 有機薄膜形成とデバイス応用展開 第 6 章 6. 疎水性共役高分子の単分子膜および Langmuir-Blodgett 集積膜の形成, 119-126 (2008), シーエムシー出版
- ④ 永野修作, 機能物質の集積膜と応用展開

第 4 章低分子にてアシストされた疎水性高分子の単分子膜展開法, 33-41 (2006) シーエムシー出版

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永野 修作 (NAGANO SHUSAKU)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 40362264