

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19681011
 研究課題名(和文) ブロックコポリマー薄膜による電気化学ナノ反応場 ～一軸配向ナノシリンドラーアレイ～
 研究課題名(英文) Electrochemical Reaction Field in Block Copolymer Thin Film ～Unidirectionally Oriented Nanocylinder Array～

研究代表者 伊藤 香織 (ITO KAORI)
 東京工業大学・資源化学研究所・助教
 研究者番号：00361791

研究成果の概要(和文)：

本研究では、すでに我々のグループで開発した両親媒性液晶ブロックコポリマーの薄膜マイクロ相分離としてメートルスケールの大面積に形成される垂直配向六方格子シリンドラー構造を高信頼性テンプレートに用いたナノ転写複合化プロセスを確立した。

研究成果の概要(英文)：

We have developed highly reliable nanostructured template film, in which newly designed amphiphilic liquid crystalline block copolymers show normally oriented and hexagonally arranged nanocylinder array structures in meter-sized area thin films. This success satisfies the above requirements applicable to industrial use and also guarantees their high regularity as reliable nanotemplates for structural transcription to and hybridization with various kinds of materials such as metal, semiconductors, and so on

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

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：ナノ材料創製

1. 研究開始当初の背景

本研究は、互いに混じり合わない非相溶性の複数の高分子を連結し、しかもそれぞれの高分子の分子量を単分散で規制したブロックコポリマーが、マイクロ相分離によって自己組織的に形成するナノメートルスケールの

高規則性ナノ構造を鋳型(テンプレート)とする金属ナノ構造の作製プロセスを開発することを目的とする。これは、個々に材料に合わせたナノ構造作製プロセスを最適化する従来型の探索に対して、高い構造信頼性、

寸法制御性、量産性をもつナノ規則構造をテンプレートに構造転写する材料汎用性の高いナノ構造作製プロセスを提供する。我々は、マイクロ相分離に液晶分子秩序を組み入れた両親媒性液晶ブロックコポリマーを開発し、この薄膜マイクロ相分離構造が極めて高い規則性と配向性を示すことを見出し、ドメインの親水性・疎水性コントラストに基づく様々な材料へのナノ構造転写プロセスを開発している。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ規則構造の高密度化によって飛躍的な高機能化が期待される冷陰極アレイ、情報記録メディア、ナノ電極あるいは光触媒の基本部材開発をめざし、この高分子ナノ構造をテンプレートとする金属または金属酸化物のナノ構造転写・複合化プロセスを開発することを目的とする。

3. 研究の方法

両親媒性液晶ブロックコポリマーを各種基板表面に製膜し、これをテンプレートに金属、酸化物、半導体、ポリマーなど各種材料への転写複合化プロセスを健闘した。

4. 研究成果

4-1. 酸化ルテニウムナノロッドの作製 (気相ドーピング+電子線照射)

マイクロ相分離構造薄膜を四酸化ルテニウムの水溶液の蒸気に晒すと、数分以内に PEO シリンダーに選択ドーピングされる。これは、生体組織や高分子などソフトマテリアルの電子顕微鏡観察において古くから利用されてきた試料作製法である。四酸化ルテニウム水溶液の濃度、温度、暴露条件を種々検討することにより、再現性良く定量的な選択ドーピングを最適化した。この膜を 60kV 電子線照射することにより、高さ数十ナノメートルのナノロッドアレイが基板全面に作製できた。XPS 測定より、ナノロッドは RuO_2 と RuO_3 の混合物と同定した。 RuO_x は金属性の電子伝導が期待される。約 1.5V 以上で指数関数的

に増加する電界放出電流を観測した。大面積かつ超高密度の冷陰極部材として、真空“ナノ”エレクトロニクスへの展開が期待される。

4-2. 鉛ナノロッドアレイの作製 (液相ドーピング+電子線照射)

上記のマイクロ相分離構造薄膜に四フッ化ホウ素鉛のアルコール溶液を滴下し、洗浄後、60kV 電子線照射を行った。数十分の電子線照射によって、高分子膜はほぼ定量的に分解除去され、基板全面に規則的に配列した鉛ロッドアレイが作製できた。四フッ化ホウ素鉛溶液の濃度、滴下量、保持時間、洗浄工程、電子線照射時間など作製プロセスの最適化によって得られた鉛ロッドアレイを Fig. 2 に示す。XPS 測定と分析電子顕微鏡による単一ロッドの電子線回折によって、金属鉛であることを同定した。さらに、基板を 350°C 以上に加熱処理によって、近接の鉛ロッドが融着したと考えられる不規則な液滴状ナノ構造を与えた。鉛の超電導状態の磁場進入長は数十ナノメートルと知られているが、この鉛ロッドアレイは 2K まで正の磁化を示した。このことは、鉛のナノ構造化による超伝導状態の消失と推測され、現在、詳細な構造依存性評価を行っている。

4-3. 酸化チタンナノワイヤの作製 (気相ドーピング+加水分解+焼成)

マイクロ相分離構造薄膜を四塩化チタンの蒸気に晒すと、数分以内に PEO シリンダーメインに選択ドーピングが起こった。四塩化チタンは、空気中の水分によって容易に加水分解する反応性の高い試薬のため、選択ドーピングされた膜を空気中に放置するだけで酸化チタンへの転化が予想される。この膜を空気中で焼成したところ、数ナノメートルのナノ粒子が“数珠”状に連なったワイヤが絡み合った構造が基板全面に観察された (Fig. 2)。XPS 測定と広角 X 線回折測定により、これらナノワイヤは結晶性の二酸化チタンと同定した。PEO シリンダー内で生成した酸化チタンナノ粒子が、焼成時の高分子テンプレート薄膜の熱分解過程と競争して融着するものの周期構造と垂直配向は失われ、ランダムに

横倒しになり絡み合ったものと推測している。今後、焼成工程の温度プログラムと雰囲気制御の最適化を行うことで、テンプレート構造を反映した垂直配向した酸化チタンナノロッドアレイの作製が期待され、比表面積の大きな光触媒や色素増感太陽電池の高効率電極への応用が期待される。

以上、両親媒性液晶ブロックコポリマーの特異なマイクロ相分離構造、垂直配向ナノシリンドラーアレイ構造をテンプレートとする転写複合化プロセスを開発し、材料適用範囲の広い金属および金属酸化物のナノ規則構造の作製に成功した。今後、作製プロセスの最適化と各ナノロッドの単結晶化や配向制御を検討することにより、自己組織化プロセスを利用した量産性に優れた電子材料への応用展開が期待される。

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 8 件 論文 6 件、解説 2 件)

1. R. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda
Smart block copolymer masks with molecule-transport channels for total wet nanopatterning
査読有
J. Mater. Chem., **18**(45), 5482-5491 (2008).
2. R. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda
Nanodimple arrays fabricated on SiO₂ surfaces by wet etching through block copolymer thin films 査読有
Jpn. J. Appl. Phys., **47**(6), 5039-5041 (2008).
3. A. Chen, M. Komura, K. Kamata, T. Iyoda
Highly ordered arrays of mesoporous silica nanorods with tunable aspect ratios from block copolymer thin films
査読有
Adv. Mater., **20**(4), 763-767 (2008).
4. J. Li, Jingze, K. Kamata, T. Iyoda
Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer

photolithography

査読有 *Thin Solid Films*, **516**(9), 2577-2581 (2008).

5. R. Watanabe, T. Iyoda, K. Ito
Nanostructured Titanium Oxide Fabricated vis Block Copolymer Template 査読有
Electrochemistry, **77**(3), 214-218 (2009).
6. R. Watanabe, K. Ito, T. Iyoda, H. Sakaguchi
Nanohole arrays fabricated on gold surfaces by total wet nanopatterning through block copolymer masks
査読有
Jpn. J. Appl. Phys., **48**(6, Pt. 2), 06FE08/1-06FE08/4 (2009)

解説

1. 鎌田香織、彌田智一、“高分子マイクロ相分離でつくる小さな反応容器 – 溶媒で満たされたソフトな細孔 –”、査読無、*現代化学*、2月号、52-58 (2009).
2. 伊藤香織、“高密度ポリマーナノシリンドラーアレイによるテンプレートプロセス”、査読無 *マテリアルインテグレーション*、**22**(9,10), 25-31 (2009).

[学会発表] (計 51 件)

招待講演のみ記す

1. “ブロックコポリマーの自己組織化相分離構造とナノテンプレートプロセス”、伊藤香織、*第 36 回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール*、蔵王、8 月 (2008. 8. 18).
2. “液晶性ブロックコポリマーのナノ相分離構造とテンプレートプロセス”、伊藤香織、*第三回機能性分子ミニシンポジウム – 最先端の化学をリードする女性科学者による講演会 –*、筑波大学、10 月 (2008. 10. 25).
3. “液晶性ブロックコポリマーのナノシリンドラー相分離構造とテンプレートプロセス”、伊藤香織、*電気化学会情報機能材料研究会・表面技術協会表協エレクトロニクス部会合同研究会*、東京、12 月 (2008. 12. 5).
4. “液晶性ブロックコポリマーのシリンドラー型ナノ相分離構造と機能”、伊藤香織、*日本化学会東海支部若手セミナー*、

- 名古屋、12月(2008.12.20).
5. “液晶性ブロックコポリマーのナノシリンドラー構造と転写・複合化”、伊藤香織、日本化学会第89春季年会、船橋、3月(2009.3.27)
 6. “液晶性ブロックコポリマー薄膜によるナノテンプレートプロセス”、伊藤香織、彌田 智一、第58回高分子学会年次大会、神戸、5月27-29日(2009).
 7. “Metallic Nanocylinder Array Templated with Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film”, K. Kamata, S. Suzuki, T. Sasage and T. Iyoda, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME2008)*, Honolulu, Oct. 16(2008).
 8. Fabrication of Metallic Nanocylinder Array using LC Block Copolymer Template”, K. Kamata, S. Suzuki, T. Sasage, T. Iyoda, *Japan-China Bilateral Workshop on Target Materials 2008*, 大坂大学 Nov.18 (2008).
 9. “Perpendicularly Aligned PEO Nanocylinder Array and its Templating Process”, K. Ito and T. Iyoda, *3rd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMME2008)*, Beijing, Nov. Xian, Nov. 6-8 (2008).
 10. “Metallic Nanocylinder Array via LC Block Copolymer Template”, K. Ito, Soichiro Suzuki and Tomokazu Iyoda, *The 4th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMME2009)*, Chengdu, China, Oct. Oct. 26-27 (2009).

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 香織 (ITO KAORI)
東京工業大学・資源化学研究所・助教
研究者番号：00361791

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者
なし