

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750214

研究課題名（和文） 高機能ナノデバイスを目指したマイクロ相分離巨大単結晶体の創製

研究課題名（英文） Fabrication of huge single crystal of microphase separation for Highly functional nano device

研究代表者

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：90401512

研究成果の概要（和文）：

現在のナノテクノロジーに要求される構造スケールである  $10^1$ nmオーダーの周期配列体を自己組織的に形成するブロックコポリマーのマイクロ相分離構造の制御を行った。側鎖液晶型ブロックコポリマーを用い、液晶性を利用した低分子液晶混合法、温度勾配法、ガイド基板法を用いることにより、膜面内の配列規則性を2桁向上させ、面外方向の構造アスペクト比を3桁まで引き上げることに成功した。更に、マイクロ相分離膜の自立膜化及び他物質への転写プロセスの開発し、構造膜の機能化への展開を行った。

研究成果の概要（英文）：

We controlled the microphase separation structure self-assembled by block copolymers which has  $10^1$  nm scale periodic structure necessary for the next nanotechnology. The blend method of low molecular liquid crystal, temperature gradient method and guide substrate method was applied for the film of the block copolymer with liquid crystalline side chain. It was accomplished that regularity of in-plane alignment increased by two orders and the aspect ratio of the structure along out-of-plane direction reached to three orders. Furthermore, we evolved functionality of the structure film by development of the process of free-standing film and templating process to other materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：マイクロ相分離、シングルグレイン、液晶、混合法、温度勾配法、超高密度磁気記録媒体、極端紫外光 (EUV) フォトニック結晶

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ材料開発の為に高分子の最大の特徴は、 $10^1$  nmオーダーに集中している自己組織化による高次構造の形成である。我々はその中で、互いに混じり合わない2種の高分子を

化学的に結合したブロック共重合体が形成するナノ相分離構造に注目している。独自に合成した側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体PEO-*b*-PMA(Az)を用い、シリコン基板上に製膜すると1段階のアニールで垂直配向

した六方配列ナノシリンダーを有するナノ相分離膜が得られることがわかっている。

その証拠となるナノ構造評価に関して、膜表面については従来通り、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることができるが、硬い基板上のナノ相分離膜内部構造を評価することは非常に困難であった。そこで、申請者はナノ相分離構造の規則性に着目し、基板ごと劈開することにより得られるナノ相分離膜断面を AFM で観察する方法を見いだした。ナノシリンダー相分離の容易劈開面が (100) 面であることを示し、ナノ相分離のテラス構造の観察に初めて成功した。この結果はまさしくナノ相分離構造体が 2 桁大きいスケールの結晶体として位置付けられる力学的な根拠である。

側鎖液晶型ブロック共重合体では垂直方向へのシリンダー配向性は 95% 以上の割合で保証されているが、上述の結果のように水平方向には配列方位の異なるマルチグレイン構造を有している。ナノ相分離ドメインを磁気記録媒体の 1 ユニットへ応用する場合、配列方位が異なるグレインが膜内部にランダムに存在すると、書き込み読み出しの際の位置決めが非常に困難であり、モノグレイン化が絶対条件である。更にナノ相分離体の応用展開の障壁となっているのが、ドメイン選択的に導入する機能性分子の導入量が少なく十分な機能を発揮できないことである。

## 2. 研究の目的

自己組織化法が実際に実用化に至るのが困難である最大の原因は、その自己組織化構造の制御が完全ではないことである。この状況を打破するために、側鎖液晶型ブロック共重合体が形成する規則配列ナノシリンダー構造の完全配向・配列制御を実現し、3次元理想配列モノグレイン(単結晶)体を作製することを目的とする。更に、超高密度磁気記録媒体、ウィルス・ナノ粒子分離用自立膜、極端紫外光 (EUV) フォトニック結晶などへの応用を進める。

## 3. 研究の方法

### (1) 温度勾配印加法

シリンダー構造のアスペクト比と向上させるために図 1 のように温度勾配を印加し、徐々に冷却する方法を用いた。

### (2) 低分子液晶ブレンド法

膜内の分子流動性を高め、構造欠陥を排除するために、液晶性ブロックコポリマーと相溶する低分子液晶を探索し、構造規則性の向上を行った。

### (3) ガイド基板法

六方配列シリンダーグレインは六方方向に生長することが明らかとなっている。多数

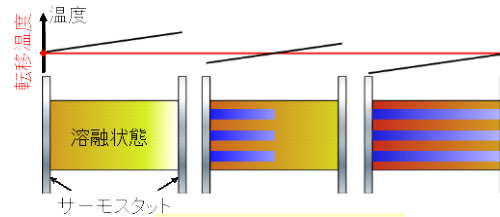


図 1. 温度勾配法

の相分離核が発生しても生長方位を揃えることができれば、実質上モノグレイン化できると考えられる。生長方位は周期的に凹凸加工されたガイド基板を用いた。

### (4) ウィルス・ナノ粒子分離用自立膜の作製

貫通シリンダー型マイクロ相分離膜を基板から剥離し、自立膜化することによりシリンダー径サイズの分離膜としての応用が考えられる。酢酸セルロースを犠牲層とした剥離法による自立膜化を行った。

### (5) 他物質への転写プロセスの開発

マイクロ相分離構造を他物質へ転写し、機能材料へ展開するために、プロセスの開発を行った。強度の高く、触媒担持体や 2 次テンプレートの使用に適すると考えられるシリカナノピラーの作製を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 温度勾配印加法による高アスペクト比ナノシリンダー構造の作製

液晶性ブロックコポリマーは液晶の相転移に伴い、球状からシリンダー型マイクロ相分離構造へ転移する。核発生と成長を制御するために、温度勾配を印可し、低温側から構造を成長させた。液晶転移及びシリンダー転移は 120°C で起こる。温度勾配率及び冷却速度の制御により転移成長面の膜内での移動速度を制御した。結果として 2°C/1 μm の温度勾配率、10°C/min の冷却速度で構造を作製した場合に、アスペクト比の高いナノシリンダーマイクロ相分離構造が得られた。冷却速度を落とした場合は、垂直配向以外の構造が出現した。転移成長面以外の領域においても、核発生し、ランダムな配向のシリンダー構造が現れたと考えられる。この方法で、表面側から 5 μm の垂直配向シリンダー構造が得られ、8nm 径のシリンダーのアスペクト比は 600 を超える値となった。

### (2) 低分子液晶ブレンド法による構造欠陥排除と高アスペクト比ナノシリンダー構造の作製

用いた低分子液晶は 5CB, 50CB, 8CB, 80CB である。PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub> の PMA(Az)<sub>49</sub> ユニットに対し低分子液晶を重量比 50% でブレンドし、2 wt% クロロホルム溶液を調整した。

PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>と低分子液晶の相溶性及びブレンド系の相転移挙動を調べるために示差走査熱量測定(DSC)を行った。シリコン基板上に作製したスピコート薄膜に対し、140℃で10分間、相転移温度近傍の112℃で24時間のアニールを施した。AFMにより薄膜の面積表面観察(4×16μm<sup>2</sup>)を行い、構造規則性及びグレインサイズの評価をおこなった。80CBブレンド薄膜(80CB重量比0~50%)を作製し、アニールを施した。作製したブレンド薄膜に対してAFMによりモアレパターンを観察し、グレインサイズを評価した。

DSC測定から、低分子重量分率0~50%の範囲でPEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>との相溶性が確認された。PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>薄膜、及び低分子液晶ブレンド薄膜のAFM位相像(1μm<sup>2</sup>)を図2に示す。ブレンド薄膜においても垂直配向シリンドラー構造が保持されていることがわかった。更に大面積観察から、PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>薄膜においては構造規則性の向上は見られなかったが、低分子液晶をブレンドした薄膜(特に80CBブレンド系)において、構造欠陥の少ない配列が観察され、グレインサイズの向上(1→100μm<sup>2</sup>以上)が確認された。アニール時における流動性の向上に加え、相溶性の不純物を混合させたことによって、液晶相転移及びマイクロ相分離相転移の核発生頻度が低下したためであると考えられる。

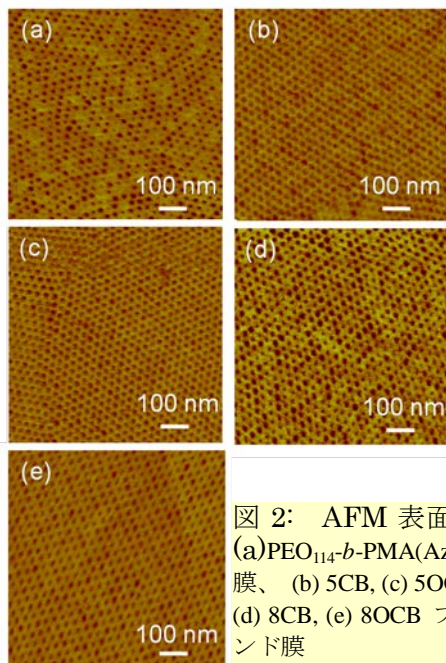


図2: AFM表面像  
(a)PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>膜、(b)5CB、(c)5OCB、(d)8CB、(e)80CBブレンド膜

AFM測定により得られた80CBブレンド薄膜表面のモアレパターンを得た。それぞれの膜においてマイクロ相分離の周期は一定であるため、モアレパターンの周期と方位はマイクロ相分離六方配列の方位を表す。今回PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>のみの薄膜ではグレイン

サイズが小さいため、明確なモアレパターンは観察されなかった。10%ブレンド薄膜では約3μmのグレインが複数観察され、20%ブレンド薄膜では約5μmのグレインが観察された。更に80CBの濃度が増加するほど単一グレインサイズが向上していることがわかった。また、80CBの濃度が増加するに伴い、膜表面に3nm程度の層状構造が観察された。これは液晶層間隔に相当する。マイクロ相分離構造は層状構造のステップ部分を超えて配列していることがわかる。液晶構造に関しては、PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>49</sub>薄膜ではメソゲンの傾いた過冷却スメクチックC相を形成するのに対し、80CBを20%以上導入することによってメソゲン傾きのないスメクチックA相をとることがわかっている。

更に、80CBブレンド膜では、膜厚10μmに及ぶ貫通シリンドラー構造膜を得ることに成功した。8nm径のナノシリンドラーのアスペクト比は1000を超える。本液晶性ブロックコポリマーは膜にすると、膜表面側で相転移が起こりやすいことがわかっている。しかし、シリンドラー構造成長速度と、相転移核発生頻度の関係から、膜厚が厚くなるに従い、成長面が届く前に内部で相転移核が発生する確率が高くなる。ブレンド膜は上述のように相転移核発生頻度が減少するために、表面からのシリンドラー構造が十分長い距離成長できるため、アスペクト比の高いマイクロ相分離構造が得られたと考えられる。

上述の結果から、側鎖液晶型ブロック共重合体と低分子液晶のブレンド膜が形成するマイクロ相分離構造には、膜のアニール温度での流動性ととも液晶分子間の相互作用が強い影響を及ぼしていると結論される。

### (3) ガイド基板法によるマイクロ相分離配列性の向上

リソグラフィー法により作製した種々の形のガイド基板上に、マイクロ相分離構造を形成させたところ、ガイドに沿ってマイクロ相分離構造が配列することがわかった。六角形ガイド内ではシリンドラー六方配列は完全に配列することがわかった。平行ラインガイド内においても、六方シリンドラー構造の(10)面がラインと平行になり配列が揃うことがわかった。ガイドの屈曲部分では配列補完が起こることがわかった。ガイドを基板全面に作製することにより、完全配列マイクロ相分離構造が得られることと考えられる。

### (4) ウィルス・ナノ粒子分離用自立膜の作製

ポリエチレンオキサイド(PEO)からなるシリンドラー内では、親水性物質の拡散が確認されている。この薄膜を基板から剥離した自立膜を得ることにより、透過・分離膜としての応用が期待される。薄膜を自立膜化するため

には、構造固定及び膜強度の向上が要件となる。本研究では光架橋性のchalconeを側鎖に有するPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Chal)<sub>70</sub>を用い、光反応機構の追跡及び、自立膜作製条件の最適化を行った。

基板にスピコート後、真空下80°C熱処理によりシリンダー型マイクロ相分離構造が確認された。この薄膜をアセトンに浸漬したところ、構造の崩壊が観察された。一方、313 nmの紫外光を照射したうえでアセトンに浸漬した場合は、浸漬前と変わらない構造が確認された。架橋が進行することでアセトン耐性が付与されたものと思われる。このアセトン耐性が付与された、という結果から、アセトンを用いた自立膜作製方法を採用した。この手法では酢酸セルロース膜上に剥離対象の膜を製膜し、酢酸セルロース膜をアセトンに溶解することで自立膜を得る。酢酸セルロースの溶液濃度やスピコート条件などの検討を行うことで、最大4 cm<sup>2</sup>の自立膜の作製に成功した。光学顕微鏡とAFM測定から、欠陥のない均一な膜であることが示唆された。

PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Chal)<sub>70</sub>薄膜のAFM断面測定から、膜を最短距離で貫通するPEOシリンダーが確認された。透過経路が可視化された例は極めて稀で、最適な構造を有する選択分離・透過膜への応用が期待される。

得られた自立膜を用いて、膜透過実験の予備検討を行った。今回用いた透過物質はRhodamine 6G、Rhodamine B、Sulfo Rhodamine Bの3種の低分子物質である。アニールを施していない貫通ナノシリンダー構造が形成されていない膜では、殆どローダミンは透過しなかった。それと比較し、貫通構造を形成させた膜では透過が確認され、それぞれ10分~20分の遅れ時間の後に一定速度の透過挙動が見られた。今後、2~16 nmで直径を制御することができる本自立膜を用いて、タンパク質、DNA及びウイルスの透過・分離が可能だと考える。

#### (5)他物質への転写プロセスの開発

マイクロ相分離構造の他物質へ転写するため、マイクロ相分離テンプレート法を用いた、ナノピラー配列体の作成を行った。垂直配向シリンダー型マイクロ相分離膜をシリカ前駆体(TEOS)溶液に浸漬し、親水性シリンダーへ選択的にドーピングした後、550°Cで6時間焼成を行った。FE-SEMを用い、マイクロ相分離ナノシリンダー構造が転写されたシリカピラー配列体が観察された。現状ではシリカピラー配列体の規則性は、元のマイクロ相分離テンプレートより低いことがわかる。今後、規則性及びピラーの高さを改良し、また、ピラー直径やアスペクト比を最適化することにより、1分子分離技術などの様々な応用へ展開できると考える。

#### まとめ

本研究により得られた高配列性シリンダー型マイクロ相分離構造と他物質への転写プロセスを融合することにより、EUVフォトリソグラフィ結晶としての利用や超高密度磁気記録媒体への応用が可能であると考えられる。また、マイクロ相分離理想配列体は精度の高いナノフィルターへの応用が期待される。

#### 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4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), 査読有り

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), 査読有り

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), 査読有り

4. Motonori Komura, Kazuhito Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, and Yoshio Iwasaki, “Laboratory-GISAXS Measurements of Block Copolymer Films with Highly Ordered and Normally Oriented Nanocylinders”, *Chem. Lett.*, 38(5), 408-409 (2009), 査読有り

[学会発表] (計12件)

1. 小村 元憲、吉武 篤史、彌田 智一、”液晶が誘起する垂直シリンダー型マイクロ相分離の形成過程”、第60回高分子学会年次大会、大阪、5月27日(2011)

2. M. Komura, Taro Kimura and T. Iyoda,

“Fabrication and Selective Permeation of Microphase-separated Free-standing Membrane with Visualized Transport Channels”, International Symposium: Advanced Science and Technology for Single Molecular Analysis of DNA and Related Molecules, Kyoto, Japan, Jan. 24 (2011)

3. M. Komura and T. Iyoda, “Liquid Crystalline Ordering Controls Hexagonal Cylinder Structure in Microphase-separated Polymer Film”, The 17th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME '17), Beijing China, Sept. 24 (2010)

4. M. Komura and T. Iyoda, “Liquid Crystalline Ordering Controls Hexagonal Cylinder Structure in Microphase-separated Film”, 5th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMME2010), Changzhou China, Sept. 21 (2010)

5. M. Komura and T. Iyoda, “Direct Observation of Formation Process of Microphase Separated Nanocylinders in Liquid Crystalline Block Copolymer Film”, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010), Tsukuba Japan, Aug. 8 (2010)

6. M. Komura and T. Iyoda, “Liquid Crystalline Ordering Controls Hexagonal Cylinder Structure in Microphase-separated Polymer Film”, The 3rd China-Japan Bilateral Workshop on IFE Target Materials&Fabrication Technology, 2010 (China), Hailar, China, Jul. 25 (2010)

7. 小村 元憲、彌田 智一、” Liquid Crystalline Ordering Controls Hexagonal Cylinder Structure in Microphase-separated Polymer Film”、第59回高分子学会年次大会、横浜、5月(2010)

8. M. Komura and T. Iyoda, “Liquid Crystalline Ordering Controls Hexagonal Cylinder Structure in Microphase-separated Polymer Film”, 4th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMME2009), Chengdu, China, Oct. 29 (2009)

9. M. Komura and T. Iyoda, “Liquid crystalline formation induced normally oriented cylinder microphase separation with anomalous aspect ratio”, The 1st Federation of Asian Polymer Society Polymer Congress (FAPS2009), Nagoya, Oct. 21 (2009)

10. 小村 元憲、継枝愛、彌田 智一、“側鎖液晶型ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造形成過程と構造欠陥排除”、第45回熱測定討論会、東京、9月29日(2009)

11. 小村 元憲、彌田 智一、“側鎖液晶型ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造形成過程”、第58回高分子討論会、熊本、9月16日(2009)

12. 小村 元憲、大庭索也、彌田 智一、“側鎖液晶型ブロック共重合体薄膜の構造評価と構造固定化特性”、第58回高分子討論会、熊本、9月16日(2009)

〔図書〕(計1件)

1. 著書「ソフトマター 分子設計・キャラクターゼーション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)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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：90401512