

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  
Simultaneous Dynamic Measurement of Transcription and  
Formation Processes of Ultra-anisotropic Cylinder Nanostructures

彌田 智一 (Iyoda Tomokazu)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授



研究の概要

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。

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。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。

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。

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、②NCA構造の光配向制御プロセス、③電極被覆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金属イオンのドーパした 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. これまでの成果

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 (図1)。

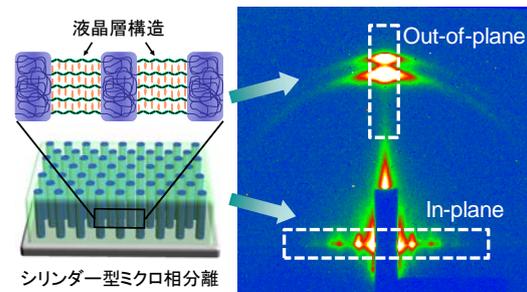


図1 ナノテンプレート用マイクロ相分離膜の構造模式図と実験室 GISAXS の2次元散乱画像

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(図 2)。これはシリカ前駆体が選択的に PEO シリンダー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。

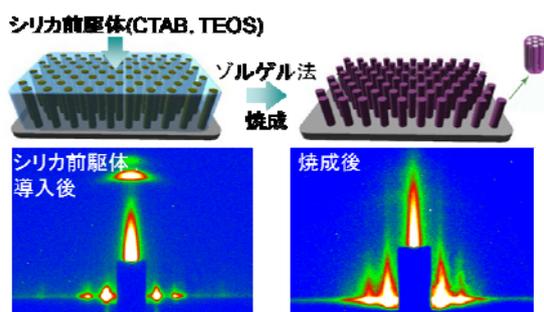


図2 ナノテンプレート法を用いたシリカナノピラー配列体作製と GISAXS 評価

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<sub>x</sub> 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。高規則性テンプレー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。

## 5. 今後の計画

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。

## 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

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.
2. Watanabe, R.; **Iyoda, T.**; Ito, K., Nanostructured Titanium Oxide Fabricated via Block Copolymer Template. *Electrochemistry* **2009**, 77 (3), 214-218.
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.
4. Mori, A.; Shikuma, J.; Kinoshita, M.; Ikeda, T.; Masaki, 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.
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.
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.
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.
8. Li, J. Z.; Kamata, K.; **Iyoda, T.**, Tailored Ag nanoparticle array fabricated by block copolymer photolithography, *Thin Solid Films* **2008**, 516(9) 2577-2581.
9. 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.
10. 垂直配向ナノシリリンダ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)