

戦略的創造研究推進事業  
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「高度情報処理・通信の実現に向けた  
ナノファクトリーとプロセス観測」  
研究課題「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの  
創製」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年03月

研究代表者：彌田 智一  
(東京工業大学資源化学研究所、教授)

## 1 研究実施の概要

本プロジェクトでは高分子ブロック共重合体が形成する、デカナノスケールの周期を有するナノ相分離構造をテンプレートとして用い、実用リソグラフィ技術及びビーム加工技術の加工下限界を超える微細構造デバイスの創製を目的とした。まず第一に、ランダムに配向したグレイン構造をもつ従来のナノ相分離構造に対して、液晶秩序を組み込んだ両親媒性ブロック共重合体を設計し、大面積に垂直配向したシリンダー型ナノ相分離膜を作製することに成功した。第二に、この高信頼性ナノ相分離膜をテンプレートとして用いた異種物質の選択的転写・複合化のプロセス開発(以下ナノプロセス)を確立した。第三に、工学的に利用できる高信頼性ナノ相分離構造の形成プロセスを多面的に追跡し、このナノ構造形成のための分子設計の指導原理の探索とこのナノ構造を利用した多機能分担型ブロック共重合体を設計・合成した。

昨今のナノサイエンス・ナノテクノロジーの隆盛は、半導体産業を支えてきたリソグラフィ技術やビーム加工技術の限界が見えてきたこと、電子の閉じ込めによる量子サイズ効果を始め、あらゆる材料のナノ構造化によってバルクにない特性が顕在化することへの期待、そして何よりもましてナノメートル領域の構造や性質を評価する技術が飛躍的に進歩しつつあることによる。2010年に訪れると予想される現方式のシリコン集積回路の微細加工限界(ムーアの法則の限界)に対して、分子や超微粒子を自己組織的に集積するボトムアップ技術が数多く提案されている。

我々はボトムアップ技術を以下のような開発戦略で研究を進めてきた。(1)最先端の微細加工技術の及ばないデカナノ( $\sim 10^1 \text{ nm}$ )領域の構造を機能分子から自在に形作る材料作製プロセスを開発する。そのために、(2)機能性モノマーから精密重合によって高分子ブロックを合成し、その自己組織化によるデカナノ構造体を作製する2段階ボトムアッププロセスを採用する。さらに、(3)得られたデカナノ構造体をテンプレートとして各種材料に構造転写あるいは複合化するプロセスを確立する。本プロジェクトでは基盤技術となる自己組織化プロセスを極め、各種材料への展開を通じて幅広い分野へ展開できる「高信頼性テンプレート」の創製を目指した。

上記した材料化学的アプローチによる高分子ナノ相分離構造テンプレートの構築と各種材料に転写・複合化する一連のナノファブリケーションプロセスは、高い“構造信頼性”と“生産性”が要求される。本プロジェクト研究では、上記のような背景と科学技術的要請に応えるべく、ナノ相分離構造が“工学的に使える”作製技術を基礎と応用から探求し、最大の応用展開と期待されるナノテンプレートとしてデカナノメートル領域の各種材料作製を実証することを使命とした。この目的のために下記の5項目を設定し、各チーム間の連携を取りながらプロジェクトを進めた。

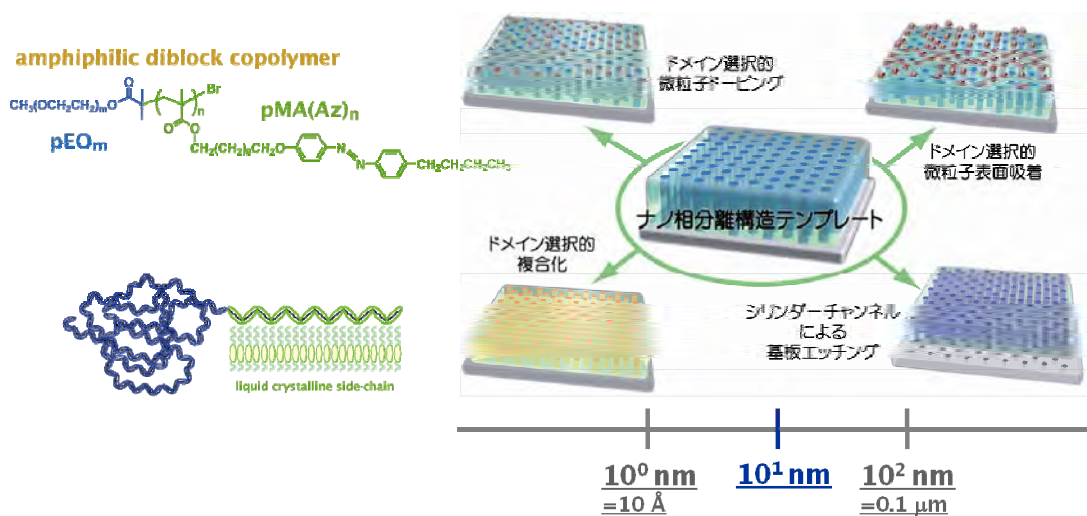


図1 ナノ相分離構造テンプレートの転写・複合化・基板加工プロセス

## 1. 高信頼性ナノ相分離構造の確立 (彌田グループ、吉田グループ、池田グループ)

### 1a. 高信頼性ナノ相分離テンプレートの大面積製膜

本プロジェクトで独自に設計・合成した側鎖液晶型ブロック共重合体からなる高信頼性ナノ相分離テンプレート薄膜を、株式会社ラボと連携し、マイクログラビア法を用いることにより、大面積で連続製膜することに成功した(3 研究実施内容と成果 3.1.1-1b 項参照)。自己組織化の利点である簡便性かつ大量生産性を最大限に活かした本手法により、高信頼性ナノ相分離テンプレートを容易に扱える形で提供するプロセスを確立した。本成果によって、2007 年度文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)を受賞するに至った。

### 1b. 側鎖液晶型ブロック共重合体の精密設計と合成

本プロジェクトの基幹物質となるポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン(Az)メソゲンを側鎖に有するポリメタクリレート(PMA(Az))からなる側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(Az)(第1世代ブロック共重合体)の精密重合及び大量合成法を確立した。この共重合体が形成する垂直配向シリンダー型ナノ相分離膜の高い配向性と高規則性は、様々な構造評価法(透過型電子顕微鏡(TEM)、電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、斜入射小角 X 線散乱法(GISAXS))によって確認した。この構造形成は膜内に含まれる液晶構造に起因していることを発見し、分子設計の指導原理を導き出し、多機能分担型ブロック共重合体へ発展させた(第2世代ブロック共重合体)。液晶メソゲン部位に光架橋ユニットを導入した場合、得られた膜構造の耐溶媒性と耐熱性の向上に成功した。

### 1c. ナノ相分離構造の完全配向制御

自己組織的に形成されるナノ相分離構造の配向制御を、光や電場などの外場印加法、基板ラビング処理法、単分子膜処理法によって実現した。外場印加法では、任意の方向へのシリンダー配向制御が期待され、自己組織的には困難である条件においても、シリンダー垂直配向制御が可能であることを実証した。単分子膜処理法では、垂直配向性の向上が見られた。また、液晶メソゲンの水平配向を利用した基板ラビング処理法により、膜面内完全一軸配向したシリンダー構造を得ることに成功した。

## 2. 垂直配向シリンダー型ナノ相分離構造の理解 (吉田グループ、彌田グループ)

従来のブロック共重合体に比べて極めて高い規則性と配向性をもつ垂直配向シリンダー型ナノ相分離構造の形成の起源を明らかにするために、分子構造同定、ナノ相分離構造評価(SAXS 等)、示差走査熱量計(DSC)測定による熱力学的解釈を行った。ナノ相分離構造の熱力学的界面が非常に薄いことが高い配列性の起源であり、液晶層の垂直配列性がナノシリンダーの垂直配向性をもたらしていることがわかった。プロジェクト期間内に得られた100種類以上ののぼる第1世代・第2世代ブロック共重合体に対し、上記の測定を系統的に行い、分子構造、ナノ構造、熱力学データのデータベース作製を行った。データベースの情報を基に、目的とするナノ構造を得るための、試料の選択、構造作製条件の選択ができるように管理体制を整えた。さらに、得られたブロック共重合体試料を上述のマイクログラビア法により大面積に連続製膜し、データベースとともに信頼あるナノ相分離テンプレートをプロジェクト内外の機関に提供し、共同研究を進めた。

## 3. 高信頼性ナノ相分離テンプレートの展開と応用 (彌田グループ、渡辺グループ、吉田グループ)

垂直配向シリンダードメインを形成するPEOの基本単位であるオリゴエーテル部は、酸素の非共有電子対を介して、各種カチオンと錯形成することが知られている。この特徴から、イオン伝導性に優れた媒体として、リチウムイオン電池から生体関連物質を対象とした分離膜まで、幅広い分野で応用されている。ナノシリンダー構造をもった薄膜内においても、水素結合、イオン性相互作用、配位結合などの化学的相互作用により、PEO鎖がイオンや電荷と高い親和性を示し、直径数ナノメートルの空間でのイオンの拡散や化学反応を引き起こすことが可能であることを実

証した。垂直配向ナノシリンダー構造中では、イオンの輸送・拡散が膜厚方向に一軸的に起こり、各種イオン、金属微粒子、有機分子は、ナノシリンダーの形状に追従したかたちで、選択的に固定化されることがわかった。ブロック共重合体のナノ相分離構造を化学的なナノテンプレートとしてとらえ、機能物質をナノメートル領域において成形・加工するプロセスは、ナノ相分離構造の高い規則性、配向制御性及び再現性を実現して初めて達成できる。すなわち、本ブロック共重合体がつくる“クオリティーの高いナノ相分離構造”だから故に成しえる技術である。ナノテンプレート機能の発現にむけ、具体的には次の4種の新ナノプロセスの開発を行った。

### 3a. ナノシリンダードメインへの選択的ドーピング

高規則・高密度ナノドット及びナノピラー作製の為のプロセス開発を行った。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、種々の高分子除去法と組み合わせることにより、下記物質をナノテンプレート構造由来の規則配列化することに成功した。①導電性、耐腐食性に富む昇華性を有する  $\text{RuO}_x$  ナノピラー、②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、③磁性を有するナノ(酸化)鉄粒子、④メソポーラス構造を有するシリカナノロッド、⑤蛍光材料である  $\text{CdS}$  ナノ粒子及び  $\text{ZnS:Mn}$  ナノ粒子。

### 3b. 各種ナノ粒子のナノ相分離膜表面への位置選択的配置

ナノ相分離膜表面での親水性シリンダードメインと疎水性マトリックスドメインの化学的コントラスト構造を利用し、表面に親水化又は疎水化処理を施した金ナノ粒子を、ドメイン選択的に配置することに成功した。

### 3c. ナノシリンダーのナノ反応場としての応用

ナノ相分離薄膜内の垂直配向型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目指した。ナノ反応場とした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、ナノ相分離膜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った。ナノ反応場とした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、ナノ相分離膜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ポリピロールアレイの作製に成功した。

### 3d. ナノ相分離膜を基板エッチング用マスクとして利用したナノ転写プロセス

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、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。

## 4. 次世代ナノ相分離テンプレートを目指した多機能分担型ブロック共重合体の開発(彌田グループ)

ナノ規則構造に基づく新奇な機能の発現を目指し、高規則性を有する  $\text{PEO-}b\text{-PMA(Az)}$  ナノ相分離構造への位置選択的な機能性ユニットの導入を試みた(第3世代ブロック共重合体)。導入点として選択した  $\text{PMA}$  末端又は  $\text{PEO}$  と  $\text{PMA}$  ブロック間に、合成化学的に機能分子を導入し、自己組織的な機能性ユニットの配列化を行った。

## 5. 多光束ビーム干渉による屈折率周期ナノ構造体形成(池田グループ)

多光束ビーム干渉では、その照射本数および入射角などにより様々な干渉パターンが発現する。光応答性及び液晶性を有するモノマーに三本のレーザー干渉光を照射し、光重合することによって、周期的な光学的異方性を有する新しいタイプの高分子周期構造体フィルムを作製し、その光学特性について検討した。

自己組織化法の最大の特徴は、リソグラフィ技術の描画限界を超えたナノ規則構造と、ドライプロセスでは困難な大量生産性である。本プロジェクトでは新たな分子設計を行うことで自己組織化構造の高い配列性と高配向性を実現し、更にナノ構造体の大量生産性を示すことができた(上記 1、2)。側鎖液晶型ブロック共重合体は応用展開に向けて、世界的にも更なる発展を遂げると期待する。本プロジェクトで行った高信頼性ナノ相分離テンプレートのナノ転写及びナノ複合化プロセスの開発では、本ナノ相分離膜が多くの物質に対してテンプレート機能を有することを実証した(上記 3、4、5)。転写・複合化された各種ナノ構造体の機能実用化には至っていないのが現状であるが、本プロジェクトで得られた知見・技術をもとに、分子構造、自己組織化過程及び転写・複合化プロセスの抜本的な改変も含め、更なる発展的研究を進める。又、容易に取り扱える高信頼性ナノ相分離構造テンプレートをプロジェクト内外に提供することで、各企業との産学連携研究も含め、今後飛躍的に実用化研究の幅が広がると考える。

## 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

以下7つの課題を設定しグループ間の連携を取りながらプロジェクトを進めた。

- ① 本プロジェクトの基盤材料である垂直配向ナノシリンダー構造薄膜のためのブロックコポリマー(第一世代)の開発が完了したので、多機能分担型(第二世代)およびピンポイント機能化(第三世代)ブロックコポリマーの開発を行う。  
[彌田グループ]
  - ② 100種類に及ぶブロックコポリマーのライブラリとデータベースを整備し、マイクログラビア連続製膜に成功したので、大面積製膜の高品位化条件の探索と積極的なサンプル提供を行う。  
[彌田グループ]
  - ③ 垂直配向ナノシリンダー構造膜の構造転写・複合化を吸着法、拡散法、電気化学法を中心に定量的な制御プロセスとして完成する。  
[彌田・吉田・渡辺グループ]
  - ④ 液晶配向ナノ規則構造膜、金・銀ナノ粒子の選択配列による表面プラズモン制御、異方性光学薄膜を開発する。  
[池田・渡辺・彌田グループ]
  - ⑤ 半導体ナノ構造形成による量子サイズ効果に加えて、ナノ粒子配列FET特性などナノ構造電子機能の探索を行う。  
[彌田・渡辺グループ]
  - ⑥ シリンダードメインの選択的エッチングによるナノ貫通孔アレイ薄膜を作製する。  
[彌田・吉田グループ]
  - ⑦ 本プロジェクトの両親媒性液晶ブロックコポリマー薄膜が形成する垂直配向ナノシリンダー構造の形成プロセスの理解と指導原理の探求を行う。  
[彌田・吉田グループ]
- \* 課題「自己組織化繊維転写プロセス」は当初の共同研究者中川勝(東工大助教授)が本課題を産業技術研究助成事業で求心的に推進するために中止した。

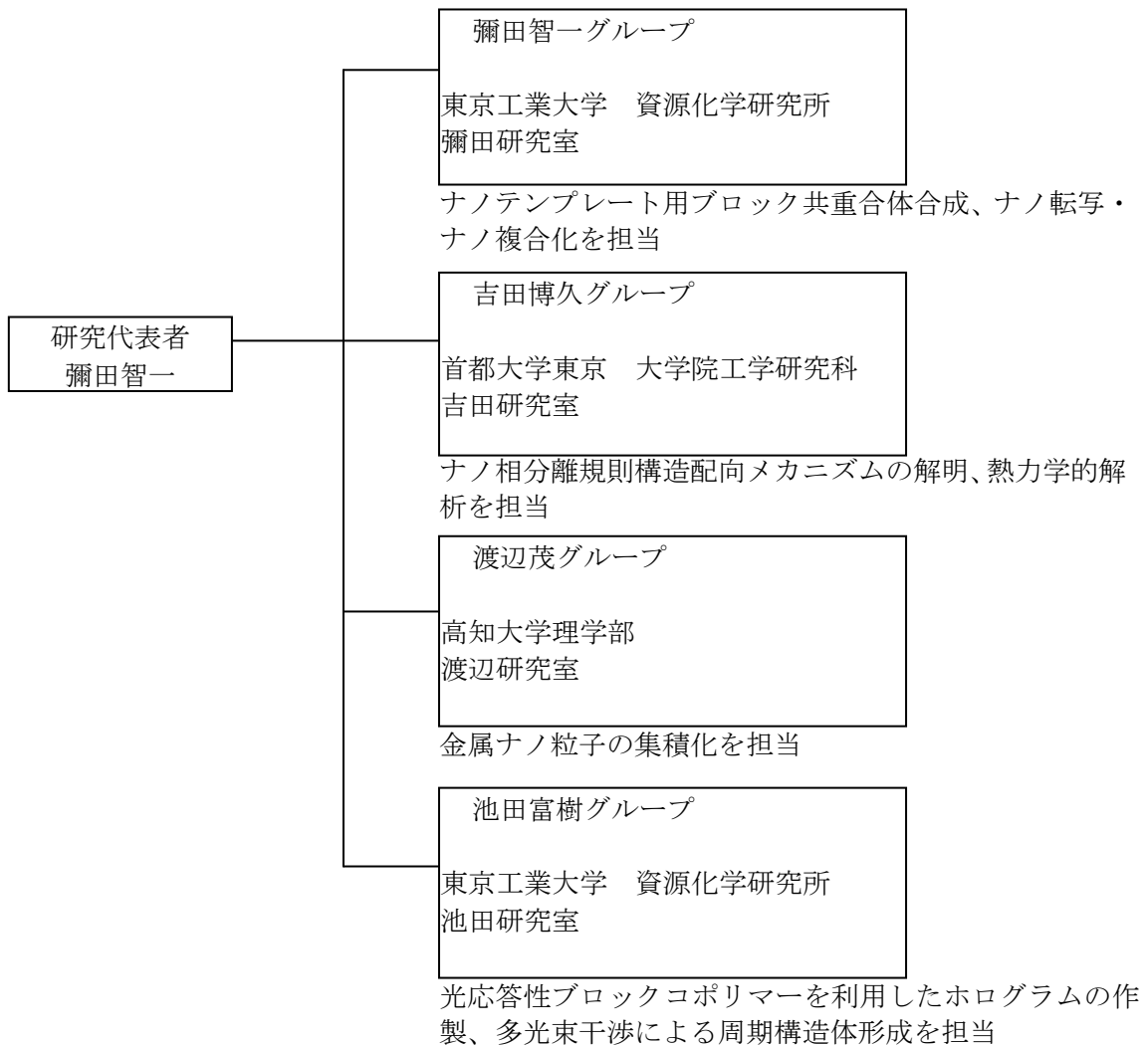
### (2) 研究の主なスケジュール

◆.....▶ 採択時計画  
◀.....▶ 実施期間

項目	平成 14 年 度(5ヶ月)	平成 15 年 度	平成 16 年 度	平成 17 年 度	平成 18 年 度	平成 19 年 度(12ヶ月)
実験室整備		◆.....▶ ◀.....▶	完了			
材料探索とナノ構造構築	◆.....▶ ◀.....▶				①	◀.....▶
ナノ相分離構造膜の大量生産	◆.....▶	◀.....▶		完了	②	◀.....▶
ナノ構造転写・複合化プロセス(新設課題)			◀.....▶		③	◀.....▶
自己組織化繊維の転写プロセス		◆.....▶ ◀.....▶	中止*			

ナノ構造パーツの合成と自己組織化			◆-----▶			
	←-----▶		完了			
ナノ光学機能				◆-----▶		
					④	←-----▶
量子機能探索				◆-----▶		
					⑤	←-----▶
ナノフィルター (新設課題)					⑥	←-----▶
ナノ構造形成メカニズムの解析 (新設課題)					⑦	←-----▶
まとめ						◆-----▶

(2)実施体制



### 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製 (東京工業大学 彌田グループ)

##### 3.1.1 高信頼性ナノテンプレートに用いるナノ相分離構造体の作製

###### (1) 研究実施内容及び成果

高信頼性ナノ相分離テンプレートを形成するブロック共重合体の精密重合度制御及び大量合成法を確立した。プロジェクト期間内に 100 種類以上のブロック共重合体を得られ、吉田グループとの共同で分子構造、熱物性、ナノ構造のデータベースを作製した。そのブロック共重合体試料をマイクログラビア法により大面積連続製膜することに成功し、信頼あるナノ相分離テンプレートをプロジェクト内外の機関に提供し共同研究を進めた。

様々な構造評価法により、ナノ相分離テンプレートの構造信頼性を実証し、また自己組織的に形成される構造を任意に制御するために、外場印加による配向制御を行った。その中で膜内に含まれる液晶構造がその高規則性・高配列性に起因していることを発見し、液晶メソゲン部位を合成化学的に変えることで、更なる高信頼性を目指した。また、液晶メソゲン部位に架橋ユニットを導入することにより、膜内構造の耐溶媒性・耐熱性の向上に成功した。本項目は、次項目以降の研究についての基盤研究と位置付けられる。

##### 1a. 両親媒性ブロック共重合体の精密重合度制御と大量合成

高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製を目指す本プロジェクトの基幹物質である、ポリエチレンオキシド(PEO)とアゾベンゼン(Az)メソゲンを側鎖に有するポリメタクリレート(PMA(Az))からなる両親媒性ブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(Az)の精密重合度制御と大量合成を行った。ナノ相分離テンプレートのシリンダー径・周期を制御するために PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>の各ブロック重合度 *m*、*n*を精密に制御することが必要不可欠である。

マクロ開始剤 PEO<sub>m</sub>-BMP の合成は図 1a.1 の方法を用いることにより、2~3 時間の反応で導入率ほぼ 100%、1 バッチ 30g スケールの大量合成に成功した。また、図 1a.2 に示す経路を用い Az をメソゲンユニットに含むモノマーを合成した。

重合度の異なるマクロ開始剤 PEO<sub>m</sub>-BMP (*m*=40,114,272,454)を使用し、原子移動ラジカル重合(ATRP)法による PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>の合成(図 1a.3)を行った。*m*の大きさに関わらず転化率 70~80%、精製収率 60~70%であり、仕込み比と重合度の間には相関関係があることがわかった。このことから仕込み比を調整することで任意の重合度の精密合成が可能となった。現段階で 1 バッチ 10 数 g までの大量合成が可能である。これまでに分子量・組成比の異なる 100 種類以上のポリマーの大量合成を行い、各ポリマーの分子構造、熱物性、ナノ構造のデータベースを作製した。これにより、後述のテンプレートとしての応用展開探索に十分な試料環境が整い、共同研究者、外部

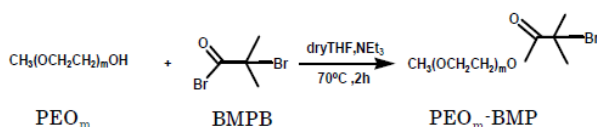


図 1a.1 PEO<sub>m</sub>-BMP マクロ開始剤合成

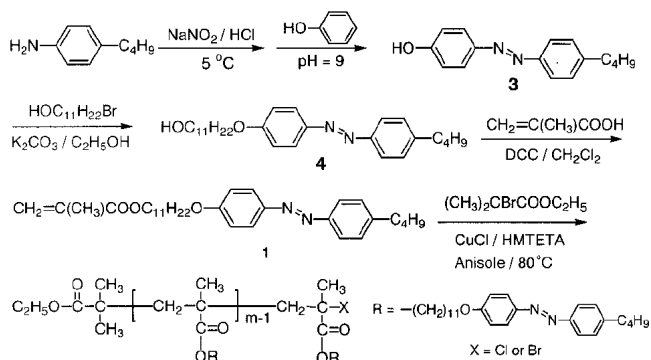


図 1a.2 MA(Az)モノマーの合成

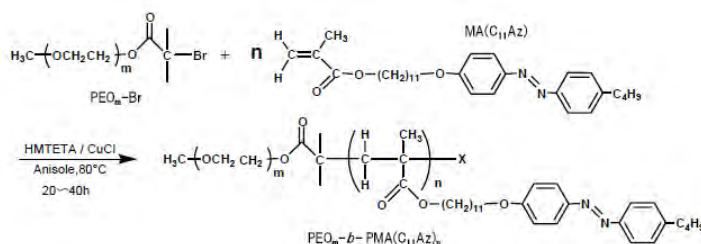


図 1a.3 ATRP 法による PEO-*b*-PMA(Az)の重合



研究機関への要求に適合した信頼あるサンプル提供が可能になった。

### 1b. ミクロ相分離構造薄膜の大面积連続製膜 — ナノ規則構造の工学的利用に向けて —

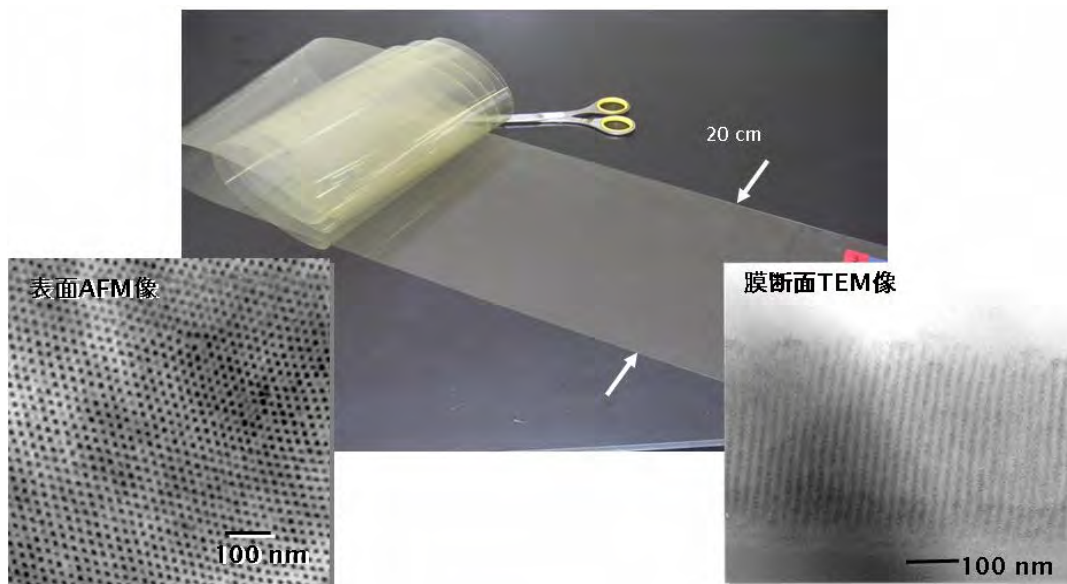


図 1b.1. マイクログラビア印刷によるロール型ペットフィルム基板に連続製膜  
左: 膜表面の AFM 位相像 右: 膜断面の TEM 像

半導体微細加工技術と対峙して、ナノ規則構造を自己組織化によって作る最大のメリットは大量生産性である。また、微細構造を観察すればするほど顕微鏡視野は狭まって、ナノ規則構造がどのくらい広い範囲まで及んでいるのかわからなくなる。自己組織化プロセスに基盤をおく以上、ミクロ相分離構造の工学的な利用のためには大量生産性と再現性は必須の課題である。我々は、印刷技術の一つであるマイクログラビア®コーティング技術((株)ラボ)を適用し、PEO-*b*-PMA(Az)のトルエン溶液から 20 cm 幅のロール型 PET フィルム基板へ 80-100 nm 厚で大面积連続製膜を行った。加熱処理も含む製膜速度は毎分 2 m である。巻き取られた薄膜全面に垂直配向したナノシリンドラー構造を確認した(図 1b.1)。顕微鏡視野内で観察されてきたナノ規則構造を手で取り扱えるスケールまで大量生産することは、品質保証したサンプルを提供するうえで必須である。最近、実験室レベルの連続製膜機を導入し、共同研究を通じた幅広い材料科学に展開するためのサンプル提供体制を整えている。大量に生産されるサンプル膜の品質管理は、ライン検査用 AFM による表面ナノ構造観察の自動化によって行っている。

ブロックコポリマーの作るナノ相分離構造は自己組織化プロセスであり、人知の及ぶナノ構造形成ではない。我々のブロック共重合体も加熱処理によってナノシリンドラー構造が形成され、垂直配向する。ただし、シリンドラー周期に匹敵する 50nm 以下の薄膜や数ミクロン以上の厚膜では、ランダムに配向した“多結晶”グレイン構造が得られる。このナノ規則構造を工学的に利用するためには、完全に配向制御できる製膜条件を見出したり面内配向と垂直配向を制御できることが望ましい。我々は、“なすがまま”の自己組織化構造を“思い通りに”制御することについても光配向や電場配向などの方法によって実証している。

### 1c. ナノ構造評価と生成過程

材料技術の発展のためにはナノ構造の精密な評価が必要不可欠である。我々の垂直配向ナノシリンドラー型ミクロ相分離膜の実像構造評価には透過型電子顕微鏡(TEM)、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いてきた。膜表面では図 1c.1(a)の AFM 位相

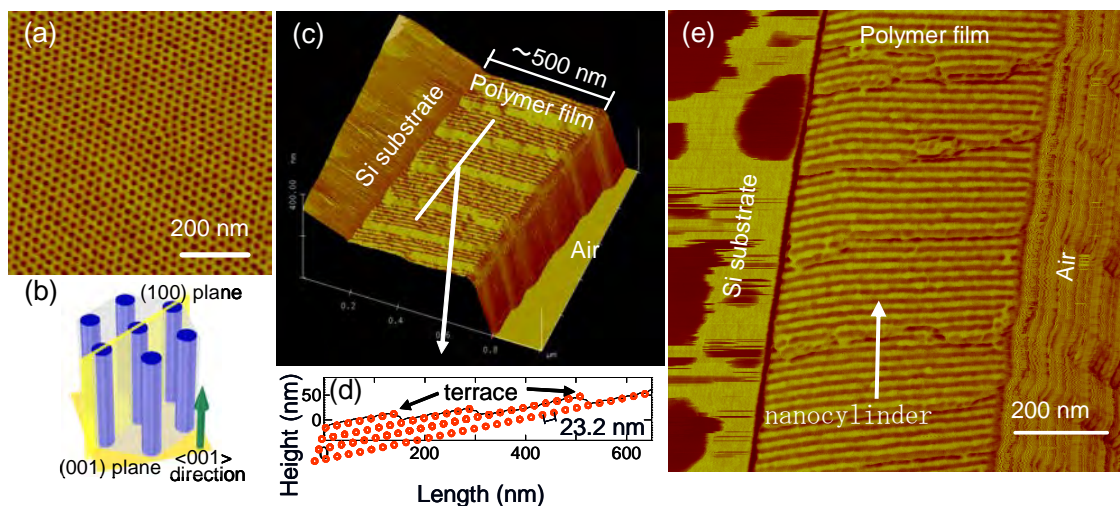


図 1c.1. (a)ナノシリンダー相分離膜の表面 AFM 位相像、(b)ナノシリンダー相分離構造方位。断面 AFM 形状像(c)と位相像(e)。(d)テラス構造を示す高さプロファイル。

像に示すように、同構造(001)面にあたる六方配列したドット状の構造が観察された。高分子膜内部構造評価には超薄切片法を用いた TEM 観察及び破断面の FE-SEM 観察などが有効であることが知られている。我々は新たに、未染色試料に対して簡便に測定ができる AFM 断面観察法を開発した。PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>51</sub> の AFM 断面像を図 1c.1(c)、(e)に示す。基板界面から膜表面まで膜断面全面にわたりシリンダーの貫通が確認された。図 1c.1(d)の高さプロファイルに理想六方配列構造をフィッティングすることにより、ナノシリンダー型マイクロ相分離膜が、その(100)面で劈開されるということが明らかになった。この劈開性という力学的性質からも、マイクロ相分離体が2桁大きいスケールでの結晶体であると結論づけられる。

また、AFM が in-situ 測定可能であるという利点を活かし、温度制御型 AFM により膜断面の構造変化の観察を行った。この観察から膜厚 500 nm 以上の膜において生じるシリンダー屈曲が液晶相転移に由来するということを明らかにした。

信頼性の高いナノ構造体を作製するにあたり、上述の顕微鏡視野内の構造評価と相補的に膜全体の平均構造評価が必要不可欠である。平成 18 年度に導入された薄膜用超小角入射小角 X 線散乱(GISAXS)装置 Nano-Viewer ((株)リガク)により得た CCD イメージ及びプロファイルを図 1c.2 に示す。面内プロファイル(b)にヘキサゴナル配列シリンダー構造が観測され、面外プロファイル(c)に液晶レイヤーが観測された。これは液晶構造に支持された垂直配向ナノシリンダーを示している。従来報告されているマイクロ相分離膜の GISAXS 測定のほとんどは放射光を用いたものであり、今回、実験室レベルの装置で面内・面外方向に明瞭な散乱ピークを検出し

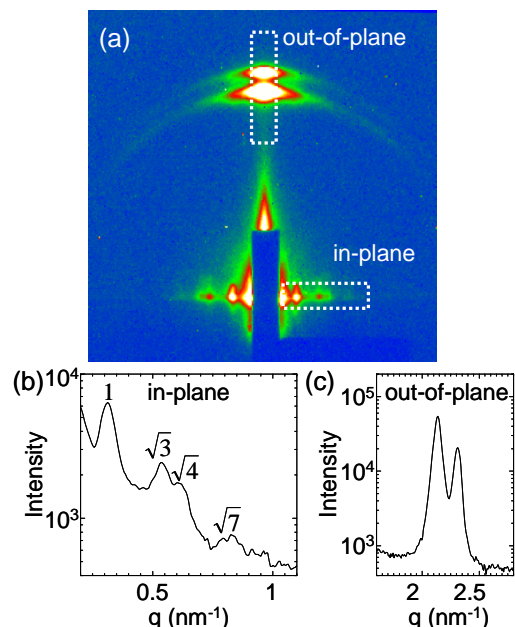


図 1c.2. GISAXS-CCD イメージ(a)と面内(b)、面外(c)プロファイル

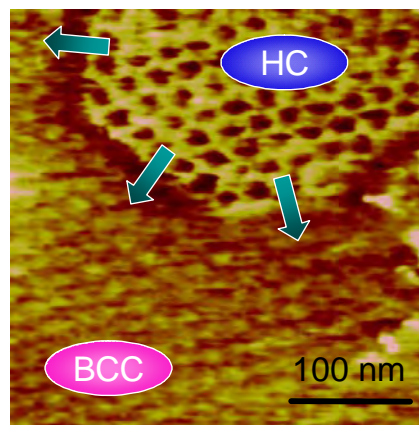


図 1c.3.相分離生長過程 AFM 像



たことは、ナノシリンダー相分離構造の極めて高い規則性と配向性を示している。

垂直配向シリンダー構造発生過程を調べるために、探針側を低温にした温度勾配型 AFM 測定を行った。試料作製アニール温度 140°C では球状のマイクロ相分離構造(BCC)が観察され、その(110)面が表面に出ていることが明らかになった。試料台温度 131°C でシリンダー型マイクロ相分離(HC)構造が発生し、生長する様子が観察された(図 1c.3)。秩序-秩序転移(OOT)と呼ばれるこの転移において、PEO-*b*-PMA(Az)は転移核発生及び生長の過程をとおして、垂直配向シリンダー構造を形成することがわかった。その生長はグレイン内の六方配列に起因し、六方方向に優位に起こることがわかった。通常 OOT の研究には温度可変 SAXS による平均的構造転移評価及び、クエンチ・染色した試料を超薄切片法で切り出した試料に対する TEM 測定が使用されてきた。今回温度制御型 AFM を用いることにより初めて、OOT を実像 *in-situ* でとらえることに成功した。

#### 1d. ナノ相分離構造の膜内配向制御

##### ① 光配向制御

PEO-*b*-PMA(Az)のマイクロ相分離構造の最大の特徴は、垂直配向したシリンダー相構造が広い範囲で観察され、基板、製膜溶媒、雰囲気など製膜プロセスにあまり依存せず再現することが挙げられる。現在、我々は、この特異なシリンダー構造の形成が、結晶性 PEO と液晶性 PMA(Az)の強い分子間相互作用ならびに両者の急峻な界面構造が形成因子と考えている。この PEO-*b*-PMA(Az)薄膜の工学的利用を視野に入れると、いかなる作製条件においても望みの配向方向を実現することが期待される。加熱処理した PEO-*b*-PMA(Az)薄膜は、概ね垂直配向シリンダー構造を形成するが、膜厚が 50 nm 以下の薄膜あるいは数  $\mu\text{m}$  の比較的厚い膜では垂直配向と面内配向が入り交じったマルチグレイン構造を示す。そこで、我々は PEO-*b*-PMA(Az)の側鎖アゾベンゼンの光異性化反応による分子配向を利用したシリンダー相構造の光配向制御を考案した。これらの薄膜の加熱処理の際に光照射すると、完全に垂直配向したシリンダー構造が形成する。この光配向の実験は、シリンダー構造がランダム配向したマルチグレイン構造の薄膜を対象に、加熱処理の冷却過程でアゾベンゼンの *trans-cis* 光異性化反応を誘起する紫外光を照射することによって行った。アゾベンゼンの分子配向変化は紫外可視吸収スペクトルによって追跡し、AFM によ

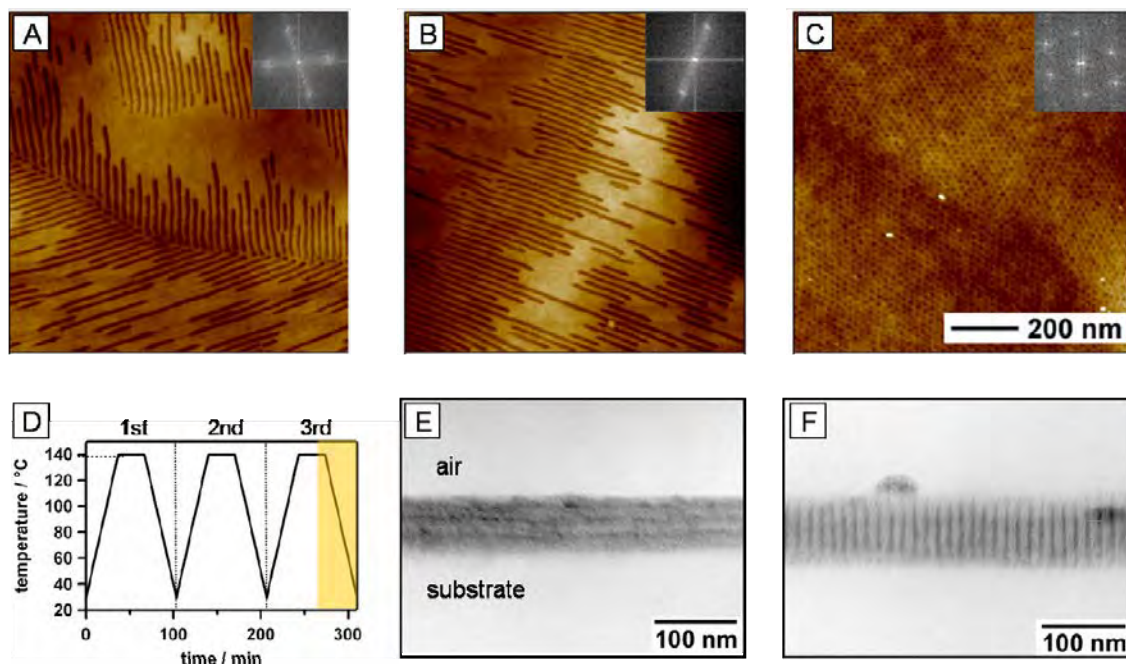


図 1d.1 PEO-*b*-PMA(Az)薄膜の加熱冷却処理を 3 回行い、各処理後の表面 AFM 像を観察した。3 回目の冷却過程において、非偏光照射を施した((A)1 回目、(B)2 回目、(C)3 回目)。温度プロファイルは(D)に示した(黄色部分にて光照射を行った)。サンプル C の未露光部(E)及び露光部(F)の断面 TEM 像からも膜内配向の制御が確認できた。

る表面観察と膜断面 TEM 像によってシリンダー構造の配向変化を評価した。アゾベンゼンの光配向制御は、(1)屈曲構造の *cis* 体から棒状構造の *trans* 体への異性化において分子長軸が等方的に再配向すること、および(2)*trans* 体の光吸収の効率(モル吸光係数)が分子長軸と入射光の電場ベクトルの方向が一致した場合に最も大きく、直交した場合に最も小さくなることから誘起される。つまり、2次元平面に分布したアゾベンゼンに直線偏光を照射した場合、配向選択的な光吸収、光異性化、分子長軸の等方的再配向が繰り返され、結果的にアゾベンゼン長軸は照射光の偏光面と直交する方向に配向する。この光誘起分子配向を適用すると、熔融状態からスメクティック液晶相を形成する過程で入射光軸方向に配向したアゾベンゼン分子が核となって液晶相の配向が決定され、その結果として、シリンダー構造の垂直配向が誘起されることが明らかとなった。シリンダー構造の面内配向を示す線状 AFM 像が非偏光照射によって垂直配向シリンダー構造を示唆する六方格子配列したドットパターンに変化したこともこれを指示している(図 1d.1)。本法は、光照射によってシリンダー構造の完全な垂直配向を実現するだけでなく、光照射方法によって配向パターン形成や表面レリーフ構造への展開が期待される。

## ② 電気化学配向制御

PEO-*b*-PMA(Az)薄膜を支持する基板は、(100)Si ウェハ、ITO 電極、PET フィルムを用い、アセトン中 15 分間の超音波照射をすることによりあらかじめ洗浄した。2.5 wt% PEO-*b*-PMA(Az)のトルエン溶液をキャスト法(膜厚約 1  $\mu\text{m}$ )、スピコート法(膜厚約 100 nm)により基板上に展開することで、対応する膜厚をもつ薄膜を作製した。相分離構造の配向制御は、50  $^{\circ}\text{C}$  にて 48 時間熱処理を施した膜を作用電極とし、対極に白金線、参照電極に Ag/AgCl を用いて、50  $^{\circ}\text{C}$  の 0.5 M KBr 中にて電圧を印可することにより行った。ランプ波、三角波、矩形波の三種類の電圧印加モードにより形成するナノシリンダー配列の電気化学的な配向制御を検討した。それぞれの測定パラメータは、設定電圧、電気量、電解質濃度、温度が挙げられ、系統的にそれらのナノ構造の配向に与える影響を評価した。

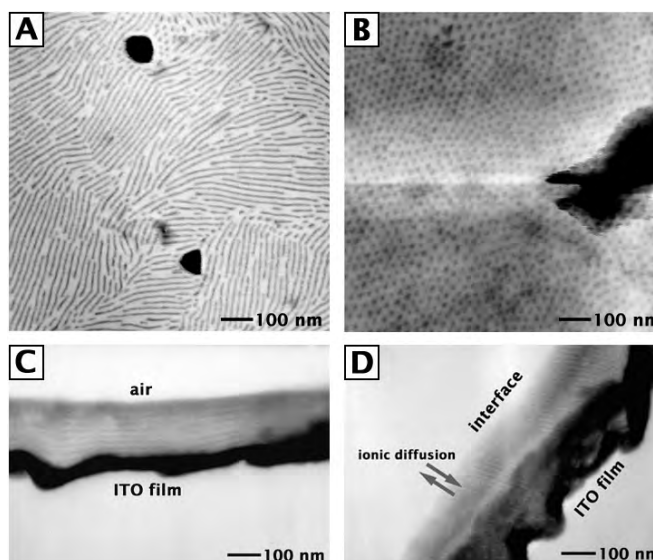


図 1d.2 (A)(B)電解電位 $\pm 1$  V の三角波を印加前後の PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub> 薄膜の表面 AFM 像及び (C)(D)ITO/PET 基板を用いて同様の電場印加を行った前後の断面 TEM 像。

ブロック共重合体のナノ相分離構造の配向制御と複合化の両ステップに最適なシステムとして電気化学的手法を用いることを提案してきた。製膜後に熱処理を施した PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub> キャスト膜の AFM 表面観察により、主に面内配向した直径 8 nm の PEO シリンダーのマルチドメイン構造が観察された(図 1d.2A)。電解液中における同サンプルへの電気化学的な電圧印加をスキャン速度 100 mV/s において $\pm 1$  V の範囲で三角波モードにおいて、15 分間行くと、シリンダーの面内配向は消失し、大きい表面荒さを伴う平均径約 5 nm のドットが形成した。さらに三角波モードにおける 15 分間の電圧印可により、数 100 nm の膜欠陥の形成が伴うものの、直径 8 nm の PEO ドットが六方格子型に配列することがわかった(図 1d.2B)。電圧印加前後における薄膜中のナノ構造変化は、ITO 蒸着型 PET フィルム上のスピコート薄膜の断面像を TEM により観察した。平行配向した製膜後のナノシリンダーは(図 1d.2C)、電圧印加後基板に対して垂直に配向していることが分かった(図 1d.2D)。別途に行った SAXS 測定により、本ポリマーの最安定相分離構造は、六方格子型シリンダーであることがわかっている。これらは、観察されたドットが PEO 六方格子型シリンダーの(001)面に由来するナノパターンであるといえる。この検討から、電気化学的な配向制御の可能性

が示唆され、詳細にランプ波、矩形波などの電圧印加モード、設定電圧、電気量、電解質濃度、温度などのパラメーターがナノ構造配向に与える影響を調査した。

矩形波の電圧印加は、上記製膜法および熱処理法を適応した  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{47}$  薄膜を用いて行った。AFM 観察により、 $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{47}$  キャスト膜表面には、熱処理後において、直径 8 nm の PEO シリンダーの面内配向構造が観られた。同サンプルを作用電極とし、電解液中における矩形波の電圧印加(±1 V、保持時間 1 分)を 10 分間、15 分間行ったところ、面内配向に加え面外方向に配向した PEO シリンダーの数 100 nm のマルチドメイン構造が新たに形成することが分かった。さらなる電圧印加により(~45 分)、六方格子型に配列した直径 8 nm の PEO ドットパターンが観察された(図 1d.3)。別途行った断面 TEM 像により PEO シリンダーの完全面外配向が確認されたことより、観察されたドットは PEO 六方格子型シリンダーの(001)面に由来するナノパターンであるといえる。矩形波の電圧印加は、膜内の電解質イオンの拡散効率が高いため、PEO ナノシリンダーをチャンネルとしたイオンの輸送現象に付随する配向制御が可能となったと考えられる。設定電位を ±500 mV、保持時間を 1 分間とした

矩形波を印可したところ、面内配向構造が観された  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{47}$  キャスト膜表面(図 1d.4A)には、直径 8 nm の PEO シリンダーの面内配向に加え垂直配向した pEO シリンダーの数 100 nm のマルチドメイン構造が新たに形成した(図 1d.4B)。さらなる電圧印加により(~45 分)、六方格子型に配列した直径 8 nm の PEO ドットパターンが観察された(図 1d.4C)。電圧印可後における PEO シリンダー内の電解質イオンの存在は、 $\text{NaClO}_4$  水溶液を用いた矩形波印加を行った薄膜の IR スペクトル測定により評価した。製膜直後には観察されなかった  $\text{ClO}_4^-$  の伸縮振動に帰属される  $1110\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収帯が電圧印加後あらたにみられた。以上の結果から、電気化学的配向制御のメカニズムは、

電極間に誘起されるイオン拡散と PEO ブロックによるイオン伝導性に基づくものであると考えられる。ブロック共重合体の自己

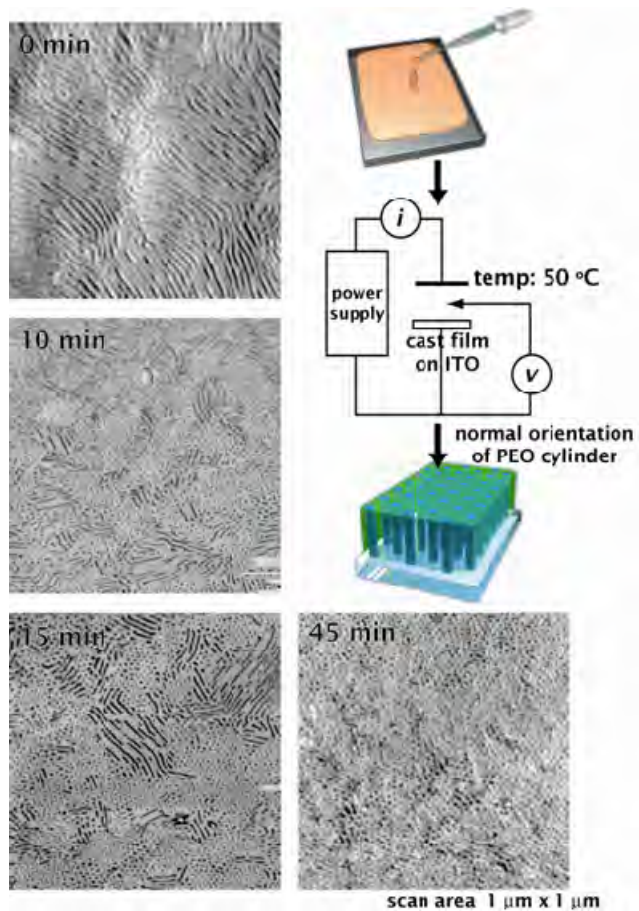


図 1d.3 電解電位±1 V の矩形波を印加した際の  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{47}$  薄膜の表面 AFM 像変化。印加時間の経過に伴う PEO ナノシリンダーの配向変化をとらえた。

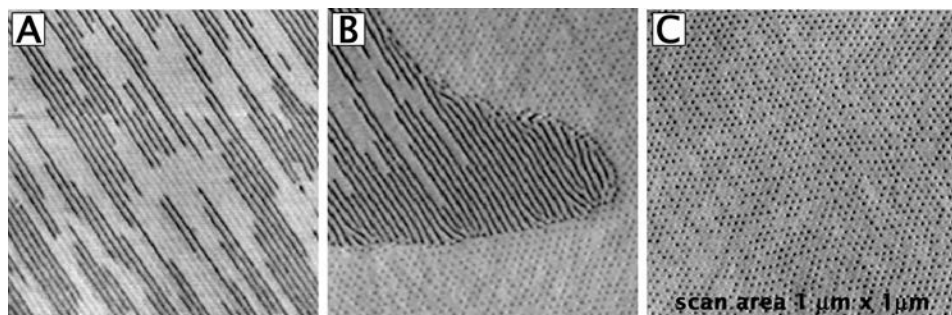


図 1d.4 電解電位±0.5 V の矩形波を印加した際の  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{47}$  キャスト膜の表面 AFM 像変化。印加時間は、(A) 0 min, (B) 15 min, (C) 45 min とした。



組織化により階層的につくられたナノ規則構造は、テンプレートによる構造転写や ナノインプリントなどの工学的加工プロセスに利用する場合、①自己組織化に基づく相分離構造の配向制御と②電子・磁気・光学的特性に優れた金属や共役系高分子との複合化からなる階層的作製技術を開発する必要がある。以上報告した検討・結果は、相分離構造の配向制御とナノ複合材料の構築を同時に満たす高分子ナノ材料の簡便な加工方法としての電気化学的な配向処理を含む本ナノ構造作製の有用性を示している。

本来、膜機能は膜を貫通する輸送・反応チャンネルに基づくこと、また生体膜の精緻な膜機能としてイオンチャンネルや膜タンパク質が脂質二分子膜を貫通する構造を利用した機能発現場であることを考えると、ここで述べたナノ相分離構造の配向制御に関する成果は、ブロックコポリマーの示す様々なマイクロ相分離構造を“思い通り”に制御し、工学的応用へつなげる重要な技術といえる。

### 1e. ミクロ相分離構造の固定化

#### ① カルコンを液晶メソゲンとする両親媒性ブロック共重合体

PEO-*b*-PMA(Az)が形成する高配向・高配列性を示すナノシリンダー型マイクロ相分離膜が得られ、それをテンプレートとして用いることにより、後述の様々な材料へのナノ転写・ナノ複合化の成果を挙げてきた。更にテンプレートとしての応用展開の幅を広げるためには、ナノシリンダー型マイクロ相分離構造を固定化することが必須課題である。そこで、第2世代両親媒性ブロック共重合体として、メソゲン部分に架橋性ユニットを導入し、ナノ構造の溶媒・熱耐性の向上を目指した。

工学的に扱いやすい光化学反応により架橋され、またナノシリンダー型マイクロ相分離の高配列・高配向性に不可欠な液晶性を示すユニットとしてカルコンを選択し、図 1e.1 に示す経路によりカルコンユニットを含むモノマーを合成した。PEO-BMPをマクロ開始剤として ATRP 法により重合を行い、各種分子量・組成比のブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(Chal)を得ることに成功した。

得られた PEO-*b*-PMA(Chal) について SAXS、DSC 測定を行い、ヘキサゴナルシリンダー構造・液晶層構造及びそれぞれの転移が確認された。また任意の基板上に PEO-*b*-PMA(Chal) トルエン溶液を塗布し、液晶等方転移温度以上の 80°C で 24 時間

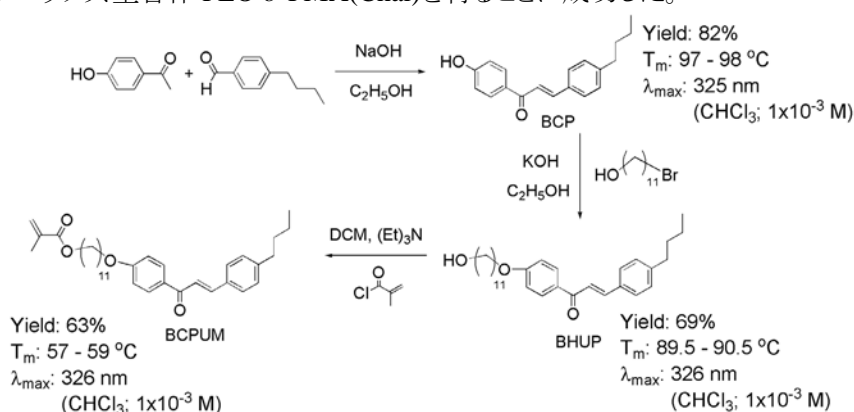


図 1e.1 カルコンユニットをメソゲンに有するモノマーの合成経路。

アニールしたところ、TEM、AFM 観察により垂直配向ナノシリンダー構造が観察された。その膜に波長 313 nm の UV 照射を行い、誘起されるカルコンの 2 量体反応を UV-vis スペクトルにより追いかけた(図 1e.2)。UV 照射に伴いカルコン部位由来の 320 nm の吸収が減少し、2 量体由来の 273 nm の吸収が増大した。この吸収スペクトルの変化は約 1000 mJ/cm<sup>2</sup> 以上の照射量で飽和することがわかった。

カルコン部位の光 2 量体反応による膜の溶媒耐性向上の検討を行った。十分反応が進んでいる 4.6 J/cm<sup>2</sup> 照射した膜の表面 AFM 位相像から、照射によりマイクロ相分離構造は全く変化しないことがわか

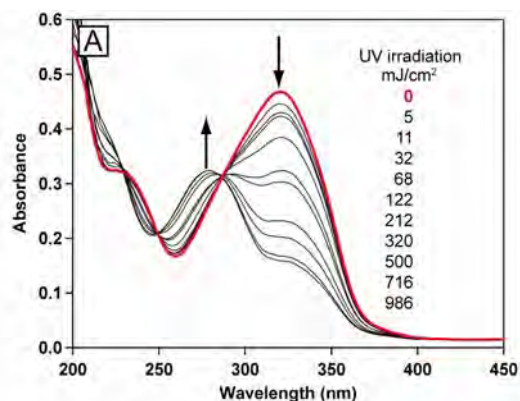


図 1e.2 PEO-*b*-PMA(Chal)マイクロ相分離膜の光 2 量体反応の UV-vis スペクトル測定。

った(図 1e.3(A))。同膜をトルエン溶媒に浸漬したところ膜は溶解せず、マイクロ相分離構造も完全に保持されていることが確認された(図 1e.3(B))。

この様に高溶媒耐性を有する膜のテンプレートとしての応用展開の幅は広く、ナノ転写・ナノ複合化に際して、より多種の溶媒を使用することが可能になった。

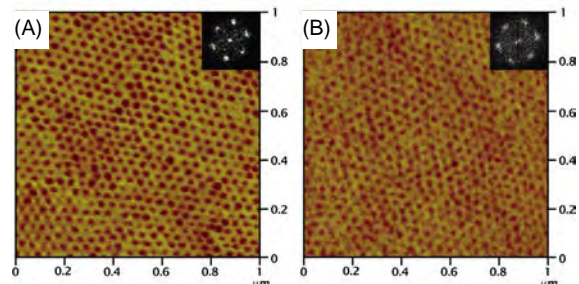


図 1e.3 (A)光架橋反応後の PEO-*b*-PMA(Chal)マイクロ相分離膜 AFM 位相像。(B)同膜のトルエン溶媒に浸漬後の AFM 位相像。挿入は FFT 像。

② 液晶側鎖にジアセチレンユニットを有する両親媒性ブロック共重合体

ジアセチレン誘導体は結晶中でトポケミカル重合を起こし、 $\pi$ 共役高分子であるポリジアセチレンを与えることが知られている。本研究のアゾベンゼンをメソゲンユニットとして導入した両親媒性ブロック共重合体では、液晶相がスメクチックレイヤー構造を形成するが、この側鎖に

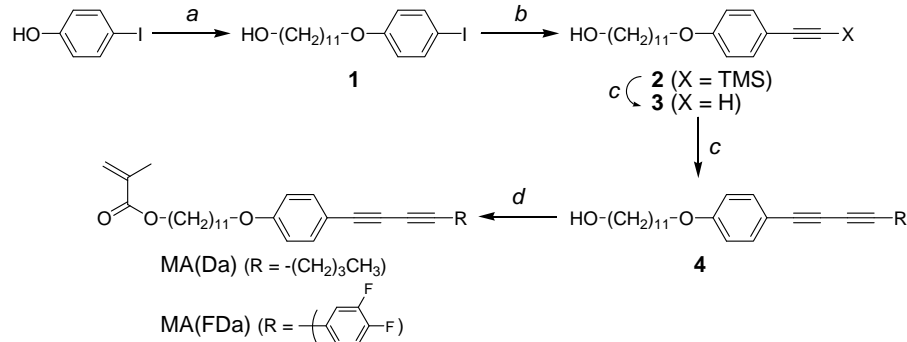


図 1e.4. ジアセチレンユニットをメソゲンに有するモノマーの合成経路

(a)  $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{Br}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KI}/\text{EtOH}$ ; (b)  $\text{HC}\equiv\text{C-TMS}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{CuI}/\text{Et}_3\text{N}$ ; (c)  $\text{KOH}/\text{MeOH}$ ; (d)  $\text{Br-C}\equiv\text{C-R}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $n\text{BuNH}_2/\text{EtOH}$ ; (e)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$ ,  $\text{pyridine}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

ジアセチレンユニットを導入し、同様なスメクチックレイヤー構造を形成させることができれば、トポケミカル重合によりマイクロ相分離構造の固定化と $\pi$ 共役高分子の生成による導電性の付与が同時に達成できるのではないかと考えた。

そこで、液晶メソゲンとしてジアセチレンユニットを有する二種のモノマーを、図 1e.4 の経路により合成した。

次にこれらのモノマーを用いて、 $\text{PEO}_{114}$ -BMPをマクロ開始剤とする ATRP 法により、ブロック共重合体の合成を試みた。溶媒・触媒種・濃度・反応温度について、重合条件の最適化を行った。その結果、 $\text{CuBr}+\text{CuBr}_2$  (5:1) の HMTETA 錯体を触媒として、モノマーを開始剤に対し 40 当量加え、ジクロロベンゼン中で  $80^\circ\text{C}$ 、20 時間反応させることで、重合度  $n = 11-35$  の低分散性 ( $M_w/M_n = 1.1-1.2$ ) ブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(Da) を得た。同様に、モノマー FDa についても重合条件の最適化を行い、重合度  $n = 44-59$  のブロック共重合体 PEO-*b*-PMA (FDa) を、多分散度  $M_w/M_n = 1.2-1.5$  で得た。同様に、 $\text{BzO-BMP}$  を開始剤とする ATRP 法によってホモポリマーを合成した。

示差走査熱量測定 (DSC) によれば、PEO-*b*-PMA(Da) では、 $40^\circ\text{C}$  付近に相転移に基づくピークが見られたが、偏光顕微鏡 (POM) によって液晶相に帰属されるテクスチャーは確認できず、液晶性を示さないことがわかった。一方、PEO-*b*-PMA(FDa) については  $45^\circ\text{C}$  および  $110^\circ\text{C}$  付近にそれぞれ液晶相、等方相転移と考えられるピークが見られた。小角 X 線散乱においてレイヤー構造に基づくピークが観測されたことから、液晶相はスメクチック相に帰属された。またいずれの共重合体においても、 $250^\circ\text{C}$  付近にジアセチレンユニット

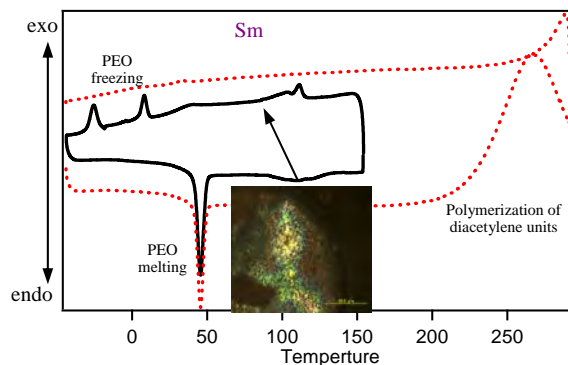


図 1e.2 PEO-*b*-PMA(FDa) の DSC と POM

の熱重合に基づく不可逆な発熱ピークが観測された (図 1e.5)。

PEO-*b*-PMA(FDa)のクロロホルム溶液から水面展開膜を作成し、150°Cで熱処理した上で、RuO<sub>4</sub>によって PEO ドメインを選択染色した後、透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノ構造観察を行った。図 1e.6 に示すように、六方に規則配列したドットパターンが観測された。しかし、小角 X 線散乱において、ナノ構造に起因する明確なピークが得られなかったことから、現在のところシリンダー型の相分離構造と結論付けることはできない。今後さらに製膜条件等の検討が必要である。

また、ホモポリマー-Bz-PMA(FDa)を石英基板にキャストし、光照射(313nm, 760mJ/cm<sup>2</sup>)したところ、IR スペクトルにおいて、ジアセチレンユニットの C≡C 伸縮振動に対応する 2200cm<sup>-1</sup> 付近のピークの減少が観測されたことから、薄膜中でジアセチレンユニットの固相光重合が起こることが示唆された。

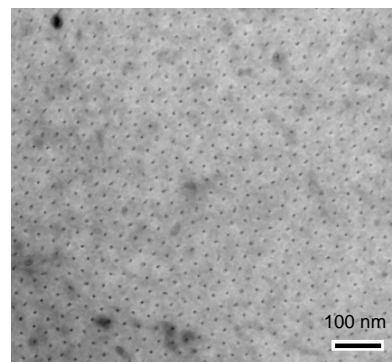


図 1e.6. PEO-*b*-PMA(FDa)薄膜の TEM 像

### 1f. 液晶メソゲンユニットの分子構造とマイクロ相分離構造の相関

先にも述べた通り、PEO シリンダーの配向方向は液晶性を有するアゾベンゼンの配向方向と同一であることから、シリンダーアレイ構造の形成過程において、液晶の性質が支配的な役割を果た

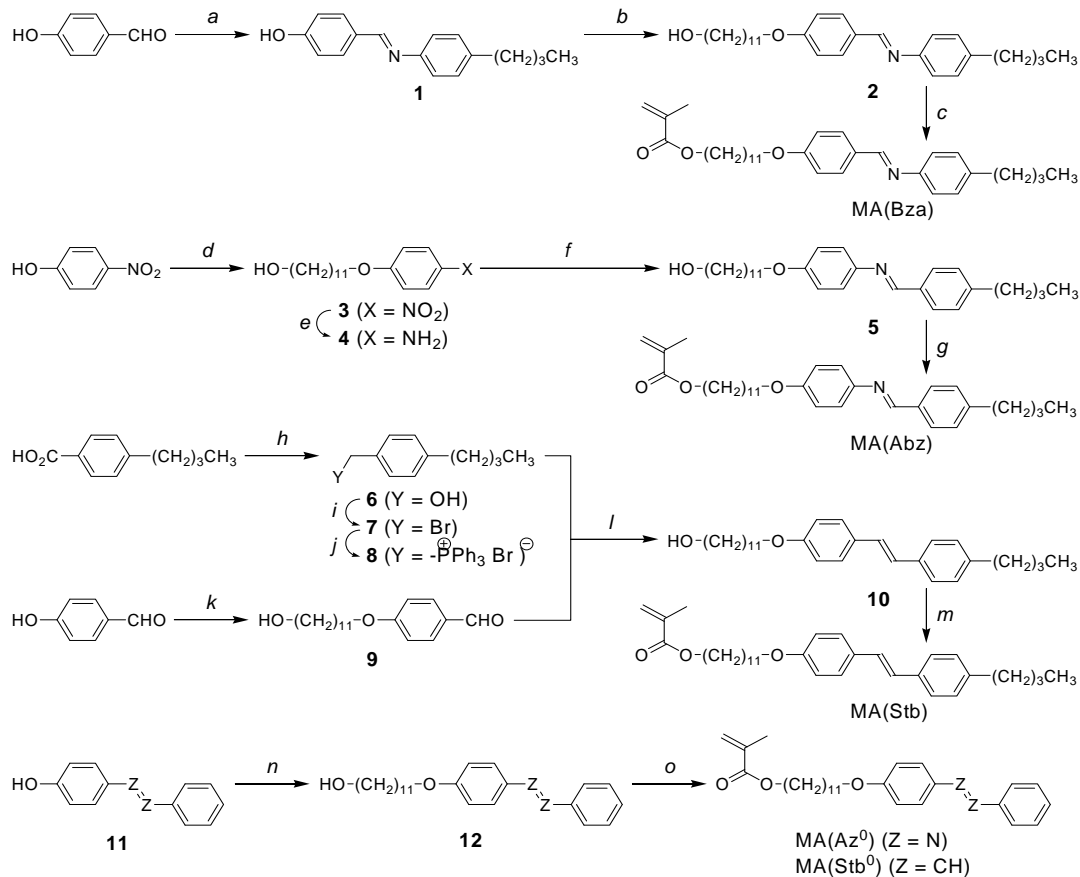


図 1f.1. アゾベンゼン類縁体をメソゲンとするモノマーの合成経路

(a) 4-butylaniline/H<sub>2</sub>O; (b, n) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI/acetone; (c, g) H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H, DCC, DAMP/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (d) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Br, KOH/EtOH; (e) Na<sub>2</sub>S/EtOH; (f) 4-butylbenzaldehyde/EtOH; (h) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, NaBH<sub>4</sub>/THF; (i) HBr; (j) PPh<sub>3</sub>; (k) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>Br, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, Et<sub>3</sub>N/EtOH; (l) <sup>t</sup>BuOK/THF; (m, o) H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)COCl, Et<sub>3</sub>N/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



しているものと考えられる。そこで、液晶メソゲンにアゾベンゼン類縁体であるスチルベン (Stb) および頭尾の異なる二種のベンジリデンアニリン (Bza, Abz) を導入した両親媒性ブロック共重合体を合成し、液晶メソゲンの構造および熱物性の変化が相分離構造に与える影響について検討した。また液晶メソゲンとして尾部を持たないアゾベンゼン (Az<sup>0</sup>) およびスチルベン (Stb<sup>0</sup>) を導入したものについても、併せて検討した。

液晶メソゲン部位を変更した各種モノマーは図 1f.1 の経路により合成した。

次にこれらのモノマーを用いて、PEO<sub>114</sub>-BMP をマクロ開始剤とし、CuCl の HMTETA 錯体を触媒とする ATRP 法により、ブロック共重合体の合成を試みた。表 1f.1 に示したように、いずれのモノマーについても多分散度 1.4 以下のブロック共重合体を得られた。また、MA(Stb) については、生成するポリマーのアニソールに対する溶解度が低いため、75 量体以上のブロック共重合体の合成は困難であった。

各ブロック共重合体の示差走査熱量測定 (DSC) にれば (図 1f.2)、等方相および液晶相転移温度は ABz < Az < Bza << Stb の順に高温側にシフトし、前者三種については 50°C 程度の比較的広い液晶温度範囲を有するのに対して、Stb では 20°C 程度と狭いことが分かった。また偏光顕微鏡 (POM) によれば、いずれの場合にもスメクチック相に帰属されるテクスチャーが観測された。また、尾部を持たないメソゲンを導入したブロック共重合体についても同様に、スメクチック相に帰属される液晶相が観測された。

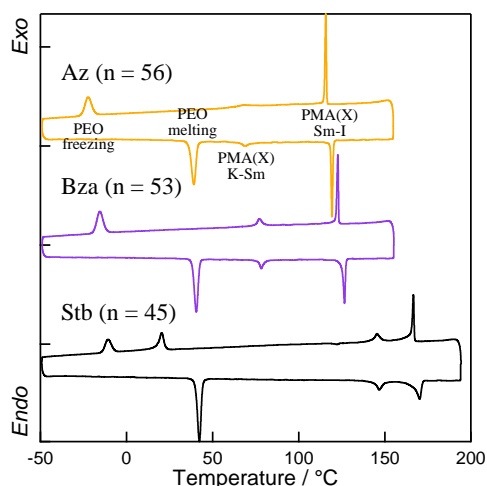


図 1f.2. 両親媒性ブロック共重合体 PEO<sub>114</sub>-b-PMA(X)<sub>n</sub> の DSC

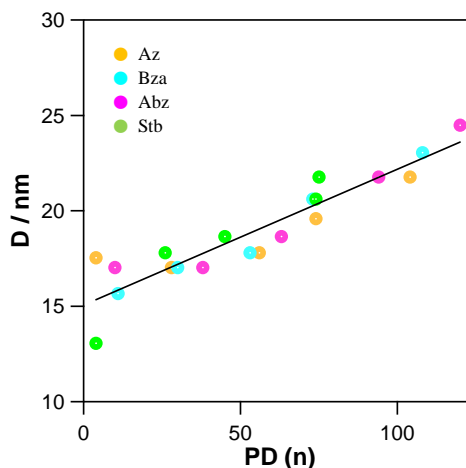


図 1f.3. PMA の重合度 (n) とシリンダー間隔 (D) の相関

各ブロック共重合体のトルエン溶液から薄膜を作成した。スピコート法により調製した薄膜を等方性転移点より約 20°C 高温で熱処理した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。尾部を持たない Az<sup>0</sup>、Stb<sup>0</sup> では、小角 X 線散乱 (SAXS) においてはヘキサゴナルシリンダー構造を示すピークが観測されたものの、薄膜中では明確な相分離構造が観測されなかった。これらの場合、側鎖の結晶性が強いため、降温過程において高分子鎖が再配列して相分離構造を形成するための十分な運動性が得られず、観測に足る規則構造が得られなかったものと考えられる。一方、尾部を有する Bza、Abz および Stb については、いずれも SAXS において Az と同様にヘキサゴナルシリ

表 1f.1. アゾベンゼン類縁体をメソゲンとする両親媒性ブロック共重合体の合成<sup>a</sup>

Monomer	$M_N^b$	$M_W/M_N^b$	DP <sup>c</sup>
MA(Az)	10000-37200	1.07-1.22	4-104
MA(Bza)	13500-38100	1.10-1.21	11-108
MA(Abz)	14500-40300	1.17-1.36	10-120
MA(Stb) <sup>d</sup>	11300-25300	1.10-1.31	4-75
MA(Az <sup>0</sup> )			
MA(Stb <sup>0</sup> )			

<sup>a</sup>[monomer]<sub>0</sub> = 0.2 M; [monomer]<sub>0</sub>/[CuCl]/[HMTETA] = 1/10/11; polymerization was conducted at 80 °C. <sup>b</sup>determined by GPC based on polystyrene standards. <sup>c</sup>determined by <sup>1</sup>H NMR. <sup>d</sup>polymerization at 90 °C.

ンダー構造を示すピークが観測され、薄膜中では、ABzを除く共重合体でいずれも六方に規則配列したシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることが明らかとなった。また、図 1f.3 に示すように、シリンダー間隔は、メソゲンの種類によらず、PMAの重合度(体積分率)によって一義的に決定されることが分かった。

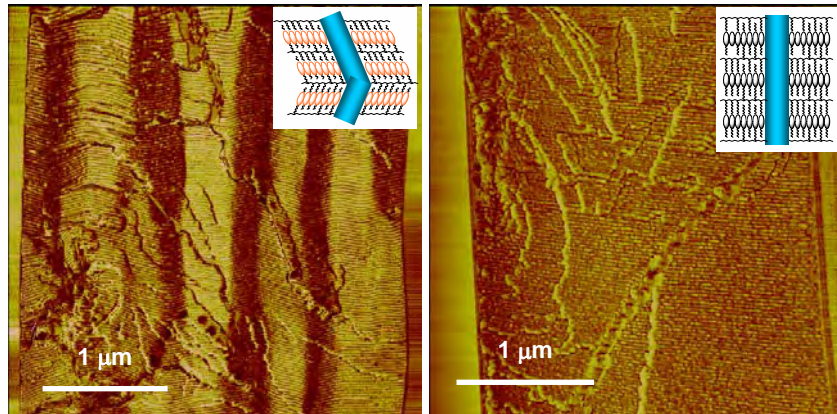


図 1f.4. PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(X)<sub>n</sub> 薄膜の劈開面の AFM 像(位相像)  
(左) X = Az (右) X = Stb

また、バーコート法により調製した薄膜の劈開面を原子間力顕微鏡(AFM)により観察したところ、Azでは所々で屈曲したシリンダー構造を与えたのに対して、Stbでは膜中を直線的に貫通したシリンダーアレイ構造が観測された(図 1f.4)。Bzaでは屈曲は見られず、シリンダー全体が湾曲した構造が観察された。等方相から液晶相に転移した当初のレイヤー間隔に対する各温度でのレイヤー間隔の変化 $\Delta d_{LC}$ を図 1f.5 に示す。BzaおよびStbでは、等方相転移点から室温に至るまで、レイヤー間隔は初期の値に対して正の方向に変化する( $\Delta d_{LC} \geq 0$ )のに対して、Azでは一方的に減少する( $\Delta d_{LC} < 0$ )ことが分かる。いずれのポリマーについても I-Sm 相転移初期は SmA 相を示すが、Azの場合にのみレイヤー間隔の減少に伴って SmC 相への転移が起こるため、Azではシリンダーの屈曲が起ったものと考えられる。

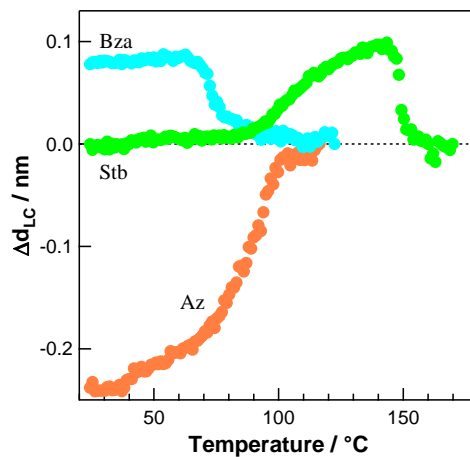


図 1f.5. 降温過程におけるスメクチックレイヤー間隔の変化

## (2)研究成果の今後期待される効果

マイクロ相分離構造をテンプレートとして用い、他種材料への転写・複合化を目指す本プロジェクトの開始当初から開発を続けてきた第1世代ブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(Az)において、高配向・高配列性を示す垂直配向ナノシリンダー型マイクロ相分離膜の完全配向制御、構造評価法が確立した。信頼性の非常に高い膜構造の起源がスメクチック液晶層構造であることを発見し、架橋による構造固定化が可能な PEO-*b*-PMA(Chal)と-PMA (FDa)及び-PMA(Stb)、-PMA(Bza)、-PMA(Abz)などの第2世代ブロック共重合体においても、高い構造配列配向性を達成した。この高い構造信頼性から工学的な応用展開を考えた上で、これまで多くの研究がなされている PS-*b*-PMMAなどの既存ブロック共重合体に代わり、本プロジェクトで得られたような側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体が研究の主体になると期待される。さらにこれまで自己組織化の応用を目指した研究において、最大の問題点の一つとされる構造モノグレイン化に関しても、側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体に対する構造生成法の抜本的改変により達成されると期待する。

### 3. 1. 2 ナノテンプレートを利用した各種材料へのナノ転写・ナノ複合化プロセスの開発

#### (1)研究実施内容及び成果

オリゴエーテルは、その酸素の非共有電子対を介して、各種カチオンと錯形成することが知られている。この特徴から、イオン伝導性に優れた媒体として、リチウムイオン電池から生体関連物質を対象とした分離膜まで、幅広い分野で応用されている。PEO ナノシリンダー構造をもった PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜内においても、PEO 鎖が水素結合、イオン性相互作用、配位結合などの化学的相互作用によるイオン(あるいは電荷)に対する高い親和性を示すならば、直径数ナノメートルの空間でのイオンの拡散や化学反応を引き起こすことが可能となる。すでに述べたように、PEO-*b*-PMA(Az) は完全垂直配向型 PEO ナノシリンダーアレイを形成することから、イオンの輸送・拡散は膜厚方向に一軸的に生じると考えられる。こ

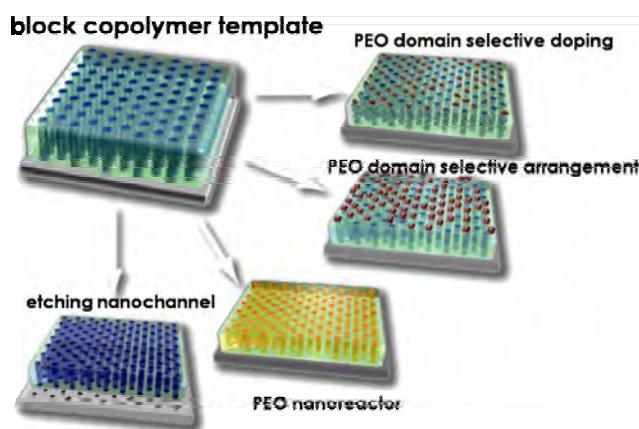


図 2.1 PEO-*b*-PMA(Az)の垂直ナノシリンダーアレイを利用したナノテンプレートプロセス。金属イオン、微粒子、機能性有機分子は、PEO との化学的相互作用によりナノシリンダー内に選択的に導入される。この特徴を利用して図に示す 4 つの方向性を提案し、検討を行った。

この過程において、各種イオン、金属微粒子、有機分子は、PEO ナノシリンダーに追従した形、大きさを保ったまま、薄膜内の PEO ナノシリンダードメインに選択的に固定化されるものと期待した。以上のような、ブロックコポリマーのナノ相分離構造を化学的なナノテンプレートとしてとらえ、機能物質をナノメートル領域において成形・加工するプロセスは、ナノ相分離構造の規則性の高さ、配向制御性及び再現性を実現して初めて達成できる。すなわち、PEO-*b*-PMA(Az)がつくる“クオリティの高いナノ相分離構造”だから故に成しえる技術であるといえる。ナノテンプレート機能発現にむけた新プロセスの開発は、2a. PEO ナノシリンダードメイン内へのイオン導入、あるいは、PEO-*b*-PMA(Az)薄膜表面への位置選択的配置、2b. PEO ナノシリンダードメイン内をナリアクターとして、ナノシリンダーに閉じこめた機能物質の化学反応の誘起、2c. 垂直配向 PEO ナノシリンダーをエッチング剤のチャンネルとした基板表面へのヘキサゴナル配列の転写プロセスを中心として行った(図 2.1)。

#### 2a. PEO ナノシリンダードメイン選択的ドーピング

ここでは、機能性ナノ粒子に着目し、PEO-*b*-PMA(Az)との複合化による高規則・高密度ナノドット及びナノワイヤーの作製を目指した。蛍光材料や量子ドットである CdS ナノ粒子及び導電性、耐腐食性に富み昇華性をもつ 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銀ナノ粒子、メソポーラス構造を有するシリカナノロッドを、規則配列化するプロセス開発を行った。また、シリンダー内の異方的イオン導電性の検討も行った。

##### ① CdS ナノ粒子選択的ドーピング

PEO-*b*-PMA(Az)の 2wt%トルエン溶液を用い、Si ウエハ及び PET フィルム上にスピコート法及びマイクログラビア技術により製膜し、140 °C で 24 時間熱処理を施した。CdS ナノ微粒子ドーピングは、PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>46</sub>、PEO<sub>272</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>56</sub> と硝酸カドミウムの THF 溶液を1日攪拌後、



PET フィルム上にスピンコートし、得られた薄膜を用いて行った。PEO ブロック中の酸素と  $\text{Cd}^{2+}$  の濃度比は  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-] : [\text{Cd}^{2+}] = 1:1, 5:1, 10:1$  とした。熱処理後の膜をチオアセトアミド水溶液中に1日静置し、形成した CdS ナノ粒子配列とポリマーのナノ相分離構造の評価を行った。また、0.4M 硝酸カドミウム、2M チオアセトアミドを水相とし、油相としてトルエン及び界面活性剤として両親媒性ブロック共重合体  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{42}$  を用いた逆ミセル法による CdS ナノ粒子の作製を行った。1~24 時間反応後、ジエチルエーテル/エタノール(1:1)と混合し、得られたポリマー-CdS 溶液を基板に展開し薄膜を得た。 $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}$  と  $\text{Cd}^{2+}$  の  $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-] : [\text{Cd}^{2+}] = 1:1$  混合溶液から作製した薄膜の表面構造を TEM により観察したところ、暗コントラストにみられる  $\text{Cd}^{2+}$  微結晶のナノ配列がポリマーの相分離構造に強く影響を受けることがわかった(図 2a.1(a))。これは、PEO ブロックと  $\text{Cd}^{2+}$  との配位結合による、PEO シリンダードメインへのイオンの局在化に帰因すると考えられる。一方、逆ミセル法によって 24 時間反応させ作製した CdS と  $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}$  の混合溶液を水面展開したサンプルの TEM 観察により、暗コントラストに観察される CdS ナノ粒子は、PEO-*b*-PMA(Az)の相分離構造に由来した構造を形成した(図 2a.1(b))。これは  $\text{RuO}_x$  染色後観察された PEO ドメインの構造と良い一致を示した。これらの結果は、CdS ナノ粒子の PEO ドメインへの選択的ドーピングを示唆するものである。今後、水と界面活性剤 PEO-*b*-PMA(Az)の濃度比、反応時間等を変化させることにより、最適な CdS ナノ粒子の粒径や析出状態の探索を行う必要がある。

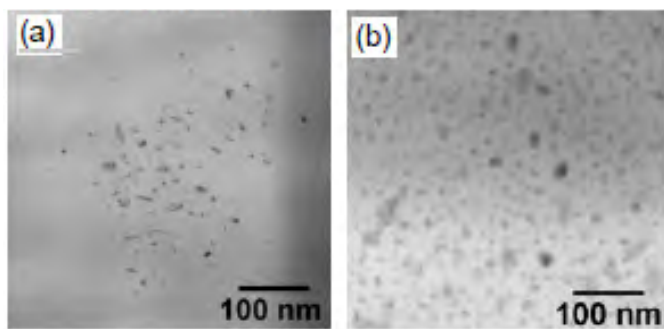


図 2a.1 (a)  $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}/\text{Cd}^{2+}$  複合体及び (b)  $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}/\text{CdS}$  複合体の TEM 像。

## ② 導電性 $\text{RuO}_x$ ナノ粒子の選択的ドーピング

$\text{RuO}_x$  微粒子の選択的ドーピングは、氷冷した高さ 10 cm の容器中の  $\text{RuO}_4$  水溶液に、導電性 Si ウエハ上に作製した  $\text{PEO}_{114}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{42}$  と  $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}$  を容器上から 4 分間曝すことにより行った。 $\text{RuO}_4$  水溶液は容器容積に対して 0.1 vol% の体積比となるよう加えた。 $\text{RuO}_x$  微粒子ドーピング後、膜の導電性測定を行った。さらに、電圧 60 kV 下で電子線照射を 30~240 秒行い、PMA(Az) マトリックスの除去と PEO- $\text{RuO}_x$  ピラー構造の作製を検討した。氷冷下 0.1 vol %  $\text{RuO}_4$  水溶液にポリマーフィルムを 4 分間曝した結果、 $\text{RuO}_x$  ナノ粒子の親水性 PEO シリンダー部位への選択的析出がみられ、 $\text{RuO}_x$  ナノ粒子が膜表面で凝集せず約 10 nm のナノドット構造が得られた(図 2a.2(a))。別途行った TEM 断面観察の結果、 $\text{RuO}_x$  微粒子によってドーピングされた PEO シリンダー構造が基板に対して垂直配向することを明らかにした。ドーピング後の膜において、膜表

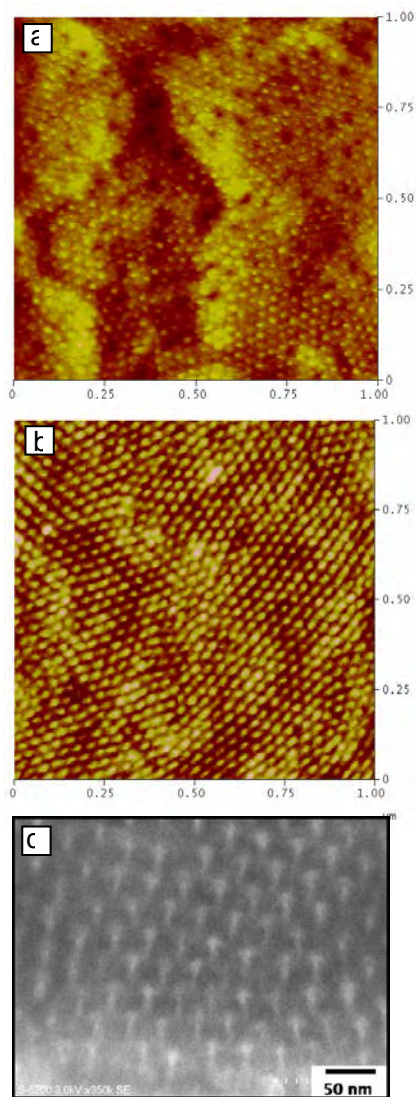


図 2a.2 電子線エッチング前後の  $\text{PEO}_{272}\text{-}b\text{-PMA}(\text{Az})_{56}/\text{RuO}_x$  薄膜表面 AFM 像。(a)が電子線照射前、(b)が照射後。(c)には、照射後の FE-SEM 像を示した。30 °傾斜にて観察すると  $\text{RuO}_x$  からなるピラーアレイがよくわかる。

面－基板間での導電性を確認した。電子線照射後、Si ウエハ上の膜の色は青紫色から薄茶色に変化し、膜の除去が示唆された。RuO<sub>x</sub> ナノ粒子のドーピングによりPEO シリンダー部位の電子線によるエッチング速度の抑制が期待できる。ここでは、PMA マトリックスの優先的エッチングによる

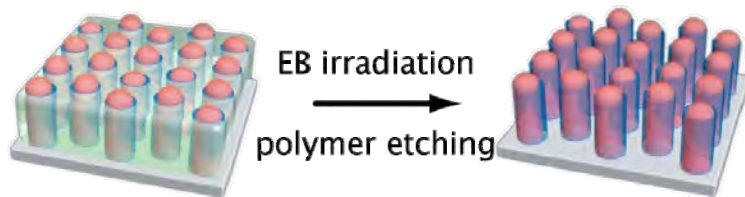


図 2a.3 PEO-*b*-PMA(Az)薄膜テンプレートの除去により、導入された金属種によるナノピラーアレイの作成が可能である。

PEO/RuO<sub>x</sub> ピラーの作製を試みた(図 2a.3)。AFM 表面観察により、電子線照射前と比較してより強いコントラストを示す位相像が得られ、PEO 部位に比べ PMA 部位がよりエッチングされたことが示唆された(図 2a.2(b))。PMA マトリックス部位の除去により形成する垂直配向したピラー配列構造を FE-SEM により別途観察した(図 2a.2(c))。

以上の結果より、液相法、気相法ともに金属イオンまたは金属酸化物が PEO ナノシリンダードメインに選択的に導入可能であることがわかった。本プロセスにより、内部に導入された金属種の本来もつ光学的、電子的特性に加え、ナノ構造効果を付与した新機能材料の作製が期待できる。また、PEO-*b*-PMA(Az)薄膜を基準テンプレートとし、様々な金属イオンへの適用も可能である。たとえば、大気下においても加熱処理により昇華する塩化鉄や鉛アセチルアセトナトなどが挙げられる。その他にも、PEO 鎖の酸素と錯体を形成する金属カチオンの可能性が考えられ、幅広いイオン種の導入と同時にナノシリンダー構造へと転写することが期待できる。

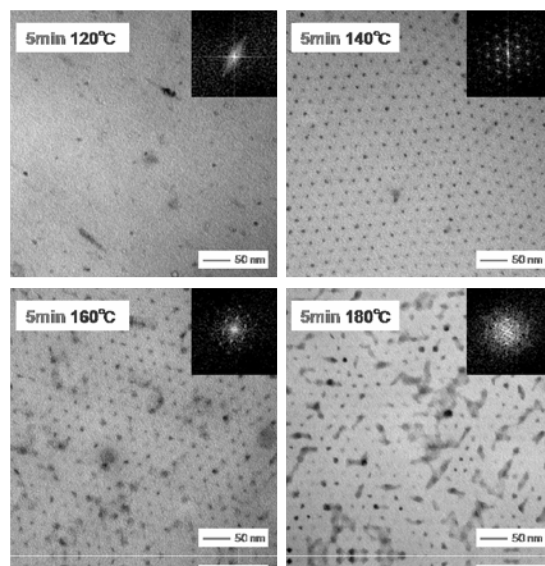


図 2a.4 PEO-*b*-PMA(Az)薄膜への FeCl<sub>3</sub> ドメイン選択的導入過程の TEM 像。図中には曝露時間および温度を示した。

### ③ 様々な金属イオンの PEO ナノシリンダードメインへの選択的ドーピング

2 wt% PEO-*b*-PMA(Az)トルエン溶液をシャーレ中の水面に適量滴下し、得られた薄膜を TEM グリッドに移した。これをサンプルとし、同様の条件において熱処理を行い、PEO ナノシリンダーアレイを形成した。FeCl<sub>3</sub> が入ったフラスコを加熱し、密閉状態において、サンプルを FeCl<sub>3</sub> 昇華蒸気に晒した。染色をせずに TEM 観察を行ったところ、加熱温度の上昇により、ヘキサゴナルパターンが明瞭化することがわかった(図 2a.4)。これは、昇華した FeCl<sub>3</sub> が PEO と錯形成することにより、ドメイン選択的に固定化された結果、PEO ナノシリンダーアレイが可視化されたものである。また、昇華条件

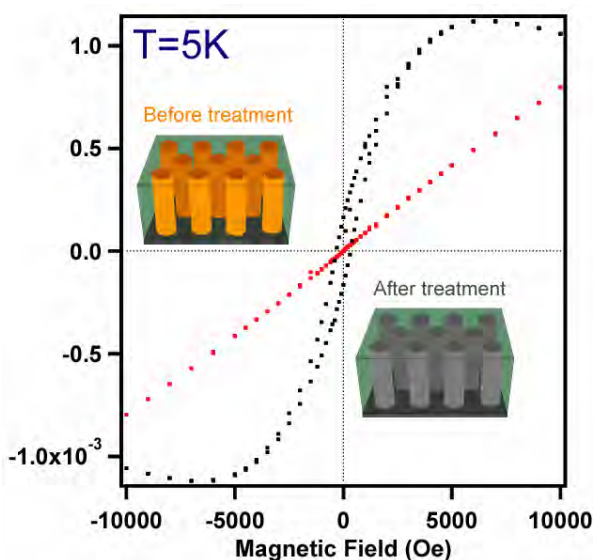


図 2a.5 PEO-*b*-PMA(Az)/FeCl<sub>3</sub> 薄膜の酸化処理前後の M-H 曲線。



により、導入量の制御が可能であり、孤立した  $\text{FeCl}_3$  シリンダーアレイの作製が可能となった。さらに、内部の  $\text{FeCl}_3$  を酸化処理することにより、強磁性体酸化鉄アレイの作製を試みた。酸化処理前後において、超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁化率の磁場依存性を測定したところ、処理前では常磁性であったのに対し、処理後では保持力 330 G、残留磁化  $1.6 \times 10^{-4} \text{ emu}$  の強磁性を示した(図 2a.5)。別途測定した AFM 観察において、ヘキサゴナルシリンダーパターンが維持されていることから、PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜は金属イオンに対してテンプレートとして機能するだけでなく、化学反応を行うナノ反応場としても利用できることがわかった。同様に、鉛、スズ、銅、パラジウム、金、銀などのイオンを導入でき(図 2a.6)、さらには還元処理による金属化も可能であることを見いだしている。

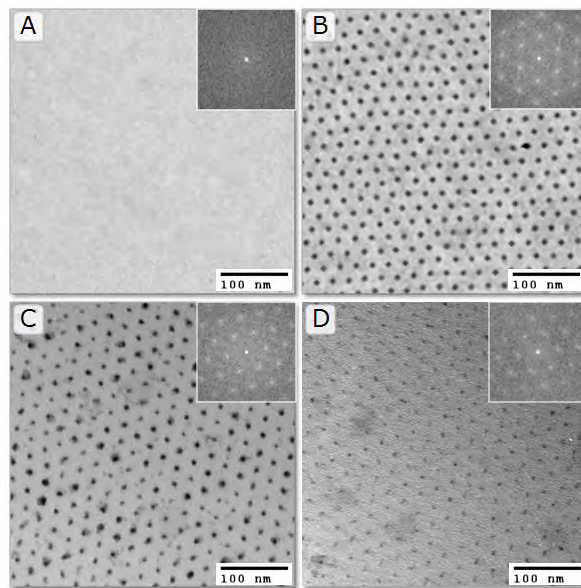


図2a.6 PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>56</sub>薄膜のTEM像。(A) 未処理、(B)RuO<sub>4</sub>染色、(C)Pb<sup>2+</sup>の気相ドーピング、(D)Pb<sup>2+</sup>の液相ドーピング。

#### ④ 真空紫外光照射を利用した銀ナノ粒子配列

Ag<sup>+</sup>は適当な電子供与体の存在下で光化学的に還元され、銀コロイド溶液を作製され、また、ホモポリマー、ブレンドポリマー、ポリマーミセル、ポリマーゲルなどを用い、サイズの均一なナノ粒子が作製されている。しかしこれらの殆どは凝集体であったり、粒子間距離がランダムであったりする。我々は PEO-*b*-PMA(Az) ナノテンプレートを用い、172 nm 真空紫外光(VUV)照射による一段階での Ag ナノ粒子配列構造の作製を行った。

膜厚 150 nm の PEO-*b*-PMA(Az) 垂直配向シリンダーナノ相分離膜に、1.0 M  $\text{AgNO}_3$  水溶液を滴下し、30 分間静置した後、表面をリンスし真空乾燥した。基板には可撓性のある PET シート及び、硬い基板である Si ウェハや石英基板を用いた。 $\text{AgNO}_3$  を導入した膜に 172 nm VUV (ウシオ社製 Xe エキシマーランプ) を 50 Pa の真空下で 30 分間照射した。テンプレートとして用いた PEO<sub>272</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>102</sub> ナノ相分離膜は図 2a.7(a), (b) に示す様に垂直配向シリンダー構造をとっていた。 $\text{AgNO}_3$  導入及び VUV 処理を行った膜では図 2a.7(c), (d) に示すように、六方配列したナノ粒子構造が得られた。PEO は金属陽イオンに対するキレート試薬として知られており、 $\text{Ag}^+$  は選択的に PEO ドメインに導入され、VUV 照射による有機物除去と共に Ag ナノ粒子が PEO ドメインの位置に生成したと考えられる。

生成したナノ粒子の成分を同定するために XPS、UV-vis スペクトル測定を行った。XPS 測定において、 $\text{AgNO}_3$  を導入したナノ相分離膜の Ag 3d<sub>5/2</sub> は 368.6 eV であったのに対し、VUV 照射後は金属銀と規定される 368.3 eV を示した(図 2a.8(a))。また、N 1s 由来のピークは VUV 照射後

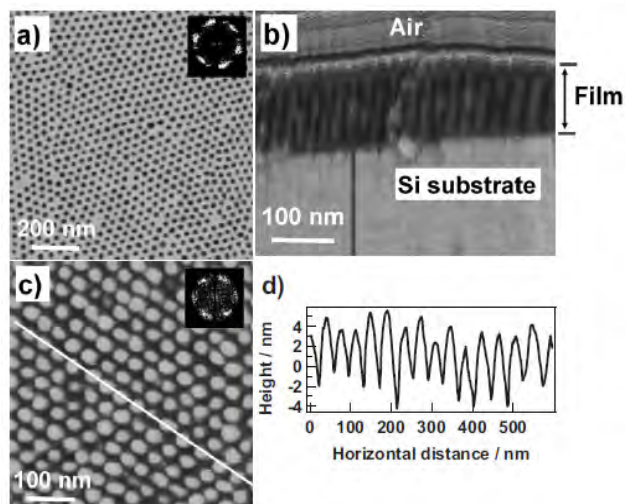


図 2a.7 PEO<sub>272</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>102</sub> ナノ相分離膜 AFM 位相表面像(a)と断面像(b)。 $\text{AgNO}_3$  を導入及び VUV 照射により得られた Ag ナノ粒子配列構造 AFM 形状像(c)とプロファイル(d)。

完全に消失した。UV-vis スペクトルでは、PEOシート、石英基板のもの両方ともアゾベンゼン由来のピークが消失し、新たに金属銀ナノ粒子のプラズモン吸収由来のピーク(445 nm)が現れた。つまり、VUV 照射により有機分子は完全に除去され、金属銀ナノ粒子が生成したことがわかる。

この様に簡単な処理により金属ナノ粒子を配列することができるブロック共重合体フォトリソグラフィは従来のトップダウンリソグラフィの加工下限界を超え、フォトニクス、プラズモニクスから分子エレクトロニクスの金属ワイヤに至るまでの応用の可能性を秘めている。

### ⑤ メソチャンネルを有する SiO<sub>2</sub> ナノロッドの六方配列

メソポーラスシリカ薄膜は触媒、分離、センサー、光電子デバイスなどへの応用が期待され非常に注目されている。しかしこれらの応用を目指す場合、そのメソチャンネルは膜を垂直に貫通することが望ましいが、これまでの殆どの研究では基板界面・膜表面に対し平行配向をとっている。そこで我々は PEO-*b*-PMA(Az)の垂直配向ナノシリンダー相分離膜をテンプレートとして用い、PEO 部位に垂直配向メソチャンネル

構造を有する SiO<sub>2</sub> ナノロッドを作製することを試みた。

構造の熱耐性を向上させるために電子線照射により PEO-*b*-PMA(Az)垂直配向ナノシリンダー相分離膜を架橋・構造固定化した。その膜を臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)とトラエトキシシラン(TEOS)を含むシリカ前駆体溶液に浸漬した後、550°Cで6時間焼成を行った(図 2a.9)。FE-SEM のトップビュー(図 2a.10A)とサイドビュー(図 2a.10B)では、ナノテンプレートに由来する六方配列したロッド状の構造が観察された。焼成の際に元のテンプレートは消失し、PEO 部位に選択的に導入されたシリカ前駆体が、シリカロッドを形成したことがわかる。更にロッド内部構造を観察するために、超音波処理により基板からシリカロッドをはがし FE-TEM 測定を行ったところ、内部にロッドに沿ったポーラス構造が形成されていることがわかった。ポーラス構造の直径は約2 nmである。また、GISAXS 測定によりシリカロッドの六方配列及び、垂直配向ナノポーラス構造が確認されている。PEO シリンダーをナノ容器と位置付け、PEO シリンダーのサイズ及び導入するリアクタの量を調整することにより、ナノロッドのサイズを制御することにも成功した。

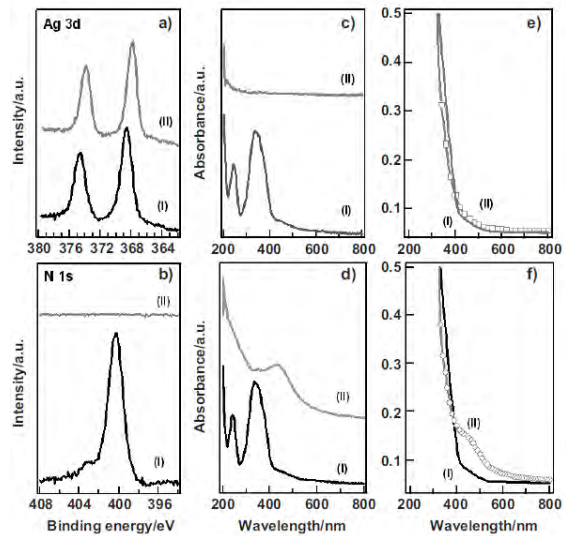


図 2a.8 (a), (b) AgNO<sub>3</sub> を導入した PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>51</sub> ナノ相分離膜の VUV 照射前及び照射後の XPS スペクトル。同 UV-vis

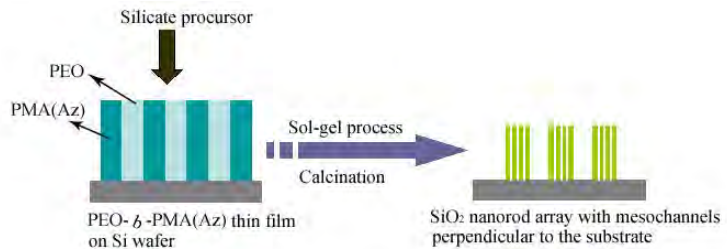


図 2a.9 メソポーラスシリカナノロッドアレイの作製。

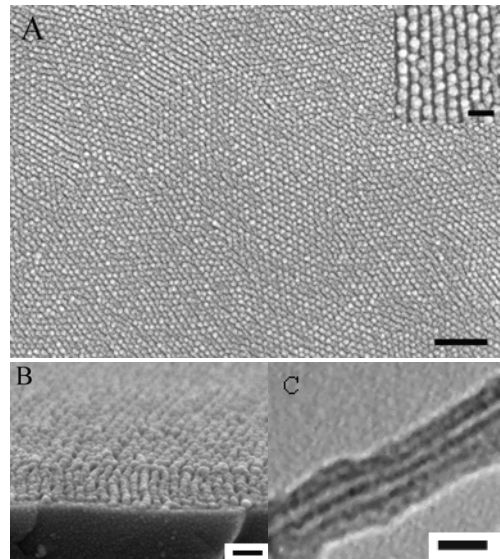


図 2a.10 メソポーラスシリカナノロッドアレイの FE-SEM トップビュー A とサイドビュー B。FE-TEM による高分解能測定 C。スケールバーは 200 nm (A)、60 nm (B)、10 nm (C)を示す。



⑥ 垂直配向ナノシリンダー薄膜の異方的イオン導電性

異方的なイオン輸送能力を有する高分子ナノ構造体は、高性能リチウムイオンバッテリーや燃料電池などの電気化学的な応用が期待され、非常に注目を集めている。この様な応用を目指す上で、膜面に対して垂直に配向し、膜を貫通する親水性 PEO ナノシリンダー構造を有する PEO-*b*-PMA(Az)膜の応用は効果的だと考えられる。ここではリチウムイオンについての PEO-*b*-PMA(Az)膜の異方的イオン導電性を調べた結果を示す。

リチウム塩(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)を付与した 4 wt% PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub>トルエン溶液を基板の上に塗布し、通常のシリンダー型マイクロ相分離作製条件(真空下 140°C、24 時間)でアニールしたところ、モル分率 EO:Li<sup>+</sup>=20:1 までは垂直シリンダー構造が維持されることが AFM 測定により明らかになった(図 2a.11)。また、ブロック共重合体とそれぞれのブロックのホモポリマーに対する FTIR 及び DSC 測定を行ったところ、リチウムイオンは主に PEO 中に存在することがわかった。SAXS 測定からは高濃度 EO:Li<sup>+</sup>=20:1 でリチウム塩を付与すると、シリンダーを支持する構造である Az 液晶層構造が崩れることがわかった。これは図 2a.11(E),(F)の配向・配列性の低い相分離構造を支持するものである。

リチウム塩を付与した PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub> ミクロ相分離膜についての異方的イオン導電性の結果を図 2a.12 に示す。導電性は温度とともに上昇し、垂直方向の導電性は液晶層構造・シリンダー構造が消失する温度以上で低下し、平行方向のものに近づくことがわかった。また、導電率の異方性( $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ )の最大値は EO:Li<sup>+</sup>=20:1 で 450、EO:Li<sup>+</sup>=4:1 で 40 であり、シリンダーの垂直配向性を反映している。これらのことから、PEO シリンダー構造をイオンチャンネルとして、リチウムイオンが異方的導電性を示し、PEO-*b*-PMA(Az)膜が異方的なイオン輸送能力を持つことが明らかになった。

2b. PEO ナノリアクター

ここでは、PEO-*b*-PMA(Az)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目指した。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

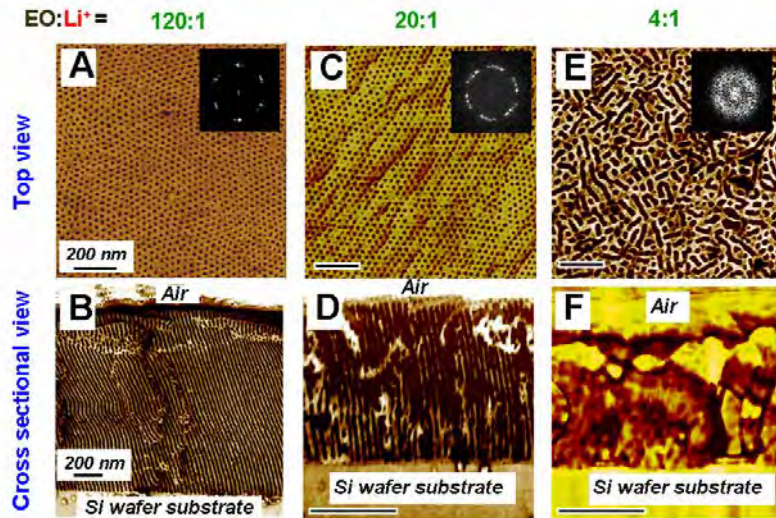


図 2a.11. PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub>+LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> の AFM 位相像。モル分率 EO:Li<sup>+</sup>=120:1(A,B)、20:1(C, D)、4:1(E, F)。上段は表面像、下段は断面像。

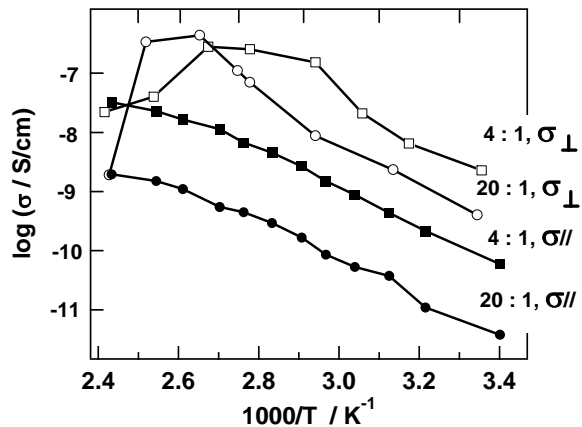


図 2a.12. PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>47</sub>+LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> の異方的イオン導電性の温度依存性。モル分率 EO:Li = 20:1 (垂直○、水平●)、4:1(垂直□、水平■)。



状の導電性高分子アレイの作製を行った。

2.5 wt% PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>のトルエン溶液をITO電極(1 cm<sup>2</sup>)上にスピコートすることにより、膜厚約200 nmのポリマー膜を作製した。等方相が出現する140 °Cにて、真空下2時間加熱処理し、薄膜内において基板に対して垂直に配向したPEOナノシリンダー構造を得た。PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>薄膜へのドメイン選択的ナノ導電化は、室温にて0.1 M NaClO<sub>4</sub>水溶液中、20 mMピロールの電解重合により行った。

PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>のトルエン溶液から作製したITO基板上のスピコーティング膜に熱処理を施したところ、膜表面に直径約7 nmのPEOドメインがヘキサゴナル配列した凹型ドットパターンが得られた(図2b.1A)。このポリマーの小角X線散乱プロファイルにより、シリンダー相の形成が確認されていることから、観察された膜表面構造は基板に対して垂直配向したPEOナノシリンダーグレイン構造の(001)面であるといえる。ポリマー薄膜が被覆したITOを作用電極として、水溶液中ピロールの電解重合を行った。電極を電解液に浸漬後およそ30分自然電位を印加し、スキャン速度50 mV/secにて+1.6 V ~ -0.6 V間のサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した(図2b.2)。1.2 V付近にピロールモノマーの酸化ピークが、また、スキャンを繰り返すことにより、電極表面に析出したポリピロールに帰属される0.6 V及び-0.4 V付近のあらたな酸化還元波の増大が確認できた。電解酸化反応に要する正の電気量が+3 mC/cm<sup>2</sup>(図2b.1C)及び+10 mC/cm<sup>2</sup>(図2b.1D)となるようスキャンした結果得られた薄膜表面を観察したところ、電気量の増加に伴うPEOナノシリンダードメインに選択的なポリピロールの成長が観察された。この薄膜は、ピロールモノマー未混合のNaClO<sub>4</sub>水溶液中でのCV測定においてポリピロールに特有の酸化還元波を与えた(図2b.2B)。また、流れた電気量から算出される有効電極面積5.5%は、ヘキサゴナルPEOナノシリンダー構造が膜内を占める割合7%とよい一致を示した。一方、電解液に浸漬後直ちにスキャンを開始した場合、ポリピロールの成長は、PEOナノシリンダーのグレイン界面でのみ起こり、ポリマー薄膜の破壊がみられた(図2b.1B)。これは、膜欠陥やグレイン界面において不均一に成長した導電性高分子への電解集中が電解液中のモノマー及び電解質イオンのPEOナノシリンダー内における異方的な物質拡散を抑制したことにより起因すると考えられる。以上の結果より、垂直配向型PEOナノシリンダー構造は導電性高分子のナノ成形加工において物理的な形状のみではなく化学的な(分子間の相互作用を利用した)テンプレートとして機能することが明らかとなった。

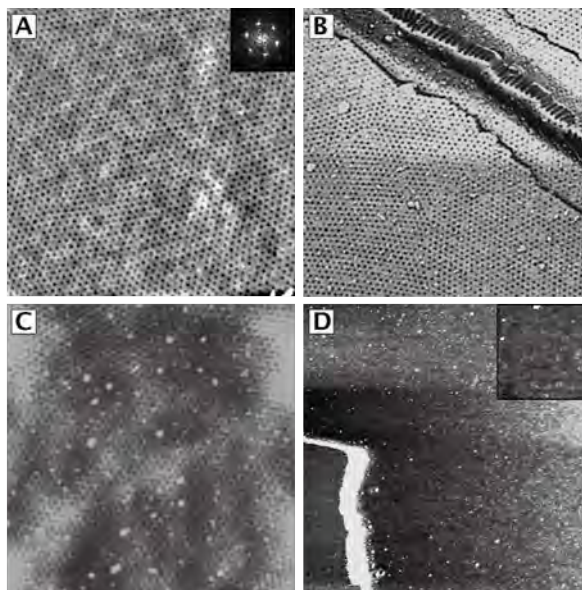


図2b.1 PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>被覆電極を用いたピロール電解重合過程の表面AFM像。(A) PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>テンプレート、(B)電解液浸漬後すぐに電場印加した場合と(C)、(D)30分浸漬した後印加した場合とでポリピロールの生長過程が異なることがわかった。電気量は、(C)3 mC/cm<sup>2</sup>、(D)10 mC/cm<sup>2</sup>とした。スキャン範囲は、(A)-(C) 1 μm x 1 μm, (D) 1.5 μm x 1.5 μm。

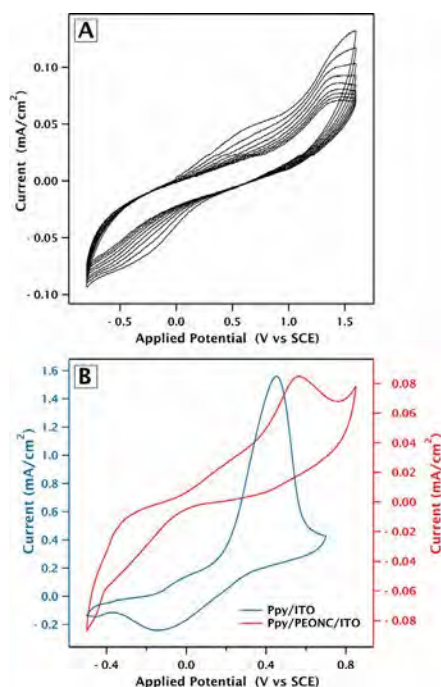


図2b.2 (A) PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>被覆電極を用いたピロールのサイクリックボルタモグラム及び(B)得られたPEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>67</sub>/ポリピロール複合体(赤)とバルクポリピロール(青)のCV。

## 2c. エッチングナノチャネル

ここでは、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について検討した(図 2c.1)。

2 wt% PEO-*b*-PMA(Az) (Mw: PEO 5000, PMA(Az) 25000) とポリエチレングリコールモノメチルエーテル (Mw: 400,  $n=8$ , OE<sub>8</sub>) のトルエン溶液を混合し、スピコートによってシリコンウエハ表面に製膜し、140 °C で 1 時間熱処理した。114 量体 PEO 中の EO ユニットに対する OE<sub>8</sub> 中の EO ユニットの割合が 41, 50, 56, 60% となるように各溶液を調整した。マスク付きシリコンウエハをフッ化アンモニウム 33 wt% 水溶液に 1~10 分浸漬し、続けて蒸留水でリンスした。残ったマスクは THF と水の混合溶媒中で超音波洗浄し除去した。シリコンウエハは結晶方位(100)と(110)のイントリンシック型及び結晶方位(100)の P ドープ(n 型)を用いた。

図 2c.2A に熱処理後のブレンドマスク(ブレンド比 56%)の AFM 位相像を示した。暗コントラストに示される PEO ドメインはヘキサゴナルに配列し、間隔 23 nm、直径 16 nm であった。ブレンドを施さない PEO-*b*-PMA(Az) のヘキサゴナルパターンの周期が 20 nm、直径 9 nm であることから、OE<sub>8</sub> の PEO ドメインへの選択的な複合化によるパターンサイズの増大がみられたといえる。OE<sub>8</sub> をブレンドしたブロック共重合体の示差走査熱量測定 (DSC) より得られた冷却過程のプロファイルには、ブロック共重合体の PEO に由来する結晶化のピークに加え、OE<sub>8</sub> との複合体に由来するあらたな発熱ピークが観察された。断面 AFM 位相像 (図 2c.2B) に見られる膜厚約 60 nm の PEO-*b*-PMA(Az) の薄膜には、空気界面と基板界面にわたって貫通した PEO シリンダーが確認できた。このシリンダーの周期は図 2c.2A のシリンダー周期とほぼ一致した。

ブレンド比 56% のマスクが被覆したシリコンウエハを 33 wt% フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング処理(3 分間)して得られた表面の AFM 高さ像を図 2c.3 に示す。マスクのもつヘキサゴナルパターンと一致し、高度にヘキサゴナル配列したナノホールパターンが観察された。以上の結果より、ブロック共重合体をマスクとしたウェットエッチングによるナノパターン転写に成功したといえる。このパターンの周期は 24 nm であり、FFT 像に見られる六つの明瞭なスポットはナノ構造の高規則性を表している。シリコンウエハ表面に得られたホールの深さは 1~2 nm であり、本エッチングプロセスにお



図 2c.1 PEO ナノシリンダーアレイをナノチャンネルとしたウェットエッチングプロセス。

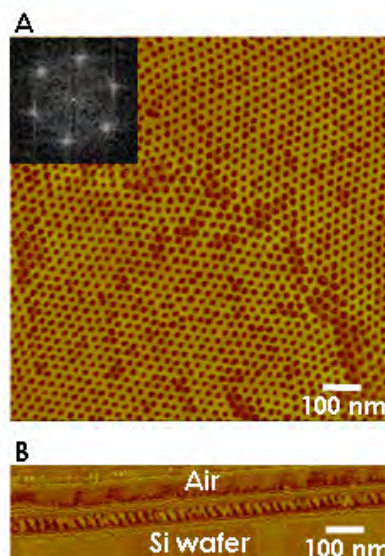


図 2c.2 OE<sub>8</sub> ブレンド PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜の表面 AFM 像(A)及び(B)断面 AFM 像。ブレンド比は 56% とした。

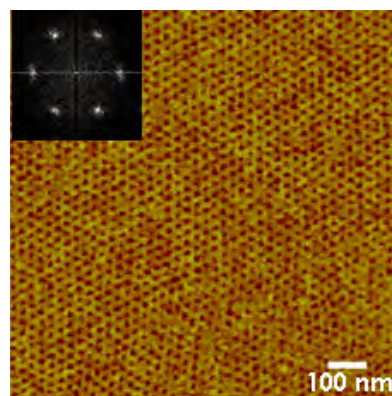


図 2c.3 エッチング処理後、OE<sub>8</sub> ブレンド PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜を除去し、得られたシリコンウエハの表面 AFM 像。



いて主に SiO<sub>2</sub> の自然酸化被膜層がエッチングされたことが示唆された。

OE<sub>8</sub> のブレンド量を変化させた場合、ブレンド比 41, 50 %では表面ナノホールパターンが得られなかったにもかかわらず、ブレンド比の上昇に伴い(56, 60 %)、ヘキサゴナル配列した、より明瞭なナノパターン転写が可能であることがわかった。また、ブレンドしていないマスクを用いると表面にエッチング反応生成物の堆積が観察された。以上のことより、転写が行われるためには OE<sub>8</sub> が適切な量ブレンドされていることが必要である。特に、反応生成物の堆積が減少したことに注目すると、OE<sub>8</sub> のエッチング溶液中への拡散がエッチング反応生成物を膜外に輸送する働きを担ったと考えられる。DSC と NMR による分析及びサンプル重量変化より、浸漬 5 分間で加えた量の約 60 %の OE<sub>8</sub> が溶液中へ拡散することがわかった。

本転写プロセスの最大の特徴は、簡便な作業で短時間に、大面積にわたりデカナノメートル周期のナノホールパターンを作製できることであり、現段階では 4 インチのシリコンウエハ全面へのナノパターン作製に成功している。

## (2)研究成果の今後期待される効果

PEOシリンダーアレイは、市販のマイクロチャンネルの液体回路を100万倍ダウンサイジングした物質拡散・輸送ナノチャンネルといえる。このナノ空間を利用して、電解重合法(ピロール・チオフェン・アニリン)・電解めっき(金・銀・ニッケル・コバルト・鉛)・金属蒸着(四酸化ルテニウム・塩化鉄・塩化アルミニウム)による複合化プロセスを確立する。また、これと同時に、これら複合化と電極間配向制御を組み合わせた導電ワイヤによる配線技術の開発も期待できる(図2.2右)。

さらには、電気化学AFM及びSTMにより、電極上の相分離構造の観察と同時に電圧印加を行い、電解重合または電解めっきによる複合化過程を観察する(図2.2左)。特に、プローブ-サンプル間距離依存性に注目した観察により、電気力線の膜内密度と複合化が起こるグレインサイズの依存性を検討する。これにより、位置選択的に導電化ナノワイヤアレイを作製することが可能となる。以上のように、ナノシリンダーアレイの配向とディフェクト制御を確立すれば、内包する金属種や機能性分子が本来示す磁性、電気伝導、イオン伝導、超伝導、発光などのさまざまな電子機能をあわせもつ異方性ナノシ

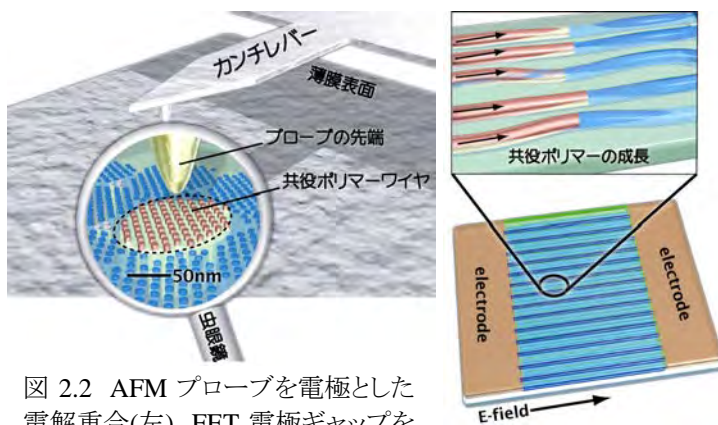


図 2.2 AFM プローブを電極とした電解重合(左)。FET 電極ギャップを用いた導電性共役ポリマーの成長(右)。これらの検討により、電極配置や形に依存した導電性シリンダーアレイの作製が可能となる。

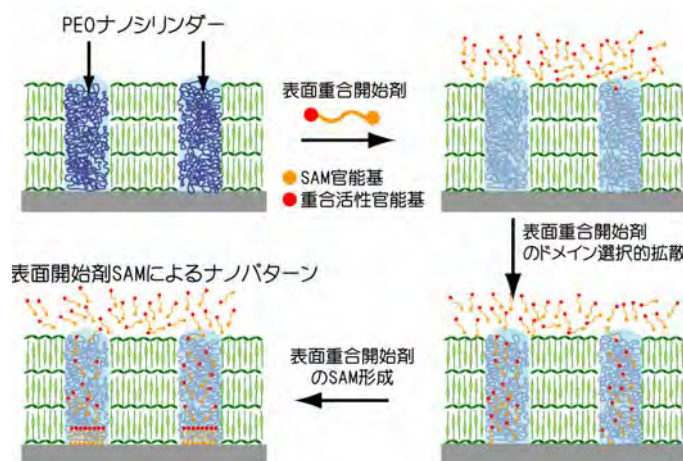


図 2.3 ブロックコポリマーナノシリンダー内における表面開始剤のドメイン選択的拡散とSAM形成

リンダーアレイを作製できる。

これまで述べてきたように、PEO-*b*-PMA(Az)は、形状の凹凸を使う「物理的な」テンプレートではなく、各高分子鎖がつくりだすドメイン構造を利用する「化学的な」テンプレートである。従って、PEOに親和性ある物質は、ナノナノシリンダー内に導入することが可能となる。これを発展展開させると、SAM官能基と重合活性官能基をあわせもつ表面開始剤に適応できる。図2.3に示すように、PEOナノシリンダーと基板が接する領域において選択的にSAM形成が期待できる。これは、分子レベルの配列構造制御によるナノメートルレベルにおける高分子の高次構造の制御可能であることからブロックコポリマー薄膜が化学的な相互作用によるあたらしいナノインプリントマスクを提供できる。

PEO-*b*-PMA(Az)は、自己組織的に直径数ナノメートル、間隔15～55ナノメートルのPEOナノシリンダーアレイを基板全面に形成する。同等のナノ構造をたとえば4インチシリコンウェハに作製しようとするならば、既存のリソグラフィ技術にとって困難を極める。描画分解能の向上だけではなく、描画スピードにもいまだ問題を抱えているからである。しかし、ブロックコポリマーにも、サイズ分散や熱または薬品への耐性において、克服しなければならない点を多く含んでいる。そのため、多くの研究グループがブロックコポリマー研究に着手しているものの、ナノ構造材料として連続生産し、工学的に利用するまでには至っていない。従って、これまで得られた研究成果をもとに、本プロジェクトの軸となったPEO-*b*-PMA(Az)を真に利用価値のある素材として確立することは非常に意味深い。

### 3.1.3 ナノ相分離構造の機能化を目指した分子設計の確立

#### (1) 研究実施内容及び成果

本研究のナノ相分離構造は非常に高い規則性を有するため、これに機能性ユニットを位置選択的に配置することができれば、ナノ構造に基づく新奇な機能を発現できるものと期待される。そこでPEOとPMAからなる両親媒性ブロック共重合体に位置選択的に機能性分子を導入することを試みた。また、このような異分子の導入はマイクロ相分離構造そのものに摂動を与えることになるため、その摂動の許容範囲について明らかにすることを目的とした。

機能性ユニットの導入点としては、合成上の観点から(a)PMA末端、(b)PEOとPMAブロックの間および(c)PEO末端の三つが考えられるが、本研究では前者の二点について検討した。

#### 3a. PMA末端へのフラーレンの導入

フラーレンは良好なラジカルトラップ剤であるため、ATRPの停止剤となるものと考えられる。すでにアニオン重合またはATRP法により重合したポリマーを一旦単離した後、類似の条件下でフラーレンと処理することにより、高分子末端へフラーレン導入を導入した例があ

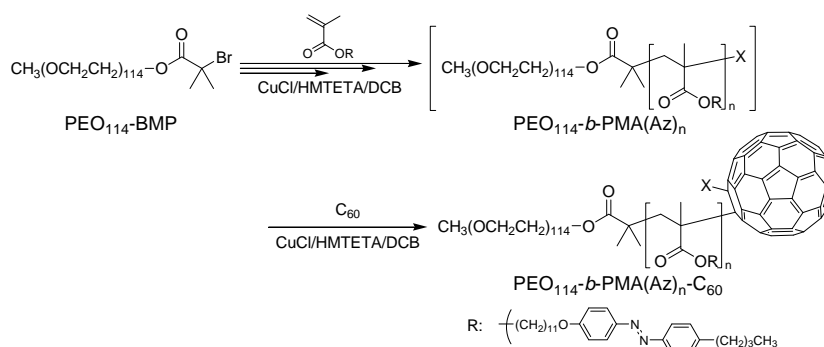


図 3a.1. フラーレンを ATRP 停止剤とする末端修飾両親媒性ブロック共重合体の合成

り、本研究でも同様の手法によりフラーレンの導入に成功した。そこでさらに、ATRP法によってブロック共重合体を合成する際に、ある時点でフラーレンを投入し、高分子を単離することなく1ステップでフラーレンを導入することを試みた。図3a.2に示したように、反応時間の異なる時点でフラーレンを投入し、さらにフラーレン存在下で40時間反応を続けたものは、対応する転化率で合成されたポリマーとほぼ同じ重合度と多分散度を示したことから、フラーレンの添加により速やかに重合が停止したことが分かる。また、TG/DTAにおいて600℃以下での重量減少からC60の導入率を算出

したところ、一度単離してから C<sub>60</sub> を導入したものが 70%であったのに対して、単離することなく系中で停止させたものは 86%と高い導入率を与えた。

次に、PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>24</sub>-C<sub>60</sub> のクロロホルム溶液から薄膜を調製し、140°Cで熱処理後、TEM および AFM によりナノ構造を観察した。その結果、図 3a.3 に示したように、シリンダーが基盤に対して垂直および平行に配向したグレインが混在するものの、シリンダーの配列に関してはほぼ同等の規則性を維持することが分かった。

### 3b. PEO と PMA ブロック間への機能性ユニットの導入

マイクロ相分離構造において、ブロック共重合体のブロック間の接点は必然的に相分離界面に位置することになる。本研究の両親媒性ブロック共重合体薄膜では、疎水性液晶ドメインにスメクチック相に基づくレイヤー構造が形成されるため、シリンダー界面に位置するブロック間の接点は、そのレイヤー構造に従って一定距離を保って層状に配列されるものと考えられる。このブロック間の接点に機能性分子ユニットを導入すれば、シリンダー界面に位置選択的にユニットを環状に集積できるものと考えられる。

そこでまず機能性ユニットとして、良い電子アクセプターであるペリレンジイミド(PDI)とフラレーン(C<sub>60</sub>)に着目し、これらをブロック間に一分子導入する手法を確立し、マイクロ相分離構造の相分離界面への空間位置選択的な集積を試みた。またシリンダードメインに孔を空けることを目的として、解離性の置換基のブロック間への導入についても検討した。

#### ① ペリレンジイミドの導入

PDI を開始末端側に導入したマクロ開始剤 PEO<sub>114</sub>-pery-BMP を合成し、これに原子移動ラジカル重合(ATRP)法により側鎖にアゼンゼン有する液晶性モノマーMA(Az)を重合し、低分散性 ( $M_w/M_n < 1.2$ ) のブロック共重合体 PEO<sub>114</sub>-pery-*b*-PMA(Az)<sub>51</sub> を得た。また、重合の経時変化を GPC により追跡したところ、モノマーの転化率に対して重合度 ( $M_n$ ) が直線的に変化し、その間分散 ( $M_w/M_n$ ) は低く抑えられていることから、導入された PDI ユニットの重合反応に影響を及ぼさないことが分かった。

PDI を導入した共重合体 PEO<sub>114</sub>-pery-*b*-PMA(Az)<sub>51</sub> と対応する重合度の PDI を持たない共重合体では、液晶と等方性転移温度に明確な差は認められず、POM においても同様のスメクチック相に帰属されるテクスチャーを

与えたことから、界面の PDI は液晶性に影響しないことが分かった。一方、PEO の融解、凝固点はそれぞれ高温、低温側にシフトしており、界面に導入された PDI が PEO の熱物性に何らかの影響を及ぼしているものと考えられ

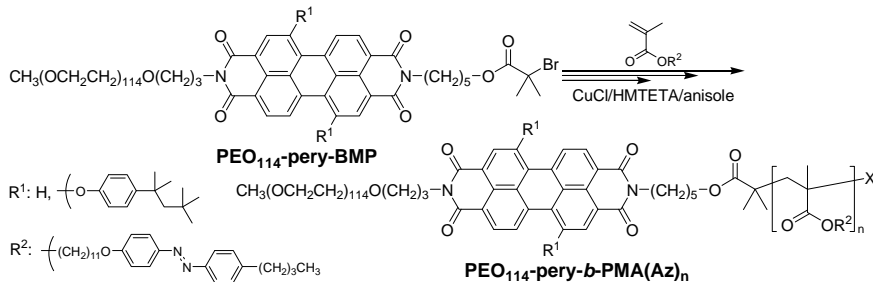


図 3b.1. 高分子ブロック間にペリレンジイミドを一分子導入した両親媒性ブロック共重合体の合成

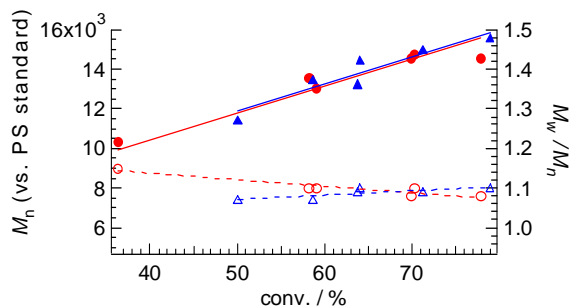


図 3a.2. 各転化率における数平均分子量と多分散度の比較(赤:C<sub>60</sub> 添加により停止, 青:一定時間で空気に暴露して重合を停止したもの)

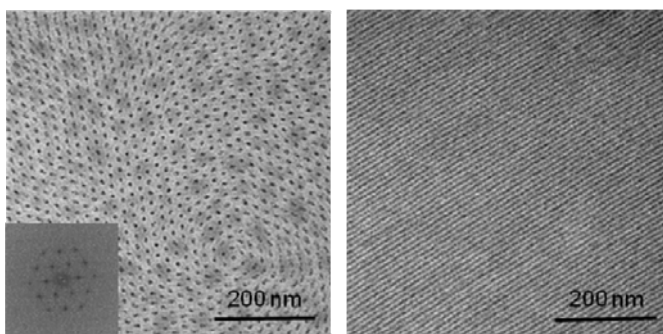


図 3a.3. PEO<sub>114</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>24</sub>-C<sub>60</sub> 薄膜の TEM 像 RuO<sub>4</sub> により PEO ドメインを選択的に染色したもの



る。

PEO<sub>114</sub>-pery-b-PMA(Az)<sub>50</sub> のトルエンまたはクロロホルム溶液から薄膜を調製し、140°Cで熱処理後、TEM および AFM によりナノ構造を観察した(図 3b.2)。PDI を導入した共重合体においても、PDI を持たない共重合体とほぼ同等の規則性を持ってヘキサゴナルに配列した PEO シリンダーアレイ構造が TEM 観察により確認された。シリンダー径は PEO の重合度が同じであるためほとんど変わらなかったのに対して、シリンダー間距離は約 8 nm 増加しており、導入された PDI ユニットの体積分増加したものと考えられる。さらに薄膜を劈開して断面を観察したところ、シリンダードメインは基板表面に対して垂直に配向しており、膜表面から基板まで貫通していることが明らかとなった。

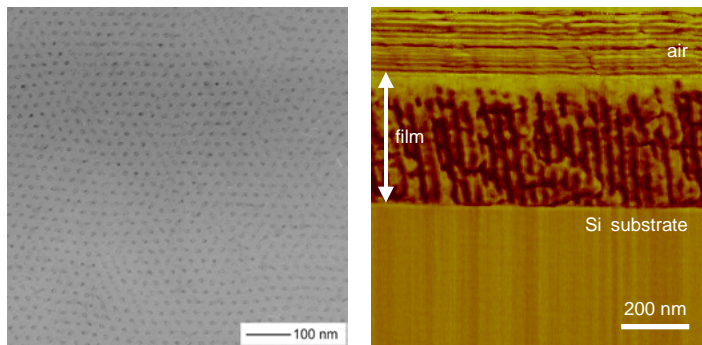


図 3b.2. PEO<sub>114</sub>-pery-b-PMA(Az)<sub>50</sub> 薄膜の(a) TEM 像および(b) 断面 AFM 像

## ② フラーレンの導入

前述の通り、フラーレンは ATRP の停止剤となることから、開始剤に直接導入することはできない。そこで、C<sub>60</sub> の導入点となるマロン酸エステル部位を導入した開始剤を合成し、ATRP 法によりブロック共重合体を合成した後、高分子反応による C<sub>60</sub> の導入を試みた。マロン酸エステル部位は重合反応に影響することなく、低分散性 ( $M_w/M_n < 1.14$ ) のブロック共重合体が得られ、これに Bingel 反応による C<sub>60</sub>

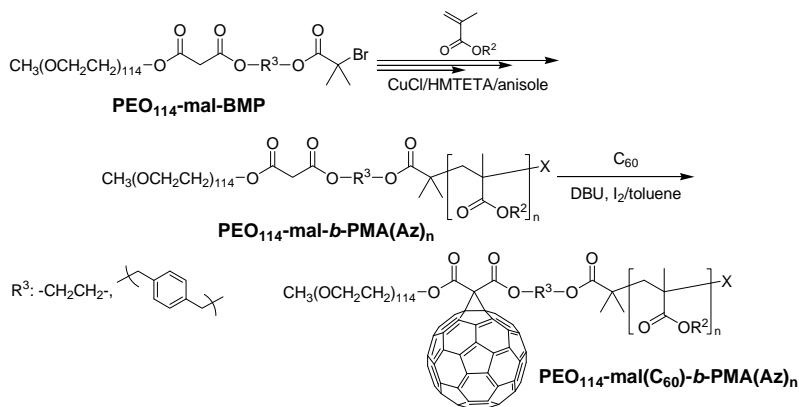


図 3b.3. ブロック間に高分子反応によって C<sub>60</sub> を導入した両親媒性ブロック共重合体の合成

の導入を試みた。TG/DTA における 600°C 以下での重量減少率から C<sub>60</sub> 導入率を算出したところ、ほぼ定量的に導入されていることが分かった。

## 3c. 高機能性を目指したイオン性基導入

本研究項目では、ナノ相分離構造の疎水性ユニットにイオン性基を導入した機能性高分子の分子設計を行い、高分子の合成および相分離構造の創製すること目的として研究を推進してきた。このようなイオン性ユニットを有する高分子の創製においては、どのようにしてイオン性部位を導入するのが重要である。ここでは、あらかじめイオン性基をモノマーに導入し、そこからブロック共重合体の合成ともうひとつの方法としてイオン性基を一方の連鎖の側鎖や連鎖間の連結部位に結合開裂性の機能を導入し、高分子を合成後に化学構造変換することによって、イオン性を発生する高分子の合成に取り組んだ。

より具体的な研究実施内容として、(1) 電気化学応答性カチオン性ブロック共重合体の創製、(2) 結合開裂性基によりマスクされたアニオン性ブロック共重合体と電解重合による相分離構造の創製、(3) 連鎖間に結合開裂基を導入したブロック共重合体の合成とナノポーラス高分子の創製という 3 項目を重点的に推進してきた。

ポリエチレングリコール(PEG)の片末端から電気化学応答性のカチオン性のビオローゲン(BO)を有するモノマーの合成とブロック共重合体の合成に成功した。また、これらブロック共重合体は水溶液から薄膜を作製すると相分離構造を形成することを見出した。

結合開裂性基によりマスクされたスルホン酸基を有するポリエチレンオキシドとアニオン性ブロック共重合体の合成に成功した。この高分子をスルホン酸塩へと変換した高分子をピロールの電解重合のためのドーパントとして用い、電解重合により一段階で電子移動層のポリピロール相とイオン輸送相のポリエチレンオキシドの相分離構造が形成できることを見いだした。

ポリエチレンオキシド (PEO) とメタクリレートの側鎖に液晶を有するブロック共重合体の垂直配向ナノシリンダー構造高分子薄膜の実現をもとに、究極の次元貫通型理想高分子電解質膜への展開を行った。PEO 部位の末端にあらかじめ保護基を介してスルホン酸部位を導入した開始剤の大量合成法の確立、相分離構造形成についての成果を得た。

究極の次元貫通型理想高分子電解質膜を作成するための高分子の設計の基本戦略を以下に示す。

- 1 電極に対して垂直配向しているシリンダー構造ブロック共重合体高分子薄膜の利用
- 2 ブロック共重合体を繋いでいる異なる高分子同士の結合部位を選択的に切断しさまざまな官能基の発生

理想高分子電解質であるブロック共重合体の連結部位にスルホン酸を発生させる開始剤を合成し、その相分離構造形成の検討を行った。その結果、ATRP による重合で、モノマーとして MA(Chal)を用いる系でルテニウム触媒を使用すると分子量の制御されたブロック共重合体高分子が得られることがわかった。また合成した PEO<sub>114</sub>-*b*-sulfo-MA(Chal)<sub>50</sub> は、液晶相を示し、TEM 観察からシリンダー構造を示すことを見いだした (図 3c.1)。

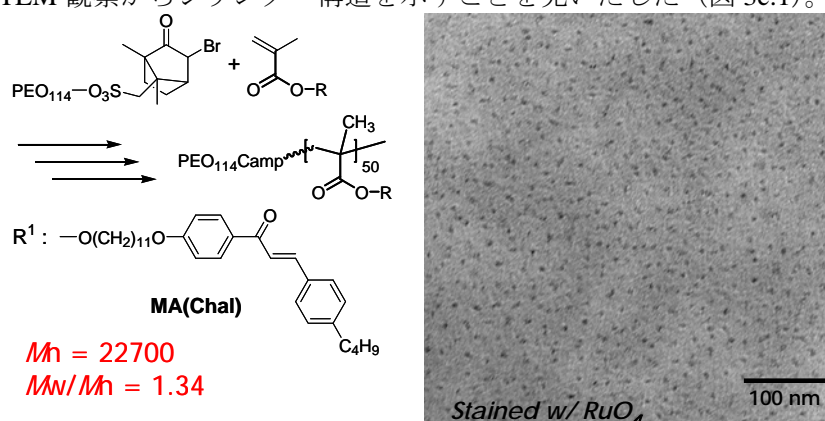


図 3c.1 ATRP 法による開裂性リンカーを有するブロック共重合体の合成と PEO<sub>114</sub>-*b*-sulfo-MA(Chal)<sub>50</sub> ブロック共重合体薄膜の透過型電子顕微鏡像

## (2) 研究成果の今後期待される効果

現在までの検討から、フラーレンやペリレンジイミド程度の大きさの分子を導入しても、本研究の両親媒性ブロック共重合体のシリンダー型のマイクロ相分離構造は基本的に維持されることが分かった。これらは良い電子受容体であることから、バルクヘテロ型の有機薄膜太陽電池や EL 素子への展開が期待される。また、これらと同程度の大きさを有するポルフィリンユニットの導入についても現在検討中であり、薄膜中でポルフィリン環状アレイを形成させることによって、植物の光合成の初期過程を担うクロロフィルの環状アレイに倣った機能を実現できるのではないかと考えている。

また解離性置換基の導入を、先に述べたマイクロ相分離構造の(より正確には疎水性マトリクス)の固定化と組み合わせることによって、安定性の高い多孔質膜を作成できるものと考えている。この多孔質膜は、ナノサイズ孔を持つフィルターとしてのみならず、燃料電池などへの展開も期待される。

### 3.2 ナノ構造評価解析グループ(首都大学東京 吉田グループ)

#### 3.2.1 熱力学・ナノ構造データベースの構築

##### (1)研究実施内容及び成果

彌田グループで合成された一連の液晶型両親媒性ブロック共重合体の示差走査熱量計(DSC)測定による熱力学データならびに小角 X 線散乱(SAXS)によるナノ構造データをまとめた。現段階で95種類のブロック共重合体のデータベースがまとめられ、各研究グループの共有データベースとなっている。データベースの情報を基に、目的とするナノ構造を形成するための試料の選択、構造形成条件が選択されるようになってきている。このデータベースには、液晶型両親媒性ブロック共重合体の化学構造、組成、分子量の異なる一連の試料が含まれており、完成度の高いデータベースであることが他に類を見ない点である。

熱力学データとナノ構造データを基にして、アゾベンゼンを液晶メソゲンとする液晶型両親媒性ブロック共重合体(PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>)のナノ構造ならびに相転移の二種類の相図(図 1.1)を得た。その相図から以下のことが明らかになった。

##### ① ナノ構造形成に対する液晶の役割 :

ブロック共重合体のナノ構造は平衡構造として形成されるので、ブロック共重合体の重合度、共重合組成、ブロック成分間の相互作用によって熱力学的に決定される。PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub> がヘキサゴナル PEO シリンダー構造を優先的に形成するのは、液晶形成によるエントロピー損失を相分離界面でのエントロピー獲得によって補償する熱力学的要請によるものであることが明らかになった。小角 X 線散乱測定でも液晶相が等方性液体に転移すると、ヘキサゴナル構造からキュービック構造に転移することが確認された。(図 1.1)

##### ② 相分離界面の特性化 :

ナノ構造の内部に存在する相分離界面は直接測定することができないため、詳細な研究が進んでいない。熱力学データベースの等方性転移エントロピー ( $\Delta_{iso}S$ ) は PMA(Az)の重合度(n)に対して良好な直線関係を示した。この関係から、相分離界面の厚さは PMA(Az)が 2~3 ユニット程度であること、PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub> は強偏析型の相分離を示し濃度勾配の急峻な相分離界面を持つことが明らかになった。

③ ナノ構造形成過程の解析 :放射光 X 線を利用した DSC-SAXS 同時測定を用いて、ヘキサゴナル構造とキュービック構造間の転移過程を解析した。昇温測定で観察されるヘキサゴナル-キュービック転移は、液晶相が等方性液体に変化すると同時に進行する。しかし、等方相で形成したキュービック構造から冷却過程で観察されるヘキサゴナル構造への転移過程では、スメクチック液晶相形成は秒オーダーで終了するのに対し、キュービック構造からシリンダー構造への変化は分オーダーであった。ナノ構造形成が液晶形成に比較して遅いのは、相分離したブロック高分子の拡散過程が律速過程であるためと考えられる。液晶相形成がきっかけになってナノ構造転移が起こることが明らかになった。

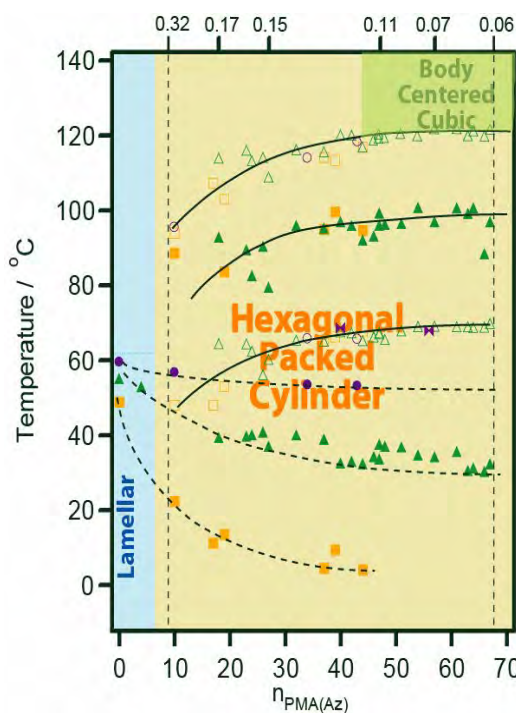


図 1.1 PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub> の相転移相図とナノ構造相図

熱力学・ナノ構造データベースを通じて、液晶型両親媒性ブロック共重合体のナノ構造形成の



理解を深めることができた。

## (2)研究成果の今後期待される効果

PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> で観察されたナノ構造形成が、液晶型両親媒性ブロック共重合体に共通したものであることを明らかにすることは、高分子のナノ構造形成に対する理解を深めることになる。高分子の構造形成には、分子コンホメーション、分子配向、分子配置の秩序化が必要である。これに加えて、ブロック共重合体のナノ構造形成過程では、分子内相分離、マイクロ相分離、分子会合などの速度論的(キネティクス)過程が関与する。分子量が大きくなると分子拡散が影響を受けるなど、キネティクスに関係するパラメータは多くなる。一連の化学構造を同一にした熱力学・ナノ構造データベースは構造形成に影響を及ぼすパラメータを整理し、構造形成の本質を理解する上で重要な情報を与えることが期待される。

現在、ナノ規則構造に対するメソゲンの影響を検討するため、アゾベンゼンに加えてベンジリデンアミン(Bza)、アミノベンジリデン(Abz)、スチルベン(St)を液晶メソゲンとした両親媒性ブロック共重合体 PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(R)<sub>n</sub> の熱力学・ナノ構造データベースを構築中である。いずれの場合もアゾベンゼンと同様にヘキサゴナル PEO シリンダー構造を形成するが、ナノ構造の秩序ならびに配向性などが異なることが明らかになりつつある。学術的な関心のみならずナノ構造の安定性や秩序性など応用を考える意味からも興味を持たれる。

### 3. 2. 2 単分子膜を利用したナノシリンダーの配列制御

#### (1)研究実施内容及び成果

ブロック共重合体のナノ構造を単結晶状に配向制御することは、様々な分野で利用する際に重要になる。これまでもナノ構造を制御するために種々の外場(電場、磁場、応力、溶媒蒸気圧、界面)の下で相分離を行うことが試されてきた。彌田グループで試みられている光配向や電場配向では、液晶性とアゾベンゼンの光応答性に着目している。我々のグループではPEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>が形成するヘキサゴナル PEO シリンダーの配向を制御するために、液晶性と両親媒性の両方の特徴を利用した PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> 単分子膜を利用した方法を提案した。シリコンあるいは石英基盤上に PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>19</sub> 単分子膜を二次元固体に相当する表面圧力条件で作成し、単分子膜上に PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub> 膜をスピコート法で作成する。これを等方相温度で熱処理することでナノ構造を形成した。原子間力顕微鏡(AFM)観察では、5 μm 四方の範囲で高秩序のヘキサゴナル PEO シリンダー構造が基盤に対して垂直に配向していることが確認できた(図 2.1)。

PEO シリンダー配向メカニズムを解析するために、PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>19</sub> 単分子膜の構造解析、単分子膜の熱安定性を検討した。単分子膜の構造解析には、X 線反射率測定(XR)による膜厚ならびに内部構造の評価、斜入射 X 線回折測定(GIXRD)による単分子膜面内構造の解析、紫外-可視分光法によるアゾベンゼンの会合状態と配向解析を行った。その結果、PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>19</sub> 単分子膜は液面に対して垂直に分子内相分離した 1 本の PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>19</sub> 鎖がつくる直径 2.7~2.9 nm の単分子ドメインの集合体であることが明らかになった。さらに、単分子ドメイン内ではアゾベンゼンは表面圧の作用する方向にベンゼン環面を向けて配列していて、アゾベンゼン環間隔は 0.32 nm であった(図 2.2)。PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>19</sub> 単分子膜は XR 解析から電子密度の異なる 5 層から構成されていて、アゾベンゼンは基盤に対してほぼ垂直に配向していて固体状態と同様の密度を持つこと、末端のブチル基は液体と同様の運動性を持つことが明らかになった。この単分子膜構造は等方性液体状態でも安定であった。アゾベンゼンの基盤に対する垂直配向は XR、GIXRD 測定以外に紫外-可視スペクトル測定からも支持されている。

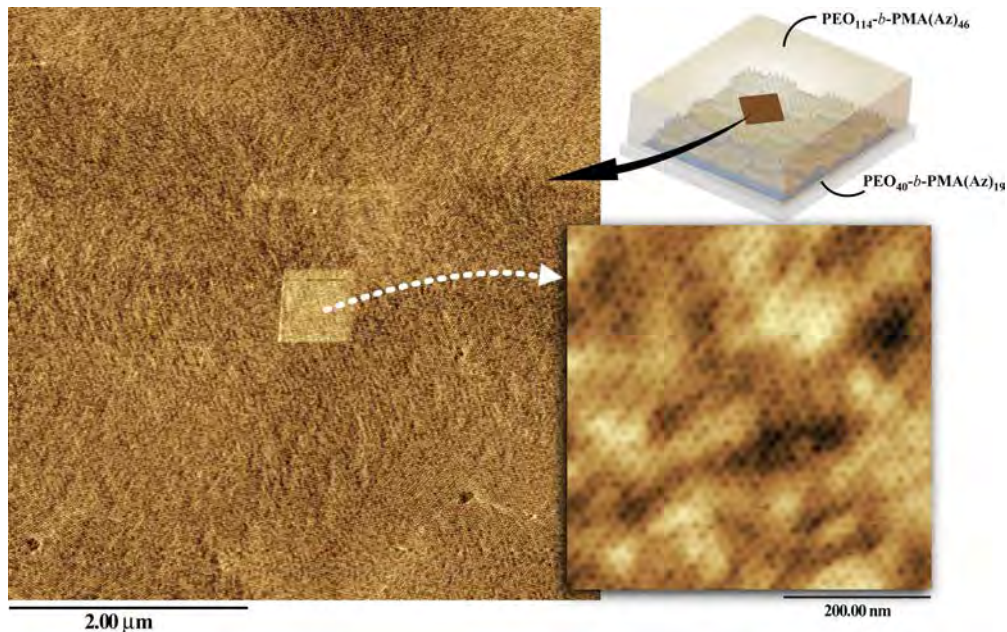


図 2.1  $\text{PEO}_{40}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{19}$  単分子膜上に作成した  $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA(Az)}_n$  薄膜の PEO シリンダー垂直配向

$\text{PEO}_{40}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{19}$  単分子膜上の  $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA(Az)}_n$  薄膜の配向メカニズムを斜入射小角散乱 (2D-GISAXS) の二次元検出器で解析した。2D-GISAXS では面内方向にシリンダー構造、面外方向にスメクチック液晶構造が検出される。薄膜内部での液晶配向がシリンダー配向に先んじて進行し、単分子膜の液晶ドメインの配向が薄膜内の液晶配向を誘導していることが明らかになった。

単分子膜を用いて PEO シリンダーの配列制御を行う方法は、単分子膜を基盤上に展開することができれば基盤の種類を選ぶことなく、その上に配列制御した PEO シリンダーを作成することが可能となることが最大の特徴である。

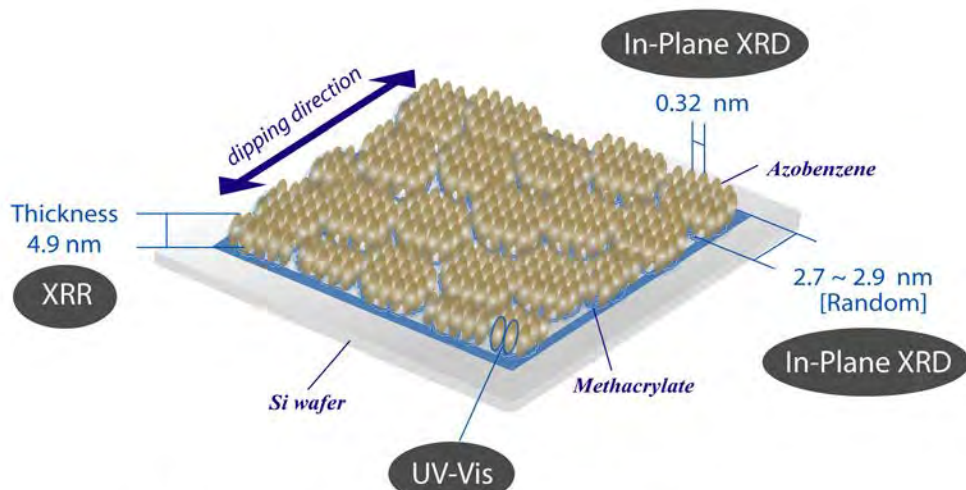


図 2.2  $\text{PEO}_{40}\text{-}b\text{-PMA(Az)}_{19}$  単分子膜構造

## (2)研究成果の今後期待される効果

基板を選ぶことなく配向制御したPEOシリンダーを形成させることができれば、電子デバイス、光学材料、センサー、医療用材料など様々な分野への応用展開が可能となる。

今後特に重要になるのはシリンダー配列の規則性の評価である。基盤に垂直に配向したPEOシリンダーをAFMで直接観察し、画像解析から規則性の評価を行った。これまでに、熱処理条件や膜厚ならびに化学構造などの配列規則性に及ぼす影響を評価してきた。規則性評価には、シリンダー間隔とシリンダー径のゆらぎを考慮した近距離秩序を評価する関数を用いており、シリンダー間隔の規則性は液晶形成温度でゆらぎが小さくなるが、シリンダー径の規則性はPMA(Az)マトリックスの分子運動が凍結する温度以下までゆらぎが大きい。今後、大面積での長距離秩序を評価するために新たな規則性パラメータの設定が必要となる。

垂直配向したPEOシリンダー内部の結晶化過程をAFMによるその場観察による解析を試みている。ナノシリンダーの直径は共重合したPEOの回転半径によって決まり、シリンダー内部の分子は空間的な制限と分子の片末端を相分離界面に固定されている運動性の制限を受けることになる。自由な分子と比較してこれらの制限が加わった分子の構造形成過程を理解することは、学問的のみならずナノ微細加工における分子の挙動に理解することができるなど工学的にも意義は大きい。

### 3. 2. 3 高圧力下での相転移に関する熱力学的解析

#### (1)研究実施内容及び成果

PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>が形成する配列が制御されたPEOシリンダーの配向性、高アスペクト比、親水性などの特徴を利用して、ナノ粒子の規則配列用テンプレート、ナノ反応容器(ナノリアクター)への展開を検討し、さらに応用する上で必要な熱力学データをまとめた。

蛍光性ナノ粒子(ZnSMn<sup>+</sup>)の二次元規則配列を垂直配向したヘキサゴナルPEOシリンダーをテンプレートとして試み、ナノ粒子の二次元規則配列を実現した。バルクの場合と比較してZnSMn<sup>+</sup>ナノ粒子の二次元規則配列は、蛍光発光波長が短波長側にシフトし量子サイズ効果を確認することができた。

超臨界二酸化炭素を溶媒として親水性のPEOシリンダーをナノリアクターとして利用すると、廃液の出ない環境調和型のナノ粒子合成系を設計することができる。ナノリアクター実現の基礎研究として、高圧力下でのPEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>のナノ構造ならびに相転移に関する熱力学的解析をTransitiometer(ブレイスパカル大学、フランス)を用いて行った。この装置は種々の圧力媒体を用いて圧力下での熱測定が行える装置であり、相転移温度、エンタルピー、体積を直接評価することができる。PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub>に対して相互作用しない圧力媒体として水銀と窒素、相互作用する圧力媒体として二酸化炭素を用いた。PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub>の等方性転移温度の圧力依存性を図3.1に示す。PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub>と相互作用のない水銀を圧力媒体として用いた場合は、転移温度の圧力依存性はクラペイロン式( $dT/dp = \Delta V_{tm} / \Delta S_{tm}$ )に従う。圧力媒体を

PEOと選択的に相互作用する二酸化炭素にすると、30 MPaまで転移温度は低下し、それ以上の

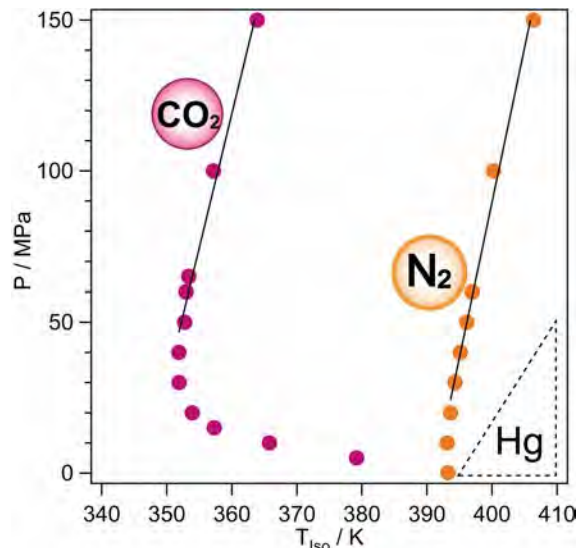


図 3.1 異なる圧力媒体を用いた場合のPEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub>の等方性転移温度の圧力依存性

圧力ではクラペイロン式に従うことが明らかになった。転移エントロピーの解析から、二酸化炭素は PEO を溶解するのみならず液晶状態の PMA(Az)ドメインにも吸着しその運動性を増加させ、等方性転移と同時に脱着して通常の熱力学的振る舞いをする事が判った。7~10 MPa、40~100°Cまでの超臨界二酸化炭素は PEO シリンダーを溶解するが、PMA(Az)ドメインの運動性にはわずかに影響する程度で、PEO シリンダーの配列を乱すことはないことが明らかになった。すなわち、7~10 MPa、40~100°Cの条件で超臨界二酸化炭素を溶媒としてナノシリンダーを反応容器とするナノリアクターへの応用が可能である。

## (2)研究成果の今後期待される効果

蛍光性ナノ粒子 ( $\text{ZnSMn}^+$ ) の二次元規則配列では量子効果を確認することができたが、 $\text{ZnSMn}^+$  ナノ粒子の量子効率も低く、実用化は困難である。量子効率の高い蛍光ナノ粒子の二次元規則配列が実現できれば、空間分解能の高い CCD 素子への応用が期待される。

超臨界二酸化炭素を利用したナノリアクターの研究はこれから増えると予想される。ナノシリンダーの超臨界二酸化炭素存在下での構造安定性が熱力学データから確認されたので、配列制御された  $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA(Az)}_n$  の PEO ナノシリンダーをナノ反応容器あるいはナノ粒子の規則配列テンプレートとして利用する可能性が広がった。

### 3.3 アドレスラブル高分子ナノ構造テンプレートを利用したナノ集積化技術の開発 (高知大学 渡辺グループ)

#### 3.3.1 ナノ構造機能表面を利用した金属ナノ粒子のナノファブリケーション

##### (1)研究実施内容及び成果

###### 【研究概要】

金属をはじめ金属酸化物や半導体のナノ粒子をデバイス化するには、ナノ粒子自身の機能化に加え、デバイス作製に適した固体配列を効率よく作製する必要がある。ブロックコポリマーのナノ相分離構造は、ナノスケールのパターン形成が自己組織化されるうえに、その形状や周期を合成化学的に制御できるなど自己組織化ナノ構造テンプレートとして高い潜在能力を秘めている。両親媒性ブロックコポリマーのナノ相分離構造を分子認識現象のナノ反応場とし、パターンニングされたナノ粒子を任意の位置に転写・集積させる指向性自己組織化技術、およびナノ構造転写技術を開発した。

###### 【研究内容と成果】

両親媒性ブロックコポリマー ( $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PMA(Az)}_n$ ) のナノ相分離構造をテンプレートとして金ナノ粒子を配列した後、基板上に金ナノドットアレイを転写形成するナノ集積化技術のプロセスフローを図 1.1 に示す。はじめに基板上に作製したブロックコポリマーの薄膜に加熱処理を施し、PEO ブロックが基板に対して垂直に配向した垂直配向シリンダーアレイ構造を形成する。続いて薄膜を金ナノ粒子の分散液に浸漬し、薄膜表面の PEO ドメインに選択的に金ナノ粒子を自己組織化した後、テンプレートをドライエッチングによって分解除去し、基板上に金ナノドットを転写する。このとき、ナノドットはテンプレートの微細構造に沿って基板上にパターンニングされることから、テンプレートの構造周期をチューニングすることで粒子間距離をナノスケールで精密に制御できる。

このようにナノ相分離構造をテンプレートとして利用するには、化学的性質の異なるナノドメイン (親水性 PEO ドメインと疎水性 PMA(Az)ドメイン) 上に金ナノ粒子を選択的に組織化する必要がある。そこで、表面を親水性と疎水性の分子で被覆した二種類の金ナノ粒子を合成し、これら金ナノ粒子のドメイン選択性について検討した。それぞれの金ナノ粒子分散液にテンプレートを浸漬した後、その表面を AFM で観察した (図 1.2)。親水性金ナノ粒子は親水性の PEO ドメイン上に、疎水性の金ナノ粒子は疎水性の PMA(Az)ドメイン上に組織化されており、粒子表面の化学性質を制御することでドメイン選択的な指向性自己組織化が実現できることを見出した [Watanabe *et al*, *Angew.Chem.Int.Ed.*, **46**, 1120-1123 (2007)]。



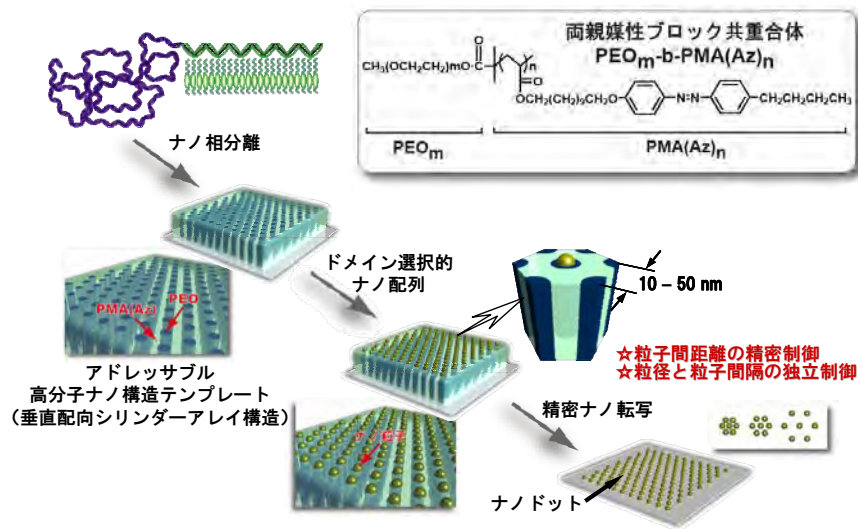


図 1.1 自己組織化ナノ構造テンプレートを利用したナノファブリケーション技術のプロセスフロー

ナノ構造テンプレートとして工学的応用をめざすには、金ナノ粒子を全ての PEO ドメイン上に選択的に組織化する必要がある。金ナノ粒子が吸脱着を繰り返しながらテンプレート表面に結合する超分子化学モデルに基づき粒子径、粒子濃度、浸漬時間など、占有率やドメイン選択率の向上につながるコントロール因子について詳細に検討した。占有率を向上させるためだけであれば、高濃度のナノ粒子分散液に長時間テンプレートを浸漬することで解決できるが、同時に金ナノ粒子の凝集を招き選択率を低下させてしまう。またテンプレートの微細構造が溶媒によって侵食されるなど新たな問題を生じることがわかった。特に、粒径の大きな金ナノ粒子ほど凝集する傾向が強く、組織化率(占有率×選択率)を向上させるには、凝集力の乏しい粒径が 2 nm 以下の金クラスターを積極的に利用するとともに、粒子表面をイオン性分子で修飾し、その静電反発を利用して凝集を防ぐ必要がある。また、テンプレートには溶媒に対する堅牢性の向上やナノ粒子に対して結合力を増大させる表面改質が不可欠である結論に至った。

このような表面のナノ改質にも、柔軟に対応できるのが高分子ナノ構造テンプレートの特徴の一つである。製膜時に一方のブロック成分と相溶性の高いイオン・分子をブレンドするだけで、ドメイン選択的なドーピングが簡単に達成され、表面の化学的コントラストを劇的に変化させることができる。例えば、カチオン性ポリイミンを PEO シリンダー内に偏在させることで電荷分布が創出され、強力な静電的相互作用を介してナノ粒子のドメイン選択性や結合力を向上させることが期待される。

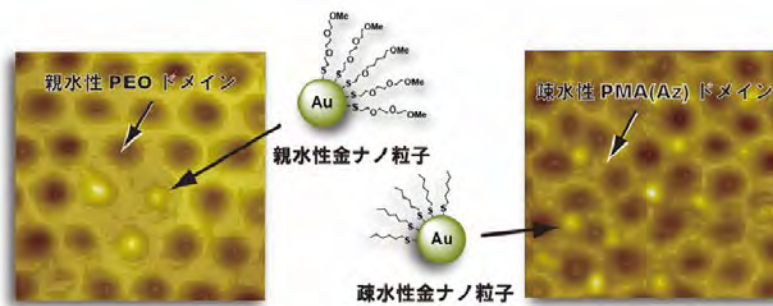


図 1.2 PEO<sub>274</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>74</sub> 薄膜上にドメイン選択的に組織化されている金ナノ粒子の AFM 像  
親水性金ナノ粒子は親水性の PEO ドメイン上に、疎水性金ナノ粒子は疎水性の PMA(Az)ドメイン上に組織化されていることを示す。

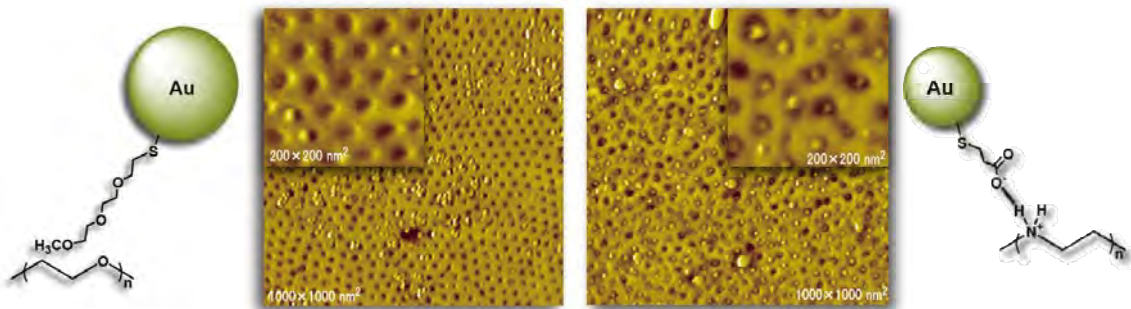


図 1.3 PEO<sub>274</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>74</sub> のテンプレート上に組織化された親水性金ナノ粒子(左)とアニオン性金クラスター(右)の AFM 像

ポリミンが PEO ドメインにドーピングされているテンプレート(右)では、金クラスターを被覆するカルボキシル基との間にクーロン力が働き、組織化率(占有率×選択率)が向上していることを示す。

実際、図 1.3 に示されるようにカルボン酸のようなアニオン性分子で修飾した金クラスターと組み合わせることで、占有率・選択率がともに飛躍的に向上し、選択率に至っては 100%に達成することがわかった [Watanabe *et al.*, 投稿準備中]。

不要となったテンプレートを取り除き、配列させたナノ粒子を基板上に転写するナノ構造転写は、ナノ集積化技術のキープロセスである。しかし、これまでの研究の多くはナノ粒子を組織化することとどまり、転写プロセスも含めて検討されている例はきわめて少ない。金ナノ粒子を組織化したテンプレートに減圧下、エキシマランプを用いて真空紫外光(172 nm)を 1 時間程度照射し、テンプレートの分解除去を試みた。図 1.4 には、照射後、基板表面を観察した AFM 像を示す。時間の経過とともにテンプレートの微細構造は消失し、金ナノ粒子が基板上に転写されていることがわかる。また、そのドット間距離は、25 nm, 40 nm, 45 nm とナノ構造テンプレートのシンリンダー周期が精密に反映されていることがわかった(図 1.5)。このことは、テンプレートを選択することで実用リソグラフィー技術のおよばないデカナノ周期のナノドットを簡便に集積化できることを示している。

以上のように、このような方法によれば浸漬してドライエッチングするだけという、きわめてシンプルなプロセスにも関わらずナノレベルで粒子間距離を制御しながら基板上にナノドットを精密に集積化することができる [渡辺, 特開 2006-88310]。

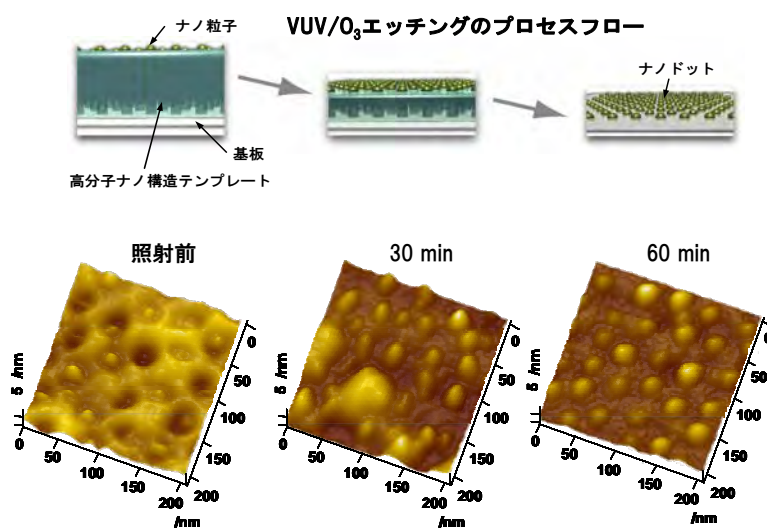


図 1.4 金ナノ粒子が基板上に転写される経時変化を観察した AFM 像  
時間の経過とともにテンプレートの微細構造は消失し、ドット状の金ナノ粒子が基板上に転写されていることを示す。

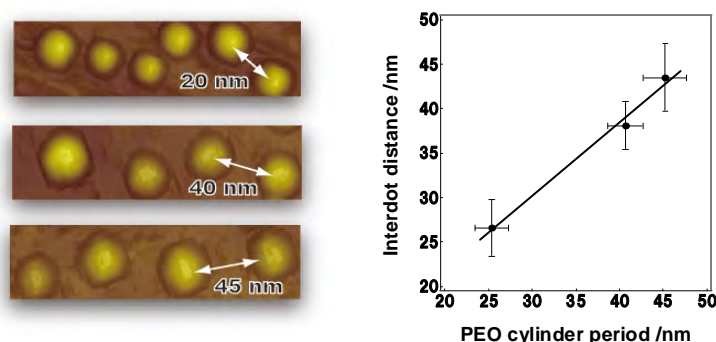


図 1.5 3種類の異なるテンプレートを利用して基板上に転写された金ナノ粒子の AFM 像(左)とテンプレートの PEO シリンダー周期と基板上に転写された金ナノ粒子の粒子間距離の相関関係(右)テンプレートの構造周期と転写した金ナノ粒子の粒子間距離の良好な相関関係を示す。本手法が、ナノレベルで粒子間距離を制御しながら基板上にナノドットを精密に集積化できることを示す。

### 【成果の位置づけと類似研究と比較】

ここ数年、化学・応用化学分野のみならず国内外で開催される半導体微細加工技術関連分野の会議においても、高分子ナノ相分離構造を利用した微細加工技術の発表件数が飛躍的に増加している。その多くは、ナノ相分離構造をマスクとして利用しようとするものであるが、Russell や Sibener らは PS-*b*-PMMA のナノ相分離構造に紫外線を照射し、PS シリンダーを選択的に分解除去した後、CdSe や FePt などのナノ粒子を空孔となったシリンダー内部に毛管力を利用して充填し、パターニングする方法を報告している。また、バクテリアなどの膜タンパク質の二次元結晶表面をテンプレートとして利用する試みも報告されているが、合成ポリマーに比べ工学的な設計の自由度に劣るうえに、何よりも工学的用途にはハンドリングの煩雑さを克服しなければならない。合成ポリマーのナノ相分離構造をテンプレートとして、ナノ粒子をドメイン選択的に結合させる本手法は、他に類を見ないきわめて独創的な方法といえる。

### (2)研究成果の今後期待される効果

ブロックポリマーのナノ相分離薄膜は、ナノ構造テンプレートとしてポリマー材料ならではの多様性と柔軟性を備えている。その特徴の一つは優れた成型加工性にあり、ナノインプリント技術などトップダウン型ナノテクノロジーとの融合が期待できる。実用リソグラフィ技術が不得手とする $10^0$ – $10^1$  nmのナノパターン形成は、ブロックポリマーの自己組織化ナノ相分離構造にゆだね、自己組織化法では困難な $>10^2$  nmのパターン形成はナノインプリント技術に担わせるなど、ボトムアップとトップダウンの両テクノロジーを相補的に融合させることで、ナノ粒子の自由自在な集積化が可能となり、真にナノテクノロジーと呼ぶにふさわしい基盤技術を実現できる。

### 3. 3. 2 ドメイン選択的ドーピングと金属ナノ粒子の成型加工

#### (1)研究実施内容及び成果

#### 【研究概要】

構造信頼性に優れるナノ構造テンプレートは、単なるナノ粒子のパターン形成にとどまらずパターン形成機能を備えたナノリアクターとしても高い可能性を秘めている。通常、ナノファブリケーションはナノ粒子の成形・加工から集積化に至る多段階プロセスとなる。ナノ構造テンプレートの特徴を遺憾なく発揮させることで、これを大幅に簡素化し、2段階で実現する革新的なナノファブリケーション技術を開発した。

#### 【研究内容と成果】

両親媒性ブロックポリマー (PEO<sub>m</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>n</sub>) のナノ相分離構造に金イオンをドメイン選択的



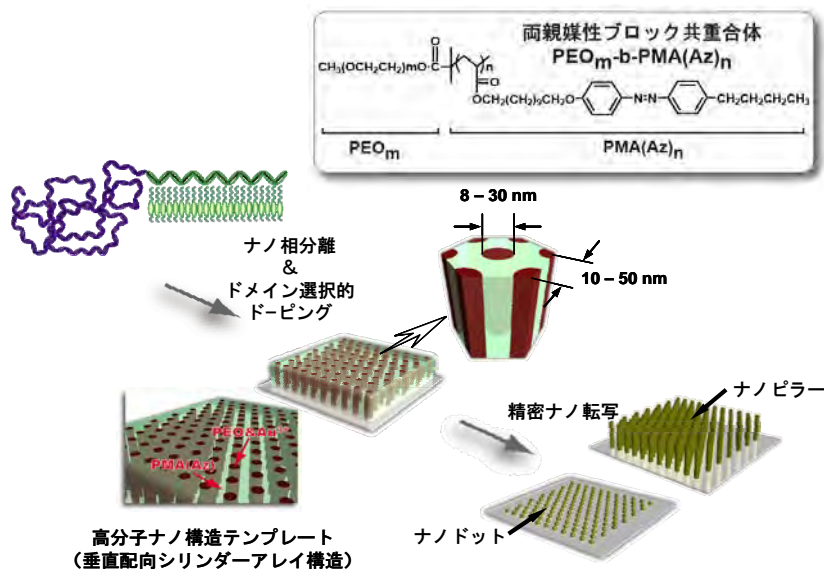


図 2.1 自己組織化ナノ構造テンプレートを利用したナノファブリケーション技術のプロセスフロー

にドーピングした後、基板の上に金ナノドットアレイを転写形成するナノ集積化技術のプロセスフローを図 2.1 に示す。まず基板の上に金属イオンを添加したブロックコポリマーの薄膜を作製し加熱する。この加熱処理によって PEO シリンダー内に金属イオンがドーピングされた垂直配向シリンダーアレイ構造が形成される。続いてテンプレートをドライエッチングによって分解除去する。このときディレンダー内の金属イオンも同時にメタル化することで、基板の上に金ナノドットアレイがパターンニングされる[Li *et al.*, *Adv. Mater.*, **10**, 1267-1271 (2007)]。

このようにナノ相分離構造をパターンニングのみならずナノリアクターとしても利用するには、ナノ相分離構造の形成を妨げず、しかも金属イオンがドメイン選択的にドーピングされるドーピング量を掌握する必要がある。そこで、金イオンのドーピング量を変化させながら PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub> の自己組織化機能について評価した。ここでもナノ構造テンプレートの高い構造信頼性が遺憾なく発揮され、PEO ブロックのエチレンユニット (EO) に対して金イオンを 1% 程度までドーピングしても垂直配向シリンダーアレイ構造に全く影響がないことがわかった (図 2.2)。

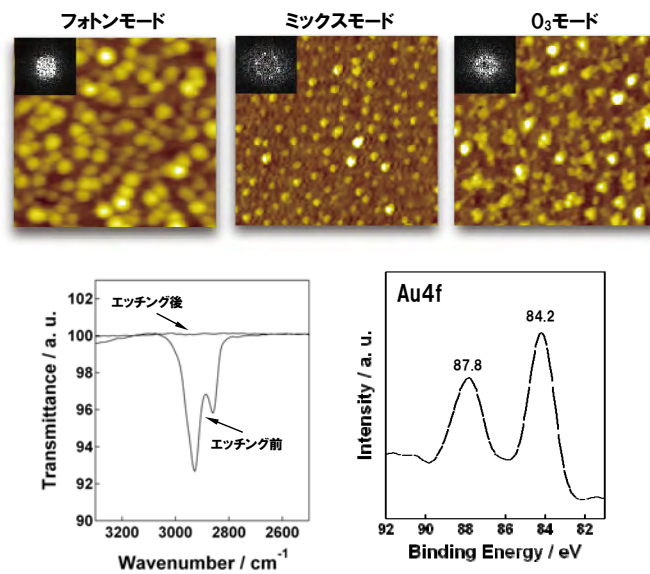


図 2.2 VUV/O<sub>3</sub> エッチングによって基板上に成型加工された金ナノドットの AFM 像 (上), エッチング前後の基板の IR スペクトル (下左) と XPS スペクトル (下右)



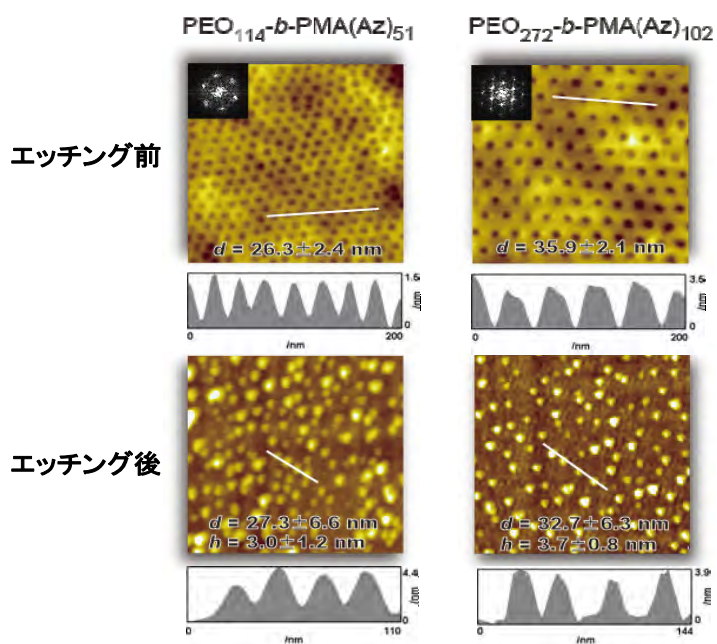


図 2.3 エッチング前後の基板表面の AFM 像  
 金ナノドットのドット間距離は、テンプレートのシリンダー周期とよく一致しており、シリンダー周期の異なるテンプレートを選択することで、成型される金ナノドットのドット間距離をナノメートルスケールで精密に制御できることを示す。

次に、テンプレートの分解除去と金イオンのメタル化を同時に達成し、ドットやピラー状の金を基板上に転写成型できるか検討した。エッチングには、既存の微細加工技術との融合をはかりやすい真空紫外光 (172 nm) 照射を利用した。この方法では、その 1 光子あたりの大きなエネルギーを利用して、光子の作用のみでエッチングする光子モードと発生する活性酸素やオゾンの強力な酸化力を利用してエッチングする O<sub>3</sub> モードがある。チャンバー内の酸素分圧やエキシマランプからの照射距離を調整し、エッチング条件について比較検討した。光子モードでは、エッチングが一定程度進むもののテンプレートに架橋や二重結合などを生じ、光分解されなくなったテンプレートの一部が基板上に残ることがわかった。また、O<sub>3</sub> モードでは、テンプレートは効率的に分解除去されるものの無秩序に並ぶ無定形な金が形成し、テンプレート効果が発揮されないことがわかった。そこで、両モードの特徴を活かすミックスモードでエッチングをおこなった。時間の経過とともに基板の FT-IR には、照射前には観察されていた 2900 cm<sup>-1</sup> 付近のメチレン基の C-H 伸縮振動ピーク

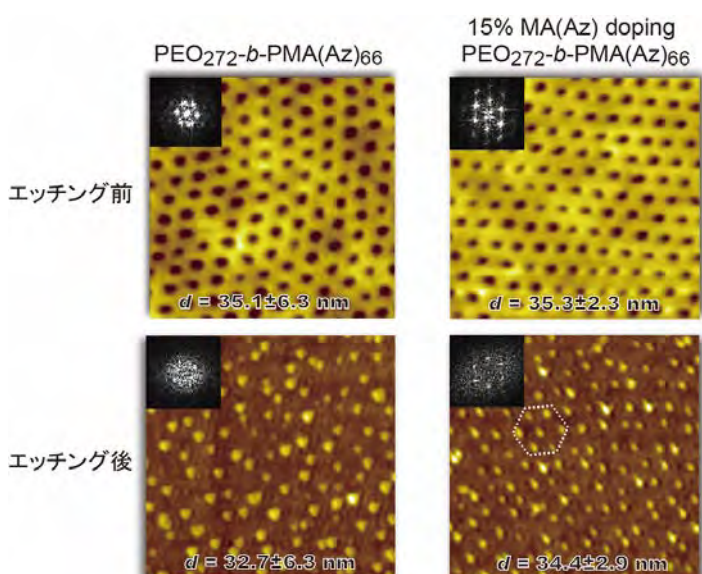


図 2.4 エッチング前後の基板表面の AFM 像：液晶分子を添加した場合(右)と添加しなかった場合(左)

液晶分子を添加したテンプレートからは、構造規則性に優れた金ナノドットアレイが成型されており、FFT すると基板上に成型される金ナノドットの構造規則性が増加することを

がまったく観察されなくなった。さらに、その基板表面を AFM で観察すると平均粒径が 25 nm 程度の金ナノドットが確認された。テンプレート効果を損なうことなく、エッチングとメタル化を同時に実現するには、適量の  $O_3$  を発生させながらテンプレートとエッチングすることが重要である。さらに、転写成型された金ナノドットのドット間距離は、テンプレートのシリンダー周期とよく一致しており、PEO シリンダー内にドーピングされた金イオンがテンプレートの微細構造に沿ってドット状の金属金を基板上に成型できることがわかった[Watanabe *et al.*, 投稿準備中]。

吉田グループは、熱力学的解析から液晶メソゲンの配向とシリンダー配列との間に相関関係があることが突き止めており、これを基に製膜時に液晶分子をブレンドすることで、ヘキサゴナルシリンダー構造の自己形成機能を強化できるか検討した。その結果、液晶性モノマー(MA(Az))をブレンドすることで、より高質なナノ相分離構造が形成することがわかった。また、この方法が基板上に成型される金ナノドットパターンの規則性を向上させる有効な手立てになることもわかった(図 2.4)。

以上のように、このような方法によればナノ粒子を別途作製する必要が全くなくなる。安価な金属イオンを出発物質に製膜してドライエッチングするだけという、きわめて簡便なプロセスにも関わらずナノスケールで粒子間距離を制御しながら基板上にナノドットを精密に転写・成型することが可能である[渡辺, 李 特願2006-115562, 国際特許出願PCT/JP2007/057565]。

### 【成果の位置づけと類似研究と比較】

ブロックコポリマーのナノ相分離構造は、実用リソグラフィ技術が不得手とする  $10^0 \sim 10^1$  nm 領域のナノ構造パターンを低コスト・高スループットで形成できる可能性を秘めており、ここ数年ナノ相分離構造をリソグラフィ用マスクやナノ加工用テンプレートとして、微細加工技術に利用しようとする研究開発が大学をはじめ半導体メーカーにおいても活発に進められている。しかし、利用されることの多いポリスチレン系ブロックコポリマーは、ナノ相分離構造の配向制御が難しく工学的信頼性に乏しい。また、煩雑な作製プロセスが多段階にもおよぶなど現時点では工業化には至っていない。本手法は、連続製膜の面積化に成功している高信頼性ナノ構造テンプレートを活用しており、作製プロセスにおいても製膜してエッチングするだけというわずか 2 段階でナノドットアレイの作製が可能であり、工学的応用への展開が大いに期待される。

### (2)研究成果の今後期待される効果

工学的応用をにらむ我々のナノ集積化技術は、ナノテクノロジー関連分野の基盤技術として広範な領域へ波及効果をもたらすと予想される。特に、これら基盤技術が待望されているナノエレクトロニクスやプラズモニクス分野においては、デバイスの急速な開発が促されるであろう。これらナノデバイスを利用したバイオセンサーは、DNA, タンパク質, 細胞など生体試料の大きさに近くなり、超高密度・高感度なナノバイオセンサーの創出が期待できる。将来的には、アレルギーをはじめ免疫疾患, 癌, 遺伝子治療などの広い分野に応用可能な新たな診断・検査方法の開発につながる。

### 3. 4 多光束ビーム干渉による周期構造体形成(東京工業大学/池田グループ)

#### 3. 4. 1 多光束ビーム干渉による周期構造体形成

##### (1)研究実施内容及び成果

多光束ビーム干渉では、その照射本数および入射角などにより様々な干渉パターンが発現する。本研究では光応答性と液晶性を有するモノマーに三本のレーザー干渉光を照射し、光重合することによって、周期的な光学的異方性を有する新しいタイプの高分子周期構造体フィルムを作製し、その光学特性について検討した。シアノビフェニルモノマー、アゾベンゼンモノマーに架橋剤および光重合開始剤を加え、試料とした。ビーム径を広げた波長 514.5 nm の Ar<sup>+</sup>レーザー光をグレーティングマスクに入射し、発生する三つの回折光が重なる部分に、試料を塗布したガラスセルを設置した。モノマー混合物が等方相を示す 75 °C で 10 分間 15 μW/cm<sup>2</sup>あるいは 3 mW/cm<sup>2</sup>の強度で光照射を行った後、基板を酢酸エチルに浸して未反応モノマーを除去し乾燥した。得られたフィルムを、偏光顕微鏡で観察したところ、光学異方性を有するマイクロドメインが六角形で規則的に配置することがわかった(図 1.1)。さらに、二枚の直交した偏光板を回転することにより、光学異方性ドメインのパターンは変化し、15 °おきに六角形から千鳥格子へと変化することが明らかとなった。メカニズムを解明すべく、フォトマスクを用いて、露光部と非露光部における分子配向を詳細に検討したところ、マスクの境界のみで光学的異方性が発現することが明らかとなった(図 1.2)。この結果は、明部と暗部の境界のみにおいて分子が一軸配向することを示している。検板を用いてリターデーションの評価を行ったところ、分子の配向方向は境界線に対して垂直であることがわかった。明部における重合の進行に伴い、モノマーの消費により濃度勾配が生成する。この勾配によりモノマーの拡散が起こり、拡散過程において分子の配向が誘起されると考えている(図 1.3)。多成分系における重合ではモノマーの拡散や偏在が知られているが、組成の変化を利用するのみが報告されている。本系では、重合に伴う分子拡散のみならず、拡散に伴う分子配向を誘起している点で新しい。

##### (2)研究成果の今後期待される効果

この周期構造体では、異なる光軸を有する光学異方性ドメインが配列しており、現在液晶ディ

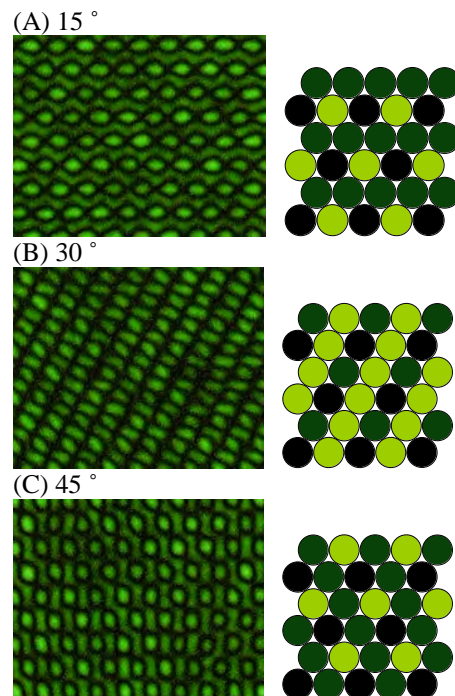


図 1.1 三光束干渉による光重合フィルムの偏光顕微鏡写真観察。書き込み光の波長: 514.5 nm, 光強度: 3 mW/cm<sup>2</sup>。二枚の直交した偏光板を 15 °(A)から 45 °(C)まで 15 °ずつ回転することにより、光学ドメインのパターンが変化した。

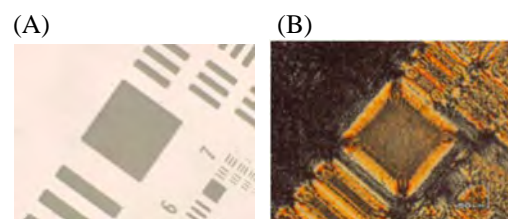


図 1.2 フォトマスクを用いて光重合したフィルムの偏光顕微鏡写真。(A) フォトマスク, (B) フィルム。

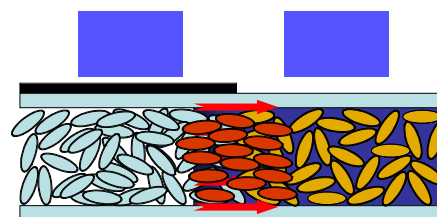


図 1.3 拡散プロセスを利用した分子配向のメカニズム。



スプレイにおいて開発要請が強い新型の液晶配向膜や位相差板への応用が期待できる。

### 3. 4. 2 ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造制御

#### (1)研究実施内容及び成果

図 2.1 に示す液晶ブロックコポリマーがナノ相分離により極めて安定なシリンダー構造を形成することを彌田らが明らかにしている。一方われわれは、アゾベンゼン液晶高分子の光相転移およびホログラム形成挙動について詳細な検討を行ってきた。そこで本研究では液晶ブロックコポリマー **PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>37</sub>**(図 2.1)の薄膜を作製し、一光束および二光束照射を行うことにより光相転移と回折格子形成挙動について検討した。また、ナノ構造のラビングによる制御および光制御についても検討を行った。

スピコート法により膜厚 600-700 nm のフィルムを調製した後、紫外光照射による前処理を行うことにより均一な等方相フィルムを作製した。ついで二本の波長 488 nm のアルゴンイオンレーザー光をフィルム上で干渉させ、加熱処理を行ったところ、周期的な等方相-液晶相相転移が誘起されるとともに、フィルム表面においてはレリーフが形成した(図 2.2)。原子間力顕微鏡で表面を観察したところ、液晶相への相転移が誘起される干渉光明部において PEO ブロックからなるシリンダー構造が基板に対して垂直方向に規則正しく配列することがわかった。さらに、このフィルムを加熱処理することにより、回折格子の性能を表す回折効率が 80 倍以上増加することを見いだした。

ブロック共重合体ではマイクロ相分離構造が形成されるが、その制御は容易ではない。一方、液晶の配向についてはディスプレイ技術の進展に伴い、数多くの知見が蓄積されている。最も一般的かつ実用的な液晶配向手法はラビングである。本研究で用いる液晶ブロックコポリマーでは、液晶性とマイクロ相分離構造の発現に強い相関があると期待できる。そこで、液晶の配向技術であるラビングを用いて、マイクロ相分離構造の配向制御を試みた。洗浄したガラス基板にポリイミド配向膜を塗布し、ガラス基板を機械的に一方向へ擦ることによりラビング処理を行った(図 2.3)。この基板の上にブロック共重合体のクロロホルムあるいは THF 溶液をスピコートし、フィルムを作製した。その後、真空下で毎分 0.5 °C/min で 140 °C

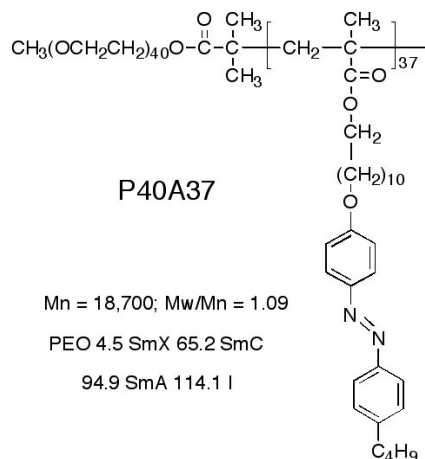


図 2.1 ブロックコポリマー**PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>37</sub>**の構造と物性。

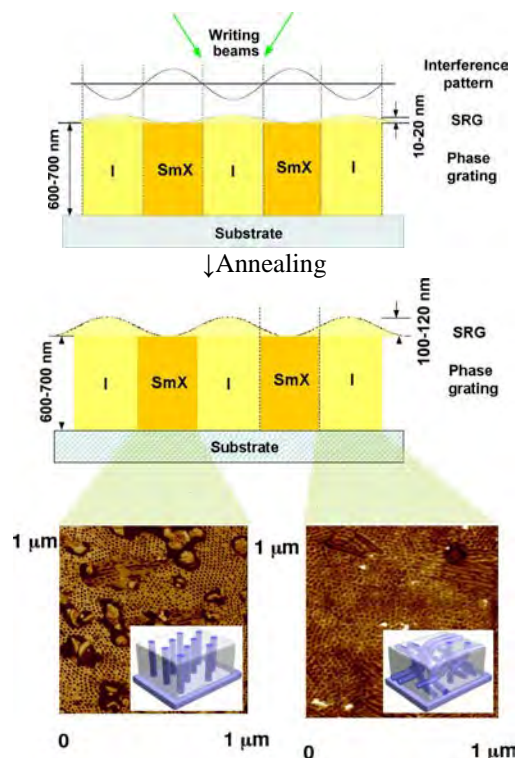


図 2.2 ブロックコポリマー**PEO<sub>40</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>37</sub>** フィルムの回折格子形成メカニズムと AFM による表面形状観察。



まで加熱し 24 h アニール処理を施した。毎分 0.5 °C/min で室温まで冷却し、フィルムを得た。原子間力顕微鏡で観察した結果、フィルム全面にわたってラビング方向と平行方向にナノシリンダーが配列していることが明らかとなった。すなわち、ラビング処理によってマイクロ相分離構造を精密に配向制御できることがわかった。本研究内容は、Advanced Materials で発表し、インナーカバーとして選ばれた。

アゾベンゼンはフォトクロミック化合物であり、トランス-シス光異性化に基づく高い光応答性を示すことで知られる。近年アゾベンゼンを導入した液晶高分子において、光照射による大きな分子配向変化や屈折率変化が報告されている。マイクロ相分離構造の制御方法として外部刺激に光を用いることができれば、光照射部分のみを選択的に配向制御することが可能となる。そこで、マイクロ相分離構造の光制御について検討を行った。フィルムに、アゾベンゼンのトランス-シス-トランス光異性化を誘起できるアルゴンイオンレーザーの波長 488 nm の直線偏光を照射した(図 2.4)。原子間力顕微鏡で照射部分の表面観察を行ったところ、偏光方向と垂直方向へシリンダーが配向することが明らかとなった(図 2.5)。さらに、断面を観察したところ、フィルム表面から基板までシリンダーが均一に配向していることがわかった。

アゾベンゼンは、トランス-シス-トランス光異性化を経た後、偏波面に垂直に配向変化する(Weigert 効果)。このアゾベンゼンブロックの配向変化が引き金となり、PEO シリンダーが照射光の偏波面に対して垂直配向すると考えている。

## (2)研究成果の今後期待される効果

本系で開発したブロックコポリマーでは、マイクロ相分離構造を制御することにより光機能部位や液晶形成部位を任意の方向へ配列することが可能である。これらの機能部位を数十ナノメートルで精密に配置することにより、光学的に透明な機能材料が実現できる。ホログラムや偏光分離素子などの次世代光学デバイスへの応用が期待できる。

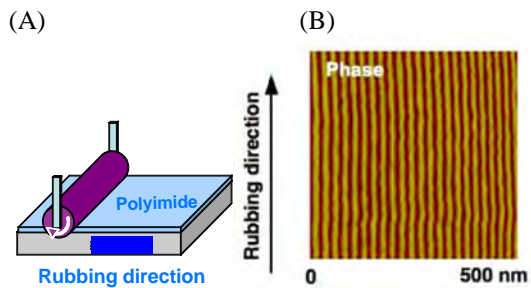


図 2.3 (A)ラビングによるナノシリンダーの配向制御。ポリイミド被覆ガラス基板を一方方向に擦った後(ラビング処理)、ポリマー溶液をスピコートしフィルムを調製した。(B) ナノシリンダー構造の AFM 観察。

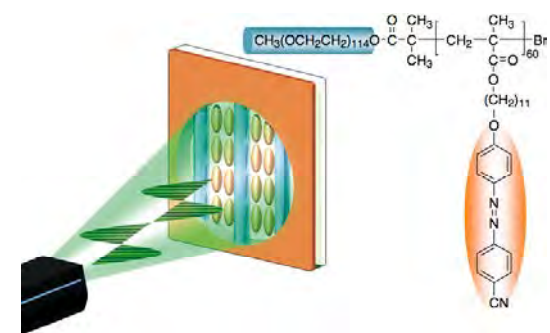


図 2.4 ミクロ相分離構造の光制御の概念図と用いたブロックコポリマーの構造。

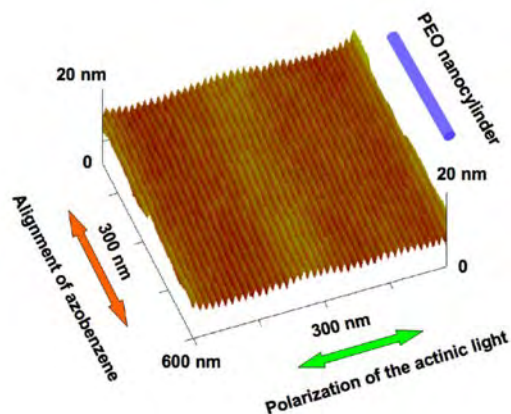


図 2.5 偏光照射ブロックコポリマーフィルムの AFM 観察。波長 488 nm のアルゴンイオンレーザー直線偏光をブロックコポリマーに照射したところ、照射偏光と垂直方向へシリンダーが規則的に配列した。

### 3. 4. 3 ミクロ相分離構造を示す新規ブロックコポリマーの開発 (1)研究実施内容及び成果

前節で述べたように、新規光デバイス実現の観点から分子レベルで機能部位を制御した材料の開発は極めて重要である。本研究では機能部位の配置を精密に制御した新規ブロックコポリマーの開発を行った。原子移動ラジカル重合法(ATRP 法)を用いて、まず末端に臭素有する PMMA および PEO のマクロイニシエーターを合成した。続いて、液晶形成能を有するシアノビフェニルメタクリレートおよびアゾベンゼンメタクリレートを重合することにより、様々なジブロックおよびトリブロック共重合体の合成に成功した。代表例を図 3.1 に示す。全てのブロック共重合体は、狭い分子量分布を示すことが明らかとなった。PEO を有するジブロックおよびトリブロック共重合体ではスメクチック相が発現するのに対して、PMMA の共重合体はネマチック相を示すことがわかった。この成果は *Macromol. Rapid Commun.* に発表された。表紙に採択され、高い反響を得た。

また、アゾベンゼンブロックと PMMA の組み合わせでは、紐状構造が発現することを見いだした(図 3.2)。この構造はミセルなどで形成されることが報告されているが、ブロックコポリマー系で観測されたのは初めてである。紐状構造を制御できれば、フィルムの光学物性、熱物性などの制御の新しいアプローチとなる可能性があり、大変興味深い。本研究成果は、*Macromol. Rapid Commun.* にて発表し、表紙として採択された。

次世代型高密度光記録材料としてホログラムが注目されている。ホログラム材料に要求される性能として、透明性、光誘起屈折率変化能、応答性、繰り返し性、安定性などがある。アゾベンゼンを含む液晶ランダムコポリマーでは大きな屈折率変化を誘起できることから、精力的に研究が行われている。高性能ホログラムの実現においては、アゾベンゼン濃度の制御と透明な厚膜の調製が最も重要であるが、ランダムコポリマー系では極めて難しい。一方、ブロックコポリマーではアゾベンゼン濃度の精密な調整が容易である。さらに、ミクロ相分離を利用することにより、透明な厚膜の調製も期待できる。そこで、アゾベンゼン、液晶形成部位および PMMA からなるトリブロックコポリマーを合成し、その物性を調べた。図 3.3 に構造式を示す。アゾベンゼンとシアノビフェニル濃度を下げることにより、これまでのブロックコポリマーとは大きく異なる構造が現れた。従来の系では、PEO もしくは PMMA がシリンダーを形成するのに対して、この系では PMMA がマトリックス

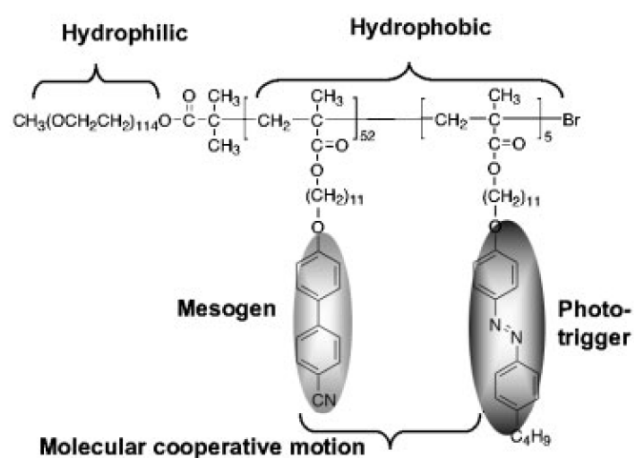


図 3.1 透明部位、液晶形成部位および光応答部位を有するトリブロックコポリマー。親水部である PEO ブロックと、疎水部である液晶形成部位および光応答部位からなる。

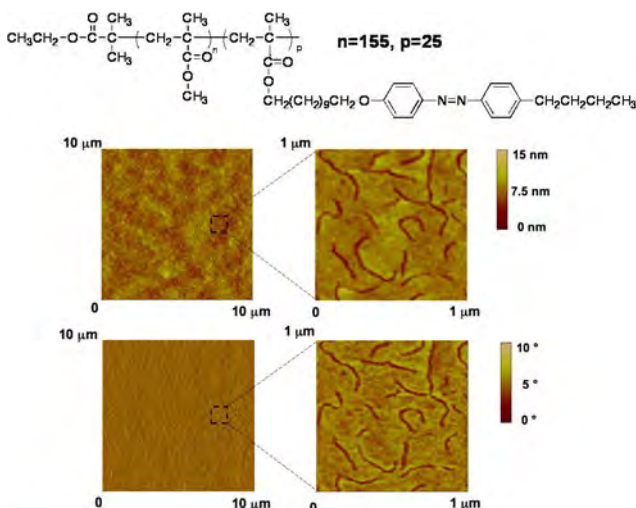


図 3.2 アゾベンゼンブロックコポリマーにより形成される紐状構造の AFM 観察。

クスとなり、液晶形成部位がドメインを形成することが明らかとなった(図 3.3)。このポリマーを用いて厚さ 200 μm の膜を調製したところ、極めて透明性の高いフィルムを得ることができた。新しいホログラム材料として期待できる。

また、水素結合を利用したマイクロ相分離構造の安定化についても検討している。図 3.4 に示すアラムド結合を有するコアを液晶形成部位とする新たなブロックコポリマーを開発した。得られたブロックコポリマーは液晶相を示し、アニーリング処理によりアラムド結合が水素結合を形成することが明らかとなった。また、この水素結合はフィルムの加熱・冷却により可逆的に生成・解離することがわかった。

## (2)研究成果の今後期待される効果

次世代光学デバイスにおいては、作製プロセスの簡易化、低コスト化、省資源化に対する要望が強い。本研究で開発された新規ブロックコポリマーでは、容易にフィルムを作製でき、なおかつ自発的に安定した相構造を形成する。さらに、光や熱の外部刺激によって屈折率の変化や相構造制御が可能である。また、構造の精密な制御が容易であることから、分子設計の観点から極めて有望であると期待できる。

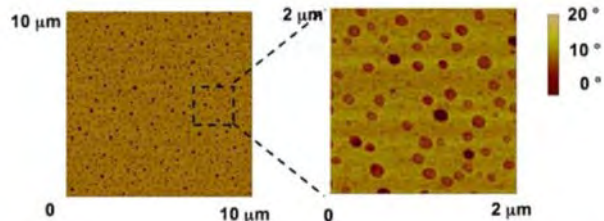
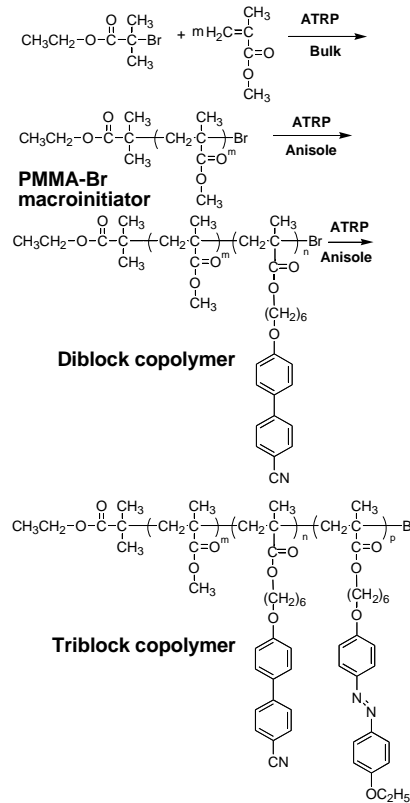


図 3.3 透明厚膜の作製を目指したトリブロックコポリマーの分子設計と AFM 観察。

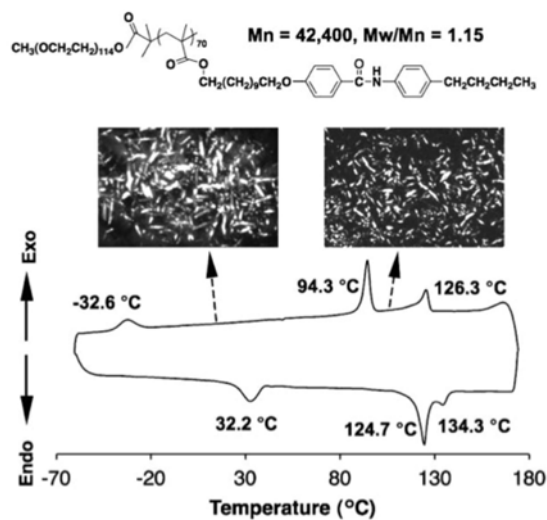


図 3.4 アラムド結合を有するブロックコポリマー。



#### 4 研究参加者

##### ① 彌田グループ(ナノ構造合成・転写の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
彌田 智一	東工大資源研	教授	ナノ相分離構造	H14.11～
中川 勝	東工大資源研	准教授	金属ナノチューブ	H17.4～19.3
浅岡 定幸	東工大資源研	助教	分子ワイヤー	H14.11～
鎌田 香織	東工大資源研	助教	ナノ構造パーツ	H15.6～
河合 是	東工大資源研	研究補助員	合成実験指導	H16.1～18.8
Yi Li	東工大資源研	博士研究員	ナノ構造パーツ	H15.4～16.2
A. V. Sesha Sainath	東工大資源研	CREST 研究員	高分子合成	H16.4～18.3
小村 元憲	東工大資源研	CREST 研究員 特任助教	ナノ構造転写	H16.4～19.3 H19.4～
Jingze Li	東工大資源研	CREST 研究員	高分子合成	H16.6～17.11
鈴木 幸光	東工大資源研	CREST 研究員	高分子合成	H16.6～18.7
祁 欣	JST (東工大資源研)	博士研究員	分子ワイヤ合成	H18.9～19.9
陳 愛華	JSPS (東工大資源研)	博士研究員	ナノ構造転写	H19.4～
小川 慶子	東工大資源研	研究補助員	高分子原料合成	H15.3～
時盛 ひとみ	東工大資源研	研究補助員	高分子原料合成	H15.3～19.2
松本 健次	東工大資源研	研究補助員	電子顕微鏡指導・調整	H15.6～
山田夕記	東工大資源研	博士課程 学生	ナノ構造パーツ	H15.6～17.12
石井大佑	東工大資源研	博士課程 学生	有機繊維体	H15.6～18.3
高橋健太	東工大資源研	博士課程 学生	分子ワイヤー	H15.7～16.8
渡辺 一史	東工大資源研	学生	ナノ相分離構造	H15.6～19.3
植草 貴行	東工大資源研	学生	ナノ高分子合成	H15.3～16.3

渡辺 亮子	東工大資源研	学生	ナノ構造転写	H16.4～
捧 武史	東工大資源研	学生	ナノ構造転写	H18.4～
城座彩子	東工大資源研	M2	高分子合成	H19.4～
玉木 悟	東工大資源研	学生	高分子合成	H18.4～
鈴木壮一郎	東工大資源研	M2	ナノ構造転写	H19.4～
菅谷 卓生	東工大資源研	学生 研究生	ナノ構造転写	H16.4～H17.3 H19.4～
大庭索也	東工大資源研	M1	高分子合成	H19.4～
小菅啓子	東工大資源研	M1	高分子合成	H19.4～
込山英秋	東工大資源研	M1	高分子合成	H19.4～
柳元 香代子	東工大資源研	チーム事務員		H16.3～16.4
高原由美子	東工大資源研	チーム事務員		H16.5～16.8
泉 ともこ	東工大資源研	チーム事務員		H16.5～16.8
大木 由実子	東工大資源研	チーム事務員		H16.10～17.6
尾畑 絵里子	東工大資源研	チーム事務員		H17.6～18.5
高浜 和子	東工大資源研	チーム事務員		H18.5～

② 吉田グループ(ナノ構造解析の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
吉田 博久	首都大都市環境	准教授	ナノ相分離構造	H14.11～
Severine Boyer	首都大都市環境	CREST 研究員	ナノ相分離構造の熱力学的研究	H17.1～18.6
小柳 千奈美	首都大都市環境	研究補助員	ナノ相分離構造の X 線構造解析	H15.5～18.1
手塚 有果	首都大都市環境	研究補助員	ナノ相分離構造の熱力学研究	H15.5～15.12
鄭 先玲	首都大都市環境	学生 CREST 研	ナノ規則構造制御 メカニズム解析	H16.4～19.3 H19.4～19.9

		究員		
山田 武	首都大都市環境	学生	ナノ規則構造解析、熱力学解析	H15.5～17.10 H18.11～
岩本 千紘	首都大都市環境	学生	超臨界二酸化炭素による相分離構造	H17.4～19.3
北島 慎太郎	首都大都市環境	学生	ナノ規則構造解析	H17.4～19.3
西川 正一郎	首都大都市環境	学生	ナノ規則構造解析	H18.4～
高橋 孝太郎	首都大都市環境	学生	複合体形成	H19.4～
白石 貴志	首都大都市環境	学生	ナノ規則構造評価	H19.4～

③ 渡辺グループ(分子認識の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
渡辺 茂	高知大理	助教授	ナノ粒子集積	H14.11～
Inamur R. Laskar	高知大理	博士研究員	ナノ粒子集積	H18.4～
福井 千春	高知大理	研究補助	ナノ粒子集積	H17.5～
藤原 隆太郎	高知大理	学生	ナノ粒子集積	H15.12～
羽田 正紀	高知大理	学生	ナノ粒子集積	H16.4～
熊川 大輔	高知大理	学生	ナノ粒子合成	H19.4～

④ 池田グループ(多光束ビーム加工の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
池田 富樹	東工大資源研	教授	多光束ビーム加工	H14.11～
宍戸 厚	東工大資源研	講師	多光束ビーム加工	H14.11～
Yu Haifeng	東工大資源研	CREST 研究員 博士研究員	多光束ビーム加工 ナノ相分離構造制御	H15.3～17.11 H19.4～



5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
John R. Miller (米国ブルックヘブン国立研究所 グループリーダー)	高分子設計と末端修飾 などに関するディスカッ ション、また、講演のため	横浜・大阪	H15.5.17～5.31
Yunan Xia (ワシントン大学 助教授)	ナノ構造体の合成と規則配列についてなどの ディスカッション、また、 「ナノ材料セミナー」の 講演のため	横浜	H15.10.8 ～ 10.15
Aihua Cheng (北京化工大学博士課程 1年)	「ナノ構造テンプレート 研究」の一環として、導 電性高分子を含めた 光・電子・磁性機能をめ ざした高分子材料の共同研究のため	横浜	H16.8.16～9.30
Oleg Semnikhin (西オンタリオ大学 助教授)	表面ナノ構造評価に関 する意見交換と共同研 究のため	横浜	H16.9.19～9.25
Piotr Piotrowiak (米国ラトガーズ大学 教授)	ナノ領域電極界面の電 子移動プロセスについ て意見交換を行うため	横浜	H17.4.23～5.3

6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内誌 0 件、国際誌 54 件)

- 1 Yi Li, Kaori Kamata, Tadashi Kawai, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda  
Electrochemical Synthesis of a Pyridinium-conjugated Assembly based on Nucleophilic Substitution of Oligothiophene  $\pi$ -Radical Cation  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1135-1140 (2002).
- 2 Yang Quin Tian, Kazuhito Watanabe, Xiang X. Kong, Jiro Abe, Tomokazu Iyoda  
Synthesis, nanostructures and functionality of amphiphilic liquid crystalline block copolymers with azobenzene moieties  
*Macromolecules*, **35**(9), 3739-3747 (2002).
- 3 Yanqing Tian, Xiangxing Kong, Yu Nagase, Tomokazu Iyoda  
Photo-crosslinkable Liquid Crystalline Block-Copolymers with Coumarin Units Synthesized by Using ATRP  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**(14), 2197-2206 (2003).
- 4 Yanqing Tian, Yi Li, Tomokazu Iyoda  
Densely Grafted Poly(isocyanide)s Synthesized by Two Types of Polymerization Techniques  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**(13), 1871-1880 (2003).
- 5 Yi Li, Kaori Kamata, Sadayuki Asaoka, Takamichi Yamagishi, Tomokazu Iyoda  
Efficient Anodic Pyridination of Poly(3-hexylthiophene) toward Post-functionalization of Conjugated polymers  
*Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1779-1784 (2003).
- 6 Hidenori Hayashi, Jiro Abe, Hirohisa Yoshida, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda

- Syntheses of Dendronized Pyridinio- $\beta$ -diketone Metal Complexes and Their Spreading Behavior on Water  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**(3), 569-572 (2003).
- 7 Kazuhito Watanabe, Yanqing Tian, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Synthesis and Nanostructures of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Azobenzene Moieties  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**(3), 553-556 (2003).
  - 8 Tomiki Ikeda  
Photomodulation of Liquid Crystal Orientations for Photonic Applications  
*J. Mater. Chem.*, **13**, 2037-2057 (2003).
  - 9 Yi Li, Sadayuki Asaoka, Takamichi Yamagishi, Tomokazu Iyoda  
Electrochemical Synthesis of Pyridinium-Conjugated Assembly based on Nucleophilic Substitution of Pyrene/Perylene p-Radical Cation  
*Electrochemistry*, **72**(3), 171-174 (2004).
  - 10 Hirohisa Yoshida, Kazuhito Watanabe, Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda  
Self assemble structure of amphiphilic Di-block copolymer having azobenzene moieties  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**(3), 861-864 (2004).
  - 11 Atsushi Shishido, Eriko Miyamoto, Tomiki Ikeda  
Preparation of Monodispersed Polymer Particles Containing Azobenzene Moieties  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 903-905 (2004).
  - 12 Sunyoung Jung, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Mixing state of amphiphilic block copolymer / homopolymer blends  
*J. Therm. Anal. Cal.*, **81**(3), 563-567 (2005).
  - 13 Kazuhito Watanabe, Hirohisa Yoshida, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Direct TEM Observation of Perpendicularly Oriented Nanocylinder Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 377-381 (2005).
  - 14 Takeshi Yamada, T. Yoshii, N. Ozawa, Y. Kawabata, T. Kato, Hirohisa Yoshida  
Bilayer Structure Fluctuation of Amphiphilic Compounds during Self-assemble Polymerization in Two Dimensional Anisotropic Field  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**(3), 675-678 (2005).
  - 15 Haifeng Yu, K. Okano, Atsushi Shishido, Tomiki Ikeda, Kaori Kamata, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
Enhancement of Surface-Relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-Crystalline Diblock Copolymer by Nano-Scaled Phase Separation  
*Adv. Mater.*, **17**(18), 2184-2188 (2005).
  - 16 Haifeng Yu, K. Okano, Atsushi Shishido, Tomiki Ikeda, Kazuhito Watanabe, Tomokazu Iyoda  
Photoresponsive Behavior and Photochemical Phase Transition of Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **443**(1), 191-199 (2005).

- 17 Takeshi Yamada, Jingze Li, Chinami Koyanagi, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Effect of Li ions on micro-phase separated structure of amphiphilic di-block copolymer  
*Bussei Kenkyu*, **84**(6), 911-912 (2005).
- 18 Yanqing Tian, Kaori Kamata, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Synthesis, Liquid Crystalline Properties, Supramolecular Nanostructures of Dendronized  
Poly(isocyanide)s and their Precursors  
*Chem. Eur. J.*, **12**(2), 584-591 (2005).
- 19 Heifeng Yu, Atsushi Shishido, Tomiki Ikeda, Tomokazu Iyoda  
Novel Amphiphilic Diblock and Triblock Liquid-Crystalline Copolymers with Well-defined  
Structures Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization  
*Macromol. Rapid Commun.*, **26**(20), 1594-1598 (2005).
- 20 Shigeru Watanabe, Hideki Seguchi, Katsuhira Yoshida, Kouichi Kifune, Tsugio Tadaki,  
Hisayoshi Shiozaki  
Colorimetric Detection of Fluoride Ion in an Aqueous Solution Using a Thioglucose-Capped  
Gold Nanoparticle  
*Tetrahedron Lett.*, **46**, 8827-8829 (2005).
- 21 Kazuhito Watanabe, Ryoko Watanabe, Daisuke Aoki, Satoko Shoda, Motonori Komura, Kaori  
Kamata, Tomokazu Iyoda,  
Alignment of Self-Organized Nanocylinder Array Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline  
Block Copolymer Film.  
*Trans. Mater. Res. Jpn.*, **31**(2), 237-240 (2006).
- 22 Tomohisa Miyatani, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Synthesis and Nanostructure of Phase-segregated Block Copolymer with Photo-and  
Electrochemically Active Perylenediimide Dyes toward Photovoltaics  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 241-244 (2006).
- 23 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda,  
Nanopattern Transcription on the Surface of Microphase-Separated Structure of Block  
Copolymer through Domain-Selective Staining with RuO<sub>4</sub> Vapor  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 413-416 (2006).
- 24 Daisuke Aoki, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Preparation of Amphiphilic Magnetic Nanoparticle Suspension via Site-Exchange Reaction."  
*Trans. Mater. Res. Jpn.*, **31**(2), 417-420 (2006).
- 25 Sadayuki Asaoka, Takayuki Uekusa, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida and Tomokazu Iyoda  
Syntheses and Nanostructure of Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymers with Various  
Mesogene Units  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 537-540 (2006).
- 26 Yuichi Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda and  
Takahiro Seki  
Liquid Crystal-Assisted Photo-triggered Mass Migration in Liquid Crystalline Diblock  
Copolymer  
*Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 269-272 (2006).
- 27 Haifeng Yu, Jingze. Li, Tomiki Ikeda, Tomokazu Iyoda,  
Macroscopic parallel nanocylinder array fabrication using a simple rubbing technique.  
*Adv. Mater.*, **18**(17), 2213-2215 (2006).



- 28 Yuichi. Morikawa, Shusaku Nagano, Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda, Takahiro Seki  
Optical Alignment and Patterning of Nanoscale Microdomains in a Block Copolymer Thin Film  
*Adv. Mater.*, **18**(7), 883–886 (2006).
- 29 S. A. E. Boyer, J-P. E. Grolier, L. Pison, C. Iwamoto, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Isotropic transition behaviour of an amphiphilic di-block copolymer under pressure: Carbon dioxide or mercury as pressure medium  
*J. Therm Anal. Calorimetry.*, **85**(3), 699-706 (2006).
- 30 Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida  
Thermal expansion of liquid crystalline amphiphilic di-block copolymer observed by simultaneous DSC-XRD  
*J. Therm. Anal. Calorimetry.*, **85**(3), 713-717 (2006).
- 31 Haifeng. Yu, Tomokazu. Iyoda, Tomiki Ikeda  
Photoinduced Alignment of Nanocylinders by Supramolecular Cooperative Motions  
*J. Amer. Chem. Soc.*, **128**(34), 11010-11011 (2006).
- 32 Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Langmuir-Blodgett Membrane of Amphiphilic Di-block Copolymer as The Quasi-Equilibrium State  
*Colloids & Surfaces.*, Vol. 284-285, 305-308 (2006).
- 33 Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Nano-scale structure change of amphiphilic di-block copolymer by blend  
*J. Thermal Analysis and Calorimetr.*, Vol. 81, 3, 719-724 (2006).
- 34 Shigeru Watanabe, Ryutaro Fujiwara, Masanori Hada, Yuka Okazaki, Tomokazu Iyoda  
Site-Specific Recognition of Nanophase-Separated Surfaces of Amphiphilic Block Copolymers by Hydrophilic and Hydrophobic Gold Nanoparticles  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1120-1123 (2007).
- 35 Takeshi Yamada, Jingze Li, Chinami Koyanagi, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida  
Effect of lithium trifluoromethanesulfonate on the phase diagram of a liquid-crystalline amphiphilic diblock copolymer  
*J. Appl. Cryst.* **40**, s585-s589 (2007).
- 36 Jingze Li, Kaori Kamata, Shigeru Watanabe, Tomokazu Iyoda  
Template- and Vacuum-Ultraviolet-Assisted Fabrication of a Ag-Nanoparticle Array on Flexible and Rigid Substrates  
*Adv. Mater.*, **19**, 1267-1271 (2007).
- 37 Shaoliang Lin, Jiaping Lin, Takuhei Nose, Tomokazu Iyoda  
Micellar Structures of Block-Copolymers with Ordered Cores in Dilute Solution as Studied by Polarized and Depolarized Light Scattering  
*J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **45**, 1333-1343 (2007).
- 38 Haifeng. Yu, Atsushi Shishido, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda  
Novel Wormlike Nanostructure Self-Assembled in a Well-Defined Liquid-Crystalline Diblock Copolymer with Azobenzene Moieties  
*Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 927-931 (2007).

- 39 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
AFM Cross-Sectional Imaging of Perpendicularly Oriented Nanocylinder Structures of Microphase-Separated Block Copolymer Films by Crystal-like Cleavage  
*Macromolecules.*, **40**(12), 4106-4108 (2007).
- 40 Soichiro Suzuki, Kaori Kamata, Hirohisa Yamauchi, Tomokazu. Iyoda  
Selective Doping of Lead Ions into Normally Aligned PEO Cylindrical Nanodomains in Amphiphilic Block Copolymer Thin Films  
*Chem. Lett.*, **36**(8), 978-979(2007).
- 41 Haifeng Yu, Atsushi Shishido, Jingze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda  
Stable Macroscopic Nanocylinder Arrays in an Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer with Successive Hydrogen Bonds  
*J. Mater. Chem.*, **17**(33), 3485-3488 (2007).
- 42 Haifeng Yu, Sadayuki Asaoka, Atsushi Shishido, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda  
Photoinduced Nanoscale Cooperative Motion in a Novel Well-Defined Triblock Copolymer  
*Small.*, **3**(5), 768-771 (2007).
- 43 Takeshi Yamada, Severine A. E. Boyer, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida, Jean-Pierre E. Grolier  
Effects of Nitrogen Pressure on Isotropic Transition of Amphiphilic Side-Chain Type Liquid Crystalline Di-Block copolymers  
*J. Thermal Analysis and Calorimetry.*, **89**(1), 9-12, (2007).
- 44 Takeshi Yamada, Severine A. E. Boyer, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida, Jean-Pierre E. Grolier  
Effects of CO<sub>2</sub> Pressure on Isotropic Transition of Amphiphilic Side-Chain type Liquid Crystalline Di-Block Copolymers  
*J. Thermal Analysis and Calorimetry.*, **89**(3), 717-721 (2007).
- 45 Severine A.E. Boyer, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Effect of Interface on Thermodynamic behavior of Liquid Crystalline type Amphiphilic Di-Block Copolymers  
*J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, **45**, 1354-1364 (2007).
- 46 Sunyoung Jung, Gongzheng Zhang and Hirohisa Yoshida  
Evaluation of Compatibility in Polymer Blend Systems By Simultaneous DSC-FTIR Measurement  
*J. Thermal Analysis and Calorimetry.*, **89**, 675-680 (2007).
- 47 Sunyoung Jung and Hirohisa Yoshida  
Thermal Stability of Amphiphilic Di-block Copolymer Monolayer  
*J. Thermal Analysis and Calorimetry.*, **89**, 681-686 (2007).
- 48 Takeshi Yamada, Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Structure analysis of amphiphilic di-block copolymer by X-ray reflectivity  
*J. Physics; Conference Series.*, **83**, 012005 (2007).
- 49 Takeshi Yamada, Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Analysis of multi layer structure of amphiphilic di-block copolymer by X-ray reflectivity  
*J. Physics; Conference Series.*, **83**, 012017 (2007).
- 50 Haifeng Yu, Jingze Li, Atsushi Shishido, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda

Photoinduced Alignment and Multiprocesses of Refractive-Index Gratings in Pre-Irradiated Films of an Azobenzene-Containing Liquid-Crystalline Polymer  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **470**, 71-81 (2007).

- 51 Haifeng Yu, Jingze Li, Atsushi Shishido, Tomokazu Iyoda, Tomiki Ikeda  
Control of Regular Nanostructures Self-Assembled in an Amphiphilic  
Diblock Liquid-Crystalline Copolymer  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **478**, 271-281 (2007).
- 52 Jingze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Tailored Ag Nanoparticle Array fabricated by Block Copolymer Photolithography  
*Thin Solid Films*, in press.
- 53 Aihua Chen, Motonori Komura, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Highly Ordered Arrays of Mesoporous Silica Nanorods with Tunable Aspect Ratio from Block  
Copolymer Thin Films  
*Adv. Mater.*, in press.
- 54 Atsunori Mori, Junichi Shikuma, Motoi Kinoshita, Tomiki Ikeda, Masahiro Misaki, Yasukiyo  
Ueda, Motonori Komura, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Controlled Homeotropic and Homogeneous Orientations for Nanoscale Phase Separated  
Domain of Light Emitting Amphiphilic Block Copolymer bearing a 2,5-Diarylthiazole Moiety  
*Chem. Lett.*, in press.

(2)その他の著作物（総説、書籍など）

[総説]

- 1 反応性  $\pi$  共役系高分子のポスト機能化  
李イー、山岸敬道、彌田智一  
*高分子加工*, **52**(12), 546-555 (2003).
- 2 両親媒性ブロック共重合体が形成するメソスコピックスケール規則構造  
吉田博久  
*熱測定*, **31**, 234-240 (2004).
- 3 ピリジニウム基を集積したレドックス共役組織体  
彌田智一  
*機能材料*, **24**(4), 24-30 (2004).
- 4 相反する性質を持つ高分子の構造と構造形成  
吉田博久  
*高分子*, **54**, 85-88 (2005).
- 5 ブロック共重合体のナノ相分離構造  
鎌田香織  
*化学と工業*, **58**(3), 231-232 (2005)
- 6 自己組織化を利用した新しい高分子への展開 —熱測定と小角散乱の同時測定から見る世界—  
山田 武、吉田 博久

日本中性子科学会誌 波紋、**16**, 52-55 (2006)。

- 7 高信頼性高分子ナノ相分離構造テンプレート薄膜  
彌田智一  
*Electrochemistry*, **74**(6), 491-495 (2006)
- 8 Calorimetric/PVT investigations of the interactions in polymer/gas systems under high pressures  
Severine Boyer  
熱測定 33 卷 3 号 114-126 (2006)
- 9 高分子の「ナノ構造」と「機能」  
鎌田香織  
高分子, **55**(8), 610 (2006)
- 10 アドレスラブル高分子ナノ構造テンプレートを利用したナノ粒子の精密配列への挑戦  
渡辺 茂、彌田智一  
未来材料, **10**, 10-17 (2006)
- 11 垂直配向ナノシ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)
- 12 熱分析による高分子ブレンド系の混合状態評価  
鄭 先玲、吉田博久、  
熱測定、34 (5)、223-231 (2007)
- 13 熱を用いたナノ粒子の計測・分析技術  
井上芳久、鄭 先玲、吉田博久  
粉体工学会誌、45 卷、1 号、39-46 (2008)

[著書]

- 1 高秩序ナノシリンダーアレイ構造薄膜の構築と光電気化学機能  
渡辺一史、彌田智一  
「機能物質の集積膜と応用展開」監修 関隆広 シーエムシー出版 (2006)
- 2 2次元ナノマテリアル(面)ブロックコポリマー  
鎌田香織、彌田智一  
「自己組織化ナノマテリアル」第4章8項 (P173-179)  
監修 国武豊喜 フロンティア出版、編集 下村政嗣、山口智彦 (2006)
- 3 Nanocylinder Array Structures in Functional Diblock Copolymers  
Kaori Kamata and Tomokazu Iyoda  
Chapter 5 (p171-223) in “Nano-Materials Research Toward Applications”, Ed. H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, K. J. D, Mackenzie, Elsevier (2006).
- 4 Recent Progress in Plastic Solar Cells: Control of Morphology at Heterojunction Interface  
Sadayuki Asaoka and Tomokazu Iyoda



in "*BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*", Ed. Katsuhiko Ariga, American Scientific Publishers (2007).

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 34 件、国際会議 16 件)

- 1 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
“Macromolecular Nano-structured Template based on Microphase Separation”  
International Symposium on Advanced Materials and their Related Science (ISAM), Beijing,  
2003 年 10 月 22 日
- 2 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「Highly Ordered Nanocylinder Array Structures in PEO-LC Block Copolymer Films as  
Reliable Templates」  
International Microsymposium  
2006 年 5 月 27 日 名古屋大学
- 3 吉田博久(首都大学東京)  
Simultaneous DSC-SAXS Study on Phase Transitions of PEO-*b*-PMA(Az) Liquid  
Crystalline Amphiphilic Di-block Copolymers  
Synchrotron radiation in polymer science III (SRPS3)  
2006 年 7 月 7 日 大型放射光施設
- 4 吉田博久(首都大学東京)  
Evaluation of Compatibility in Polymer Blend Systems By Simultaneous DSC-FTIR  
Measurement  
9<sup>th</sup> International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry (PhadTA9)  
2006 年 9 月 10-13 日 Heinrich-Heine-Universitat
- 5 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
Nano-Ionics in Phase-segregated Block Copolymer Thin Films  
The 2006 Chinese Conference on Solid State Ionics & the International Workshop on Power  
Control Technology for Electric Vehicle, Changsha, China, September 22-25, 2006.
- 6 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
Orientation-controlled Hexagonal Nanocylinder Array structures in PEO- LC Block  
Copolymer Films as Reliable Templates  
1st International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
Beijing, China, September 26-27, 2006.
- 7 鎌田香織, (東京工業大学 資源化学研究所)  
Electrochemical modification of nanostructure in amphiphilic block copolymer thin film  
Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences,  
China, March 5, 2007.
- 8 鎌田香織, (東京工業大学 資源化学研究所)  
Nanostructure control in block copolymer film and its application  
ISYOC2007, Organic Nanomaterials Center, NISM, March 7, 2007
- 9 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)

- Normally Oriented Nanocylinder Array Structures in Phase-separated PEO-LC Block Copolymer Films  
The Polymer Society of Korea April 12, 2007.
- 10 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
Nano-Ionics in Phase-segregated Block Copolymer Films  
International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT)2007  
Singapore Suntec Singapore International Convention and Exhibition Center  
July 4, 2007.
- 11 鎌田香織・彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
Alignment Control and Templating Process in Amphiphilic Block Copolymer Thin Film  
2007 China-Japan Bilateral Workshop on Target Materials August 1, 2007.
- 12 鎌田香織(東京工業大学 資源化学研究所)  
Fabrication of Nanocylinder Array Structure with Ionic Liquid Hybrids  
2nd International Congress on Ionic Liquids Yokohama August 9, 2007.
- 13 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
Roll-to-roll processable nanocylinder array template films of PEO- LC block copolymers  
Materials Today Asia2007 China Beijing September 5, 2007.
- 14 于海峰(東京工業大学 資源化学研究所)  
Supramolecular Cooperative Motions in Well-Defined Liquid-Crystalline Block Copolymers  
Invited talk at Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices 2007 (ADMD '07), Hotel J's, Daegu, Korea, June 21-22, 2007.
- 15 吉田博久(首都大学東京)  
Thermodynamic aspects of nano-scale structure control in amphiphilic di-block copolymer  
CIMS Seminar, POSTECH (Korea). November 6, 2006.
- 16 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「精密重合を用いた階層的ボトムアップによる高分子ナノ構造の構築」  
第148回フォトポリマー懇話会 2004年4月
- 17 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高分子ナノ構造テンプレートの創製と構造評価」  
第19回材料解析テクノフォーラム 2004年6月
- 18 鎌田香織(東京工業大学 資源化学研究所)  
「ナノテンプレート材料の構造と機能」  
第33回未踏科学を探る会「機能材料と電気化学」2004年7月
- 19 鎌田香織(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高分子ナノテンプレート材料の開発～コア-シェル微粒子と相分離複合膜」  
高分子関東若手会主催サマーキャンプ 2004年
- 20 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所) International Symposium on Engineering  
Nano/Macromaterials based on Self-assembling and Self-organization  
「精密重合を用いた階層的ボトムアップによる高分子ナノ構造の構築」  
第148回フォトポリマー懇話会 2004年4月

- 21 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」  
東京大学化学生命工学専攻談話会
- 22 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「精密重合を利用したデカナノ構造・機能材料の創製」  
東京工芸大学ナノ科学研究センター講演会 2004年11月
- 23 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」  
東北大学多元ナノ材料センターシンポジウム 2004年11月
- 24 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」  
九州大学第11回分子システムシンポジウム 2004年12月
- 25 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
精密重合を利用したデカナノ規則構造テンプレートの創製九州大学先導化学研究所講演会 2005年2月4日
- 26 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「新しい光電子機能をめざした高分子ナノ構造テンプレートの創製」  
高分子学会光反応・電子用材料研究会、東京工業大学百年記念館フェライト会議室  
2005年5月18日
- 27 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「高分子相分離構造のナノテンプレート機能」  
表面技術協会ナノテク部会  
東京理科大学森戸記念館 2005年7月26日
- 28 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「ブロックコポリマーテンプレートによる導電性ナノシリンダーの作製」  
第66回応用物理学会学術講演会(学術講演賞)  
徳島大学 2005年9月9日
- 29 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「配向制御された高分子ナノ相分離構造薄膜の創製」  
神奈川大学工学部 HRC 特別講演会、神奈川大学セレストホール  
2005年10月1日
- 30 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「ブロック共重合体ナノテンプレートの設計と応用」  
最新ナノインプリント技術(情報機構主催)  
品川区立総合区民会館きゅりあん 2005年10月11日
- 31 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」  
高分子学会第40会湘北地区懇談会  
日産自動車追浜工場ゲストホール 2005年11月4日
- 32 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)

- 「高分子ナノテンプレート材料の開発」  
千現ソフトマテリアル研究会  
物質・材料研究機構(NIMS) 千現居室棟 2006年2月24日
- 33 彌田智一 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「高分子マイクロ相分離を利用した高信頼性ナノ構造薄膜の開発」  
日本化学会第86回春季大会  
日本大学理工学部船橋キャンパス 2006年3月28日
- 34 彌田智一 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「Reliable Polymer Nanotemplates and Tissue Microtemplates for Advanced Materials」  
理化学研究所ナノフォトニクスシンポジウム 2006年10月27日
- 35 彌田智一 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「高分子マイクロ相分離を利用した高信頼性ナノ構造テンプレートの創製」  
第55回高分子学会 年次大会  
2006年5月24日 名古屋国際会議場
- 36 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
「テンプレートプロセスによる異形状ナノマテリアルの開発」  
山形大学工学部物質化学工学セミナー  
2006年9月7日 山形大学
- 37 渡辺 茂, 藤原隆太郎, 羽田正紀, 福井千春, 岡崎由佳, 李 晶澤, 彌田智一  
“アクセサブルナノ構造テンプレートを利用した金属ナノ粒子の組織化”  
JOEM-M&BE 共催研究会「新規有機薄膜作製技術とその展開」(応用物理学会)  
2006年9月29日, 情報通信研究機構未来 ICT 研究センター
- 38 吉田 博久, 鄭 先玲  
相互作用を利用したナノ相分離規則構造の制御  
2006年10月7-9日 第42熱測定討論会(京都)
- 39 彌田智一 (東京工業大学 資源化学研究所)  
アゾベンゼンを含む両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造制御  
日本光学会(応用物理学会)光波シンス研究グループ主催第12回研究会  
中央大学後楽園キャンパス 2006年12月1日
- 40 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
固体薄膜中の液体ナノ構造体 —作製と応用展開—  
イオン液体の科学シンポジウム, 名古屋大学 2007年2月1日
- 41 彌田智一 (東京工業大学 資源化学研究所)  
高信頼性ナノ相分離構造テンプレートと表面ナノ加工プロセス  
第2回表面技術会議, 東京ビッグサイト 2007年2月21日
- 42 鎌田香織 (東京工業大学 資源化学研究所)  
ブロックコポリマーのナノ相分離構造とその応用”  
表面・界面技術研究会主催講演会, 産総研福岡サイト 2007年2月23日.



- 43 吉田博久(首都大学 東京都市環境学部)  
両親媒性ブロック共重合体が形成する単分子膜の反射率測定による構造解析  
埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ(仙台)2007年9月22-24日
- 44 吉田博久(首都大学 東京都市環境学部)  
単分子膜を利用したナノシリンダー配向制御  
兵庫県地域結集型共同研究事業講演会、兵庫県立先端科学技術支援センター  
2007年10月4日
- 45 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
高分子ナノ相分離構造テンプレート薄膜の創製 -20nm周期構造の大量生産-  
第27回表面科学講演大会(東京大学生産技術研究所)2007年11月1-3日
- 46 鎌田香織(東京工業大学 資源化学研究所)  
液晶性ブロックコポリマーの自己組織化ミクロ相分離 -構造制御と機能-  
光反応・電子用材料研究会 ボトムアップ型ナノ構造形成とその光・電子機能  
(東京工業大学百年記念館フェライト会議室)2007年11月15日
- 47 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの大量生産と転写複合化  
-新規材料開発のマスターコピー-  
第25回高分子同友会総合講演会(化学会館)2007年11月26日
- 48 鎌田香織(東京工業大学 資源化学研究所)  
自己組織化ブロックコポリマーの超階層制御とその応用  
特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」第6回公開シンポジウム  
(京都大学桂キャンパス)2008年1月29日
- 49 彌田智一(東京工業大学 資源化学研究所)  
高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製  
高分子学会東海シンポジウム 名古屋国際会議場 2008年2月1日

② 口頭発表 (国内会議 109件、国際会議 60件)

- 1 H. Yoshida, R. Watanabe, K. Watanabe and T. Iyoda  
“Structural Transitions of Liquid Crystalline Type Amphiphilic Di-block Copolymer  
Investgated by the Simultaneous DSC-XRD”  
34th Journées de Calorimetrie et d’Analyse Thermique (JCAT34), Univ. of Mulhouse, Alsace,  
France, 2003/5/20
- 2 Yanqing Tian, Kazuhito Watanabe, Hajime Tsuchiya, Hirohisa Yoshida and Tomokazu Iyoda  
“Normally Aligned Cylinder Array Nanostructure based on Microphase-separated  
Amphiphilic Block Copolymer Thin Films”  
The First International Congress on Bio-nanointerface (ICBN 2003), Tokyo, 2003/5/22
- 3 H. Yoshida, R. Watanabe, K. Watanabe and T. Iyoda  
“Self Assemble Structure of Amphiphilic Di-block Copolymer Having Azobenzene  
Moieties”  
The 8th IUMRS international Conf. on Advanced Materials (ICAM2003), Yokohama,

- 2003/10/10
- 4 S. Watanabe, T. Nakamura, Y. Tazume, H. Seguchi, and K. Yoshida  
“Enhanced Optical Sensing of Biologically Important Anions with Functionalized Gold Nanoparticles”  
The 8th IUMRS International Conf. on Advanced Materials (ICAM2003), Yokohama, 2003/10/10
  - 5 Atsushi Shishido, Eri Miyamoto and Tomiki Ikeda  
“Photonic Crystal Structure Formed by Polymer Particles Containing Azobenzene Moieties”  
The 9th International Conference on Radiation Curing, Yokohama, 2003/12/9-12
  - 6 Tomokazu Iyoda, Kazuhito Watanabe, and Yi Li  
“Functional Macromolecular Nano-materials based on Living Polymerization and Self-assembling Process”  
227th ACS National Meeting, Anaheim, USA, 2004/3/28-4/1
  - 7 Tomokazu Iyoda, Kazuhito Watanabe, and Yi Li  
Functional Macromolecular Nano-materials based on Living Polymerization and Self-assembling Process  
227th ACS National Meeting 2004/3/28-4/1
  - 8 K. Kamata, T. Iyoda  
“Electrochemical Alignment of Amphiphilic Block Copolymer Domain”  
206th Meeting of The Electrochemical Society 2004/11
  - 9 T. Iyoda, K. Kamata, K. Watanabe, H. Yoshida  
“Deca-nanometer Order Structures in Amphiphilic Diblock Copolymer Thin Films as Reliable Nanotemplates”  
206th Meeting of The Electrochemical Society 2004/11
  - 10 H. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, K. Watanabe, T. Iyoda  
“Influence of Recording Time on the Enhancement of Surface Modulation”  
Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices 2004 (ADMD2004), Hyogo, 2004/9/23
  - 11 S. Watanabe, T. Nakamura, H. Seguchi, K. Yoshida  
“Spectroscopic Recognition of Anions by Amide-Modified Gold Nanoparticles”  
ISSCVIII, 2004/7
  - 12 T. Iyoda, K. Kamata, K. Watanabe, R. Watanabe and H. Yoshida  
“Normally Oriented Cylinder Array Structures in Amphiphilic Diblock Copolymers as Reliable Nanotemplates”  
40th IUPAC World Polymer Congress, 2004/7
  - 13 K. Kamata, R. Watanabe and T. Iyoda  
“Orientation of Hydrophilic Nanocylinder in Amphiphilic Block Copolymer film”  
40th IUPAC World Polymer Congress, 2004/7
  - 14 H. Yoshida, T. Yamada, R. Watanabe, K. Watanabe, T. Iyoda, T. Delrieu, J. P. E. Grolier  
Effect of Pressure on Phase Transitions of Liquid Crystalline Type Amphiphilic Di-block

- Copolymer  
40th IUPAC World Polymer Congress, 2004/7
- 15 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
AFM Images of Cleaved Cross Sections of Microphase Separated Films with Hexagonally Arranged Cylinder Structure  
STM05/ICSPM13 2005/7/7
  - 16 Séverine A.E. Boyer , Laure Pison, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Interactions between Amphiphilic Di-Block Copolymers and Carbon Dioxide during Phase Transitions  
4th International and 6th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2005), Fukuoka, 2005/10/7-8
  - 17 Ryoko Watanabe, Tomokazu Iyoda, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida  
Thermal Expansion of Liquid Crystalline Di-block Copolymer observed by Simultaneous DSC-XRD  
4th International and 6th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2005), Fukuoka, 2005/10/7-8
  - 18 Takeshi Yamada, Jingze Li, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida  
Effect of Li ions on phase transition of amphiphilic di-block copolymer  
4th International and 6<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2005), Fukuoka, 2005/10/7-8
  - 19 Koari Kamata, Tomokazu Iyoda  
Electrochemical modification of amphiphilic diblock copolymer scaffold  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
  - 20 Kaori Kamata, Masayuki Otsuka, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Free-Standing Conductive Microcoils from Plant Fibers  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
  - 21 Satoko Shoda, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of nanocylinder array structure with functional nanoparticles using amphiphilic diblock copolymer  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
  - 22 Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda  
High Ordered Phase-segregated Nano-cylinder Structures in Multifunctional Block Copolymer Thin Film  
ELOPTO2006 2006/05/22 – 25
  - 23 Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda  
Photo-Orientation and Ion Channel Function of Phase-segregated Nanocylinder Array Structures in Amphiphilic Block Copolymer Thin Films  
ELOPTO2006 2006/05/22 – 25
  - 24 T.Yamada, S.A.E.Boyer, T.Iyoda, H.Yoshida, J-P.E.Grolier

- Effects of CO<sub>2</sub> Pressure on Isotropic Transition of Amphiphilic Di-block Copolymer  
37<sup>th</sup> Annual meeting of Calorimetry and Thermal Analysis International Symposium  
on Thermodynamics of Complex Fluid and Polymers 2006/5/30-6/1
- 25 Tomokazu.Iyoda  
Highly Ordered Phase-separated Nanostructured Thin Films  
Gordon Reseach Conference 2006/7/24
- 26 T. Yamada, S. Asaoka, C. Koyanagi, T. Iyoda, H. Yoshida  
Evaluation of the Micro-phase Separated Interface Formed by the Amphiphilic  
Di-block Copolymer by Transition Entropy  
ICCT 2006 19<sup>th</sup> Intenational Conference on Chemical Thermodynamics 2006/7/30-8/4
- 27 S. Y. Jung, H. Yoshida  
Surface structure analysis of monolayer and it's application for nano-structure control  
9<sup>th</sup> International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry (PhadTA9)  
2006/9/10-13
- 28 T. Yamada, S.A.E.Boyer , T. Iyoda, H. Yoshida, J-P. E. Grolier  
Effect of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> Pressures on Isotropic transition of Amphiphilic Liquid Crystal Di-block  
Copolymer  
9<sup>th</sup> International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry (PhadTA9)  
2006/9/10-13
- 29 Jing-Ze Li, Kaori Kamata, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Ordered 1 dimensional ion channels of diblock copolymers with high anisotropic conductivity  
*The 2006 Chinese Annual Conference on Solid State Ionics & International Symposium on  
Dynamic Technology for Electric Vehicles.* 2006/9/22-25 (Changsha)
- 30 Jing-Ze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Block copolymer photolithography to fabricate ordered array of metal nanoparticle  
1th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
2006/9/26-28 (Beijing)
- 31 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanopattern Transcription by Wet Chemical Etching Utilizing Block Copolymer Thin Films  
as Etching Masks  
1th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
2006/9/26-28 (Beijing)
- 32 Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanotemplating Process of Phase-Segregated Structure in Amphiphilic Diblock  
Copolymer  
1th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
2006/9/26-28 (Beijing)
- 33 Xin Qi, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Living polymerization of Ary Isocyanides Initiated by a Solid Phase Based  
Pd-Pt  $\mu$ -Ethynediyl Complex  
1th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
2006/9/26-28 (Beijing)



- 34 Aihua Cheng, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Highly Ordered SiO<sub>2</sub>Nanopost Array from Films of Block Copolymers  
1th International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials,  
2006/9/26-28
- 35 Takeshi YAMADA, Chinami KOYANAGI, Tomokazu IYODA, Hirohisa YOSHIDA  
Crystallization in Confined Space Formed by the Amphiphilic Di-block Copolymer  
2006/10/23-25 COST P12 Workshop on X-ray Studies of Polymer Crystallization
- 36 Kaori Kamata  
Nanotemplating process of phase-segregated structure in amphiphilic diblock copolymer  
KAIST-TIT Symposium for Young Scientist, Tokyo Institute of Technology, Ookayama,  
2006/11/14
- 37 Jing-Ze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
UV-aided Macroscopic Scale Fabrication of Ordered Ag Nanoparticles Array  
Using Diblock Copolymer Film as Nanotemplate  
Material Research Society Fall Meeting (Boston),2006/11/28
- 38 Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Alignment control and templating process of nanostructure in amphiphilic block copolymer  
thin film”  
ICNME2006, Kobe, 2006/12/13
- 39 Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Gean-Pierre. Grolier  
Effect of gas pressure on isotropic transition of the amphiphilic liquid crystal copolymer  
62<sup>nd</sup> Calorimetry Conference (CalCon 2007) (Hawaii) 2007/8/5-11
- 40 Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida  
Crystallization in micro-phase separated nano-scale cylinders of amphiphilic di-block  
copolymer  
International Symposium on Polymer Crystallization (ISPC07), Mishima, 2007/9/22-24
- 41 Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Jean-Pierre E. Grolier, Tomokazu Iyoda  
Evaluation of Molecular Motion of Liquid Crystal Amphiphilic Di-block Copolymer under  
Carbon Dioxide Pressure  
10<sup>th</sup> International Conference on Applied Physical Chemistry (PhadTA10) (Ascona)  
2007/10/21-24
- 42 Iyoda Tomokazu  
Polypyridinium for Self-driven Molecular Wiring  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials  
(ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 43 Kamata Kaori, Iyoda Tomokazu  
PEO Nanocylinder Array with Ionic Liquid Hybrids  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials  
(ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 44 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
Temperature Controlled AFM and GISAXS Studies on Structural Formation Process of

- Microphase Separated Films with Liquid Crystalline Phase Transition  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 45 Jingze Li, Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Ordered deposition of Ag nanoparticles using Block copolymer templates  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 46 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Iyoda Tomokazu  
Fabrication of Nanohole Arrays by Total Wet Nanopatterning through Block Copolymer Mask  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 47 Aihua Cheng, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Hexagonally Ordered Mesoporous Silica Nanorod Arrays from Block Copolymer Films  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 48 Satoru Tamaki, Tomohisa Miyatani, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Synthesis and photo reactivity of amphiphilic block copolymer tethered by diacetylene units  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 49 Soichiro Suzuki, Kamata Kaori, Hisao Yamauchi, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Metal Nano-Arrays Templated by Self-Assembled Block Copolymers  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 50 Takefumi Sasage, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of magnetic nanocylindrical array via block copolymer template  
2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials (ISIMMM2007), Beijing, 2007/10/25-28
- 51 Tomokazu Iyoda, Kaori Kamata, Ryoko Watanabe, Motonori Komura, Hiroshi ochiai  
Roll-to-Roll Processable PEO-LC Block Copolymer Template Films with Normally Oriented Nanocylinder Array Structures  
20<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2007) (Kyoto) 2007/11/6-8.
- 52 Séverine A.E. Boyer, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida, Jean-Marc Haudin, Jean-Loup Chenot  
Phase Transitions of Polymers under Complex Conditions  
30<sup>th</sup> Symposium on Solution Chemistry of Japan Molecular Approaches to Complex Liquids System (Fukuoka) 2007/11/21-25
- 53 Aihua Cheng, Tomokazu Iyoda  
Hexagonally Ordered Arrays of SiO<sub>2</sub> Nanorods with Mesochannels Aligned along the Longitudinal Axes Templated from Diblock Copolymer Thin Films

Materials Research Society 2007 Fall Meeting (Boston), 2007/11/26-30

- 54 Tomokazu Iyoda  
Engineering Block Copolymer Nanostructures - Beyond Microscope View and As Versatile Nanotemplates  
International Symposium on Engineering Nano/Macromaterials based on Self-assembling and Self-organization  
Miraikan- National Museum of Emerging Science and Innovation Tokyo, March 3-5 2008
- 55 Shigeru Watanabe, Ryutarō Fujiwara, Chiharu Fukui, Inamur R. Laskar, Tomokazu Iyoda  
Directed Self-Assembly of Gold Nanoparticles using Addressable Diblock Copolymer Template  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 56 Takeshi Yamada, Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Role of Liquid Crystal and Amphiphilicity on Orientation Control of Nano-Cylinders  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008),2008/3/3-5 (Tokyo)
- 57 Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Normally Aligned PEO Nanocylinder Array in Block Copolymer Thin Film  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008),2008/3/3-5 (Tokyo)
- 58 Motonori Komura and Tomokazu Iyoda  
Structural Formation Process of Microphase Separated Films with Liquid Crystalline Phase Transition  
March Meeting, American Physical Society (New Orleans) ,2008/3/10-14
- 59 Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Functionalization of PEO Nanocylinder Array Structure in Block Copolymer Thin Film  
March Meeting, American Physical Society (New Orleans) ,2008/3/10-14
- 60 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Iyoda Tomokazu  
Block copolymer mask with cylindrical nanochannels for wet nanopatterning on silicon wafer  
March Meeting, American Physical Society (New Orleans) ,2008/3/10-14
- 61 宍戸厚、宮本恵理、池田富樹  
「アゾベンゼンを含む高分子微粒子周期構造体の偏光応答性」  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2003/5/28-30
- 62 宍戸厚、宮本恵理、池田富樹  
「光応答性高分子微粒子周期構造体の調製と光制御」  
第 52 回高分子学会年次大会、名古屋国際会議場、2003/5/28-30
- 63 植草貴行、渡辺一史、中川勝、彌田智一  
「スチルベンを有する両親媒性ブロック共重合体の合成とナノ組織化」  
第 52 回高分子討論会、山口大学、2003/9/24

- 64 渡辺一史、田顔清、土屋博久、吉田博久、彌田智  
「高規則性ナノ相分離構造(I)両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ構造配向制御」  
第52回高分子討論会、山口大学、2003/9/25
- 65 渡辺亮子、渡辺一史、吉田博久、彌田智一  
「高規則性ナノ相分離構造(III)両親媒性ブロック共重合体の相転移と構造変化」  
第52回高分子討論会、山口大学、2003/9/25
- 66 吉田博久、渡辺享子、渡辺一史、彌田智一  
「高規則性ナノ相分離構造(II)両親媒性ブロック共重合体の秩序化過程」  
第52回高分子討論会、山口大学、2003/9/26
- 67 有川直志、宍戸厚、塩野毅、池田富樹  
「偏光ホログラフィーによる高分子アゾベンゼン液晶の回折格子形成」  
2003年日本液晶学会討論会、青森市文化会館、2003/10/16
- 68 山本里江子、宍戸厚、池田富樹  
「ホログラフィーを利用した高分子周期構造体の作製と光応答性」  
2003年日本液晶学会討論会、青森市文化会館、2003/10/16
- 69 吉田博久、渡辺一史、渡辺亮子、彌田智一  
「階層構造を有する両親媒性ブロック共重合体の DSC-XRD 同時測定による相転移の解析」  
第39回熱測定討論会、広島大学、2003/11/13-15
- 70 鎌田香織、渡辺亮子、渡辺一史、吉田博久、彌田智一  
“Phase-Separated Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers”  
第51回応用物理学会、東京工科大学、2004/3/28-31
- 71 渡辺亮子、鎌田香織、吉田博久、彌田智一  
「両親媒性ブロック共重合体固体表面の高規則性ナノ相分離構造テンプレート」  
電気化学会第71回講演大会、慶応義塾大学矢上キャンパス、2004/3/24-26
- 72 渡辺一史、渡辺亮子、山田武、吉田博久、彌田智一  
「高規則性ナノシリンドラー相分離構造を目指した含アゾベンゼン両親媒性ブロック共重合体の合成」  
第53回高分子学会年次大会 2004/5
- 73 鎌田香織、渡辺亮子、渡辺一史、彌田智一  
「両親媒性ブロックポリマーがつくる相分離薄膜の電気科学的ナノ修飾」  
第53回高分子学会年次大会(2004年5月)
- 74 宍戸厚、山本里江子、池田富樹  
「ホログラフィーを利用した偏光応答性二次元周期構造体の作製」  
第53回高分子学会年次大会 2004/5
- 75 渡辺一史、永野修作、関隆広、彌田智一  
「LB法による含アゾベンゼン両親媒性ブロック共重合体の二次元相分離構造」  
第53回高分子学会年次大会 2004/5
- 76 渡辺一史、鎌田香織、彌田智一



- 「両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノシリンダー相分離構造の配向制御」  
第 53 回高分子学会年次大会 2004/5)
- 77 鎌田香織、彌田智一  
「配向制御された相分離構造薄膜の選択的ナノ修飾」  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 78 山田 武、小柳千奈美、吉田博久、渡辺一史、彌田智一  
「両親媒性ブロック共重合体の相転移による相分離界面の評価」  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 79 H. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, M. Komura, K. Kamata, T. Iyoda  
「Holographic Gratings Formed in an Amphiphilic Liquid-Crystalline Block Copolymer」  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 80 小柳千奈美、吉田博久、渡辺一史、彌田智一  
Evaluation of Micro-phase Interface on Phase Transitions of Amphiphilic Di-block Copolymer  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 81 羽田正紀、藤原隆太郎、田口雄亮、吉田勝平、渡辺一史、彌田智一、渡辺 茂  
「両親媒性ブロック共重合体ミセルの自己組織化超薄膜の形成」  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 82 渡辺 茂、瀬口英輝、吉田勝平  
「グルコース保護金ナノ粒子の合成と比色試薬への応用」  
第 19 回生体機能関連化学シンポジウム 2004/10
- 83 鄭先玲、山田武、吉田博久  
「両親媒性ブロック共重合体/ホモポリマーブレンド系のマイクロ相分離構造と相転移」  
第 40 回熱測定討論会 2004/10
- 84 山田 武、渡辺 一史、小柳 千奈美、吉田 博久、彌田 智一  
「両親媒性ブロック共重合体の相転移による相分離界面の評価」  
第 40 回熱測定討論会 2004/10
- 85 渡辺一史、山田武、吉田博久、鎌田香織、彌田智一  
「LC-Supported Nanocylinder Array Structures of Amphiphilic Block Copolymers」  
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム 2004/12
- 86 正田聡子、鎌田香織、彌田智一  
「Fabrication of Nano-templated Hydrophilic Cylinder Arrays using Amphiphilic Diblock Copolymer」  
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム 2004/12
- 87 羽田正紀、藤原隆太郎、吉田勝平、小川慶子、時盛ひとみ、彌田智一、渡辺 茂  
「両親媒性ブロック共重合体の自己組織化ナノ構造体の作製」  
第 85 回日本化学会春季年会 2005/3)
- 88 渡辺 茂、藤原隆太郎、羽田正紀、吉田勝平、小川慶子、時盛ひとみ、彌田智一  
「両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ周期構造を利用した金ナノ粒子の二次元配列制

- 御」  
第 52 回応用物理学関係連合講演会 2005/3
- 89 渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
アゾベンゼン液晶を含む両親媒性ブロックコポリマーの光配向ナノ相分離構造  
第 72 回電気化学学会大会 2005/04/02
- 90 Li Jingze, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Anisotropic ion transport confined in nanocylinders of phase-segregated block copolymer electrolytes  
第 72 回電気化学学会大会 2005/04/02
- 91 鎌田香織、彌田智一  
相分離ナノシリンダーの電気化学的配向と複合化  
第 72 回電気化学学会大会 2005/04/02
- 92 渡辺茂、藤原隆太郎、羽田正紀、吉田勝平、小川慶子、時盛ひとみ、彌田智一  
両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の二次元配列制御  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 93 Boyer Severin, Grolier Jean-Pierre, 吉田博久、彌田智一  
両親媒性ジブロック共重合体の相転移に対する圧力効果  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 94 森川雄市、永野修作、渡辺一史、彌田智一、関隆広  
液晶性ジブロックコポリマー薄膜での光誘起物質移動によるナノシリンダー構造の配向制御  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 95 野瀬卓平、新祥光、平岡一幸、彌田智一、野島修一  
ミセル状微粒子内の分子配向構造の偏光解消光散乱による研究  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 96 山田武、北島慎太郎、鄭先玲、吉田博久、彌田智一  
ブレンドを利用した両親媒性ブロック共重合体ナノ相分離構造の制御  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 97 小村元憲、彌田智一  
ヘキサゴナルシリンダー相分離膜の劈開面 AFM 観察  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 98 Sainath Annadanam, 山田武、吉田博久、鎌田香織、彌田智一  
Photochemical Fixation of Hexagonal Cylinder Nanostructures in Cinnamoyl-Based Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Films  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 99 渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
アゾベンゼンを含む両親媒性液晶ブロック共重合体の相分離構造の光配向制御  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28

- 100 鎌田香織、彌田智一  
ブロック共重合体のナノシリンダー構造薄膜による転写プロセス  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 101 正田聡子、鎌田香織、彌田智一  
ブロック共重合体薄膜の親水性ナノシリンダー構造への超微粒子選択ドーピング  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 102 山田武、小柳千奈美、吉田博久、彌田智一  
マイクロ相分離構造により制限された空間における結晶化  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 103 鎌田香織、大塚雅之、中川勝、彌田智一  
左巻き導電性マイクロコイルの作製と物性  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 104 T. Yamada, Jingze Li, Chinami Koyanagi, H. Yoshida, T. Iyoda  
Effect of Li ions to micro-phase structure of amphiphilic di-block copolymer  
京都大学基礎物理学研究所研究会  
「ソフトマターの物理学 2005 "Soft Matter as Structured Materials"」(京都) 2005/8/1-3
- 105 Séverine A.E. Boyer , Laure Pison, Chihiro Iwamoto, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Thermodynamics Studies on Phase Transitions of Amphiphilic Di-Block Copolymers in presence of Hydrostatic Carbone Dioxide Pressure  
第 54 高分子討論会 2005/9/20-22
- 106 山田 武. 李 晶澤. 吉田 博久. 彌田 智一  
液晶型両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造に対する Li イオン添加の影響  
第 54 高分子討論会 2005/9/20-22
- 107 鄭 先玲. 李 晶澤. 吉田 博久. 彌田 智一  
液晶型両親媒性ブロック共重合体 LB 膜のイオン伝導特性  
第 54 高分子討論会 2005/9/20-22
- 108 羽田正紀、藤原隆太郎、吉田勝平、吉田博久、彌田智一、渡辺茂  
LB 法を用いた両親媒性ブロック共重合体修飾金ナノ粒子単層膜の作製  
第 54 回高分子討論会 2005/9/20-22
- 109 ブロックポリマーテンプレートによる導電性ナノシリンダーの作製  
鎌田香織、彌田智一  
第 66 回応用物理学会学術講演会 2005/9/9
- 110 ブロック共重合体ナノ相分離構造をテンプレートとする異方伝導性フィルム of 作製  
鎌田香織、正田聡子、李 晶澤、彌田智一  
2005 年電気化学秋季大会 2005/9/9
- 111 ブロックコポリマーのナノシリンダー型相分離構造の光配向制御と電気化学的特性  
渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
2005 年電気化学秋季大会 2005/9/9

- 112 ブロックポリマーフィルムによる電気化学ナノ反応場の構築  
鎌田香織、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/21
- 113 高配向シリンダー型マイクロ相分離体の劈開  
小村元憲、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/21
- 114 液晶ブロック共重合体ナノシリンダー構造の光配向制御  
渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/21
- 115 ブロックポリマーテンプレートによるナノ粒子アレイの作製  
正田聡子、鎌田香織、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/21
- 116 相分離ブロック共重合体薄膜における高い異方性イオンチャンネルの構築  
李晶澤、鎌田香織、山田武、吉田博久、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/22
- 117 Photochemical Fixation of Highly Ordered Nanocylinder Array Structures in Amphiphilic Diblock Copolymer  
A.V.SeshaSainath、小川慶子、鎌田香織、彌田智一  
第 54 高分子討論会 2005/9/22
- 118 鄭先玲、Jingze Li、彌田智一、吉田博久  
液晶型両親媒性ブロック共重合体 LB 膜のイオン伝導特性の温度依存性  
第 41 熱測定討論会(福岡) 2005/10/8-10
- 119 Severine A. E. Boyer, Jean-Pierre E. Grolier, Tomokazu Iyoda, Yoshida Hirohisa  
Study of Phase Transition Behaviors of Amphiphilic Di-Block Copolymers Under Inert Pressure Fluid  
第 41 熱測定討論会(福岡) 2005/10/8-10
- 120 渡辺 茂, 藤原隆太郎, 羽田正紀, 岡崎由香, 彌田智一  
両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の指向性自己組織化  
第 53 回応用物理学関係連合講演会(武蔵工業大学), 2006/3/22-26
- 121 吉田博久(首都大学 東京都市環境学部)  
固体の立場から  
第 41 回熱測定ワークショップ「自己組織化と相互作用を熱測定から考える」 2006/3/3
- 122 Séverine A.E. Boyer (首都大学 東京都市環境学部)  
超臨界流体と高分子の相互作用  
第 41 回熱測定ワークショップ「自己組織化と相互作用を熱測定から考える」 2006/3/3
- 123 藤原隆太郎, 羽田正紀, 吉田勝平, 彌田智一, 渡辺 茂  
両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の組織化条件の検討  
第 86 回日本化学会春季年会(日本大学船橋キャンパス), 2006/3/27-30

- 124 羽田正紀, 藤原隆太郎, 吉田勝平, 彌田智一, 渡辺 茂  
高分子保護金ナノ粒子のLangmuir-Blodgett集積化と真空紫外光照射による金ナノドットの作成  
第 86 回日本化学会春季年会 (日本大学船橋キャンパス), 2006/3/27-30
- 125 浅岡定幸・宮谷知久・小村元憲・彌田智一・錦谷禎範・久保貴哉・内田聡一  
ブロック共重合体のマイクロ相分離界面への光機能性ユニットの位置選択的集積化第 55 回高分子討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
- 126 岩本千紘, S.A.E. Boyer, 渡辺 茂, 彌田 智一, 吉田 博久  
超臨界二酸化炭素を利用した両親媒性ブロック共重合体—金ナノ粒子の複合体形成  
第 55 回高分子討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
- 127 超臨界流体と高分子の相互作用単分子膜を利用した液晶型両親媒性ブロック共重合体のナノ構造制御  
鄭 先玲, 北島慎太郎, 吉田 博久  
第 55 回高分子討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
- 128 渡辺 茂, 福井千春, 藤原隆太郎, 岡崎由佳, 李晶澤, 彌田智一  
高分子ナノ構造テンプレートを利用した金属ナノドットの組織化 Part 1  
第 55 回高分子討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
- 129 藤原隆太郎, 福井千春, 岡崎由佳, 彌田智一, 渡辺 茂  
高分子ナノ構造テンプレートを利用した金属ナノドットの組織化 Part 2  
第 55 回高分子討論会 (富山大学) 2006/9/20-22
- 130 北島慎太郎, 鄭 先玲, 山田 武, 吉田 博久, 岩佐真行  
両親媒性ブロック共重合体が形成するナノ構造体中の相転移挙動の AFM による直接観察  
2006/10/7-9 第 42 熱測定討論会 (京都)
- 131 西川正一郎, 山田武, S. Boyer, 浅岡定幸, 彌田 智一, 吉田 博久  
放射光を用いた DSC-SAXS 同時測定による異なるメソゲンを持つ両親媒性ブロック共重合体の相転移  
2006/10/7-9 第 42 熱測定討論会 (京都)
- 132 福井 千春, 藤原 隆太郎, Laskar, Inamur Rahaman, 彌田 智一, 渡辺 茂  
両親媒性ブロック共重合体の自己組織化ナノ構造テンプレートを利用した金ナノドットの作製  
日本化学会第 87 回春季年会 (関西大学千里山キャンパス) 2007/3/25-28
- 133 玉木 悟, 宮谷知久, 浅岡定幸, 彌田智一  
ジアセチレンユニットを有する両親媒性ブロック共重合体の合成  
日本化学会第 87 回春季年会 (関西大学千里山キャンパス) 2007/3/25-28
- 134 中 具道, 浅岡定幸, 山田武, 吉田博久, 彌田智一  
フラーレンの集積機能化を目指した新規ブロック共重合体薄膜に関する研究  
日本化学会第 87 回春季年会 (関西大学千里山キャンパス) 2007/3/25-28
- 135 中 具道, 浅岡定幸, 山田 武, 吉田博久, 彌田智一  
フラーレンの集積機能化を目指した新規ブロック共重合体薄膜に関する研究  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31



- 136 浅岡 定幸、時盛 ひとみ、小村 元憲、山田 武、吉田 博久、彌田 智一  
種々の液晶メソゲンを有する両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 137 小村 元憲、渡辺 一史、鎌田 香織、彌田 智一  
温度制御型 AFM によるマイクロ相分離膜球-シリンダー転移その場観察  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 138 玉木 悟、宮谷知久、浅岡定幸、彌田智一  
ジアセチレンユニットを側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の合成  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 139 陳愛華、小村元憲、彌田智一  
Perpendicularly oriented SiO<sub>2</sub> nanorod array templated from block copolymer films  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 140 渡辺亮子、鎌田香織、彌田 智一  
ブロック共重合体マスクを介したウェットエッチングによるナノホール配列の作製  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 141 鈴木壮一郎、鎌田香織、彌田智一、本橋 輝樹、山内尚雄  
両親媒性ブロックコポリマーによる Pb ナノ配列薄膜の作成  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 142 捧武史、鎌田香織、彌田智一  
ナノ相分離構造をテンプレートとした磁性シリンダーの作製と特性  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 143 祁欣、浅岡定幸、彌田智一  
Synthesis of Conjugated Polyisocyanide from Solid Phase :Toward the Fabrication of  
Nano-Junction  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 144 山田 武、S.A.E. Boyer、彌田 智一、吉田 博久、J.P.E. Grolier  
液晶型両親媒性ブロック共重合体の相転移に対する CO<sub>2</sub> 圧力効果  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 145 鄭 先玲、山田 武、吉田 博久、彌田 智一  
GISAXS による液晶型両親媒性ブロック共重合体のナノシリンダー構造の配向過程の解  
析  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 146 中 裕美子、于 海峰、宍戸 厚、彌田 智一、池田 富樹  
アゾベンゼン液晶ブロックコポリマーにおける光誘起分子配向変化  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 147 捧武史、鎌田香織、彌田 智一  
ナノ相分離構造をテンプレートとした磁性シリンダーの作製と特性  
第 31 回日本応用磁気学会学術講演会 (学習院大学) 2007/9/11-14

- 148 浅岡定幸、宮谷知久、中具道、中島大志、小村元憲、山田武、吉田博久、彌田智一  
ブロック共重合体のマイクロ相分離界面への機能性ユニットの位置選択的集積化  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 149 鈴木幸光、浅岡定幸、彌田智一  
開裂性リンカーを組み込んだ両親媒性液晶ブロック共重合体の合成とナノ相分離構造  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 150 小村元憲、渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
含液晶マイクロ相分離膜構造転移の GISAXS 評価と AFM 直接観察  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 151 鎌田香織、渡辺亮子、捧武史、鈴木壮一郎、彌田智一  
ドメイン選択的イオン導入による PEO ナノシリンダーの機能化  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 152 陳愛華、小村元憲、彌田智一  
Hexagonally Ordered Arrays of SiO<sub>2</sub> Nanorods with Mesochannels Aligned along the  
Longitudinal Axes Templated from Diblock Copolymer Thin Films  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 153 祁 欣、浅岡定幸、彌田智一  
Synthesis of Conjugated Chiral Polyisocyanide from Solid Phase:Toward the Fabrication of  
a Molecular Junction  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 154 捧武史、鎌田香織、彌田智一  
PEO ナノシリンダーの磁性金属複合化  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 155 山田 武、彌田 智一、吉田 博久、J-P. E.Grolier  
CO<sub>2</sub> 圧力下における液晶型両親媒性ブロック共重合体の分子運動評価  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 156 鄭 先玲、山田 武、吉田 博久、彌田 智一  
液晶型両親媒性ジブロック共重合体の液晶配向制御によるナノシリンダー構造の配向過  
程  
第 56 回高分子討論会(名古屋工業大学)2007/9/19-21
- 157 中裕美子、于海峰、宍戸厚、彌田智一、池田富樹  
アゾベンゼン液晶ブロックコポリマーフィルムにおける回折格子形成挙動  
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2007/9/19-21
- 158 彌田智一、李晶澤、小川慶子、鎌田香織  
液晶性ブロックポリマー薄膜のナノ相分離イオンチャンネルの作製と特性  
2007 電気化学秋季大会 2007 年 9 月 19-20 日
- 159 鎌田香織、彌田智一  
液晶性ブロックポリマーのナノシリンダー層分離構造と電気化特性  
2007 電気化学秋季大会 2007 年 9 月 19-20 日

- 160 山田武、鄭先玲  
両親媒性ブロック共重合体多層膜の反射率測定による解析  
埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ(仙台)2007/9/22-24
- 161 于海峰、宍戸厚、彌田智一、池田富樹  
Control of Microphase Separated Structures in Liquid-Crystalline Block Copolymers  
日本化学会第1回関東支部大会(首都大学東京)2007/9/27-28
- 162 西川正一郎、山田武、吉田博久、浅岡定幸、彌田 智一  
スチルベンをメソゲンとする側鎖液晶型両親媒性ブロック共重合体の構造と相転移  
第43回熱測定討論会(札幌)2007/10/1-3
- 163 山田武、吉田博久、Grolhier J-P. E.  
CO<sub>2</sub>圧力下における液晶型両親媒性ブロック共重合体の相転移  
第43回熱測定討論会(札幌)2007/10/1-3
- 164 白石貴志、山田武、吉田博久  
AFMによる制限された空間内の結晶化の直接観察  
第43回熱測定討論会(札幌)2007/10/1-3
- 165 高橋孝太郎、吉田博久  
PEO系両親媒性ブロック共重合体と金イオンの複合体による相転移挙動  
第43回熱測定討論会(札幌)2007/10/1-3
- 166 山田武  
液晶型両親媒性共重合体の相転移と構造  
第7回 関東ソフトマター研究会 (東大柏キャンパス)2007/11/10
- 167 渡辺 茂、福井 千春、岡崎由佳、李晶澤、彌田 智一  
アドレスラブル高分子ナノ構造テンプレートを利用した金ナノ粒子の精密配列  
2007年日本化学会西日本大会 (岡山大学津島キャンパス)2007/11/10-12
- 168 込山英秋、渡辺亮子、鎌田香織、彌田智一  
両親媒性ブロックコポリマー薄膜を用いたナノ構造電極の作製  
日本化学会第88春季年会(2008)(立教大学)2008/3/26-30
- 169 捧武史、鎌田香織、彌田智一  
ブロックコポリマーテンプレートによる磁性金属ナノシリンダーアレイの作製  
電気化学会第75回大会(山梨大学)2008/3/29-31

③ ポスター発表 (国内会議 68件、国際会議 71件)

- 1 K. Watanabe, R. Watanabe, YQ. Tian, H. Yoshida, H. Tsuchiya and T. Iyoda  
“Nano-cylinder Array Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymer”  
The 8th IUMRS international Conf. on Advanced Materials (ICAM2003), Yokohama,  
2003/10/10
- 2 Naoshi Arikawa, Atsushi Shishido, Osamu Tsutsumi, Takeshi Shiono and Tomiki Ikeda

- “Polarization Hologram Formed in a Polymer Azobenzene Liquid Crystal Based on Photoinduced Alignment Change”  
The 9th International Conference on Radiation Curing, Yokohama, 2003/12/9-12
- 3 Hideo Kurihara, Atsushi Shishido, Osamu Tsutsumi, Takeshi Shiono and Tomiki Ikeda  
“Optical Switching of Near-infrared Laser Beams Based on Photochemical Phase Transition of Azobenzene Liquid Crystals”  
The 9th International Conference on Radiation Curing, Yokohama, 2003/12/9-12
- 4 S. Jung, T. Yamada, H. Yoshida, T. Iyoda  
“Nano-scale order structure of amphiphilic block copolymer/homopolymer blends”  
The third International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials 2004/11
- 5 T. Yamada, H. Yoshida, R. Watanabe, K. watanabe, T. Iyoda  
“Effect of Micro-Phase Interface on Phase Transition of Amphiphilic Di-Block Copolymer”  
The 18th IUPAC International conference of chemical thermodynamics (ICCT2004)
- 6 K. Watanabe, H. Yoshida and T. Iyoda  
“Syntheses of Amphiphilic Diblock Copolymers and their Stable Nanocylinder Structures”  
40th IUPAC World Polymer Congress, 2004/7
- 7 Photochemical fixation of amphiphilic hexagonal cylinder nanostructures in cinnamoyl-based liquid crystalline block copolymer thin films  
A.V.SeshaSainath, T. Yamada, H. Yoshida, K. Kamata, T. Iyoda  
2005 Gordon Research Conference (Polymer East) 2005/6/22
- 8 S. Y. Jung, T. Iyoda, H. Yoshida  
Langmuir-Blodgett Membrane of Amphiphilic Diblock Copolymer as The Quasi-Equilibrium State  
The 11<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films (LB11), Sapporo, 2005/6/26-30
- 9 S.A.E. Boyer, H. Yoshida, T. Iyoda, J-P.E. Grolier  
Phase transition and nano-scale ordered structure changes of amphiphilic diblock polymers by supercritical carbon dioxide  
The 11<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films (LB11), Sapporo, 2005/6/26-30
- 10 T. Yoshii, T. Yamada, H. Yoshida  
Bilayer Structure of Amphiphilic Polymers Obtained By Self-Assemble Polymerization in Two Dimensional Field  
The 11<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films (LB11), Sapporo, 2005/6/26-30
- 11 Jingze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Polymer nanocylinder array formed in block copolymer template and its application as 1 dimensional ion conductors  
2005 Gordon Research Conference(Electronic Materials, Chemistry Of) 2005/7/17-22
- 12 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
AFM study of cross sections of micro-phase separated films with hexagonally arranged

cylinders  
IPC2005 2005/7/27

- 13 Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Nano-scale structure change of amphiphilic di-block copolymer by blend  
4<sup>th</sup> International and 6<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2005), Fukuoka, 2005/10/7-8
- 14 S. Kitajima, C. Iwamoto, T. Yamada, S. Y. Jung, H. Yoshida  
Nano-scale modification of self-assemble hexagonal packed cylinder structure by controlling molecular interactions,  
4<sup>th</sup> International and 6<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2005), Fukuoka, 2005/10/7-8
- 15 Koyanagi Chinami, Yamada Takeshi, Yoshida Hirohisa, Iyoda Tomokazu  
Crystallization in narrow space formed by micro-phase separation of amphiphilic di-block copolymer  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
- 16 Séverine A.E. Boyer, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida  
Modification of Nano-scale Ordered Structure in Amphiphilic Di-block Copolymers by Supercritical CO<sub>2</sub>  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
- 17 Takeshi Yamada, Chinami Koyanagi, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Characterization of interface in strong segregated di-block copolymer systems  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
- 18 S.Y.Jung, T.Iyoda, H.Yoshida  
Modification of Langmuir-Blodgett Membrane formed by Amphiphilic Di-block Copolymer  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
- 19 Kaori Kmata, Daisuke Aoki, Tomokazu Iyoda  
Anisotropic Arrangement of Magnetic Nanoparticles in Self-Organized Block Copolymer Template  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), Hawaii, 2005/12/15-20
- 20 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
AFM cross sectional imaging of micro-phase separated film through crystal-like cleavage  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005)  
(ハワイ) 2005/12/15-20
- 21 Tomohisa Miyatani, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Synthesis and functional analysis of phase-segregated donor-acceptor type block copolymer toward photovoltaic cell.  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),



- Hawaii, 2005/12/15-20
- 22 H. Yu, A. Shishido, T. Ikeda, T. Iyoda  
Holographic gratings recorded in block copolymers with well-defined structures  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),  
Hawaii, 2005/12/15-20
  - 23 K. Sasaki, A. Shishido, T. Ikeda  
Molecular orientation behavior utilizing molecular rubbing induced by photopolymerization  
of liquid-crystalline monomers in restricted geometries  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),  
Hawaii, 2005/12/15-20
  - 24 Ryutaro Fujiwara, Masanori Hada, Shouhei Yoshida, Shigeru Watanabe, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of two-dimensional arrays of gold nanoparticles using a phase-separated thin film  
of amphiphilic liquid crystalline diblock copolymers as a template  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),  
Hawaii, 2005/12/15-20
  - 25 Masanori Hada, Ryutaro Fujiwara, Shouhei Yoshida, Shigeru Watanabe, Tomokazu Iyoda  
Preparation and Langmuir-Blodgett Assembly of Gold Nanoparticles Modified with  
Amphiphilic Liquid Crystalline Diblock Copolymers  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),  
Hawaii, 2005/12/15-20
  - 26 Annadanam V. Sessa Sainatha, Keiko Ogawaa, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Highly Ordered Amphiphilic Nanocylinder Array Structures in Photocrosslinkable Matrix  
Having  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Ketone Moieties  
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005),  
Hawaii, 2005/12/15-20
  - 27 M. Kinoshita, Y. Nam, H. Yu, T. Iyoda, T. Ikeda  
Emission Behavior from Diblock Liquid-Crystalline Copolymers Containing of an Oxadiazole  
and Amine Derivatives in the Side Chain  
7th International Symposium of Functional  $\pi$ -Electron Systems (Fpi7), Osaka, Japan, May 17,  
2006.
  - 28 Motonori KOMURA, Kazuhito WATANABE, Kaori KAMATA, and Tomokazu IYODA  
Direct observation of phase transition of cylindrical-microphase separated films including liquid  
crystals by temperature controlled AFM  
International Microsymposium (Ngoya) 2006/05/27
  - 29 Kazuhito Watanabe, Kaori Kamata, and Tomokazu Iyoda  
Photo-Orientation and Anisotropic Ion Diffusion of Nanocylinder Array Structure in Amphiphilic  
Block Copolymer Thin Films  
International Microsymposium (Ngoya) 2006/05/27
  - 30 Sadayuki Asaoka, Tomohisa Miyatani, Tomokazu Iyoda  
Regiospecific accumulation of functional units at microphase segregated interface of amphiphilic  
diblock copolymer  
International Microsymposium (Ngoya) 2006/05/27

- 31 Kaori Kamata, Daisuke Aoki, Satoko Shoda, Tomokazu Iyoda  
Anisotropic Nanotemplate using Amphiphilic Diblock Copolymer Film  
International Microsymposium (Ngoya) 2006/05/27
- 32 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanopattern Transcription through Block Copolymer Masks by Wet Chemical Etching  
International Microsymposium (Ngoya) 2006/05/27
- 33 H. Yu, K. Kamata, A. Shishido, T. Ikeda, T. Iyoda  
Novel Method to Macroscopic Array of Nano-Cylinder Domains in an Amphiphilic Diblock  
Liquid-Crystalline Copolymer  
21th International Liquid Crystal Conference (ILCC06), Colorado, USA, July 2-7, 2006
- 34 S. Y. Jung, H. Yoshida  
Orientation control of hexagonal cylinder structure of amphiphilic di-block copolymer  
Synchrotron radiation in polymer science III (SRPS3) 2006/7/6-8
- 35 T. Yamada, S.A.E. Boyer, S. Asaoka, T. Iyoda, H. Yoshida  
DSC-SAXS studies of amphiphilic di-block copolymers having various mesogenic units  
Synchrotron radiation in polymer science III (SRPS3) 2006/7/6-8
- 36 C. Iwamoto, S.A.E. Boyer, H. Yoshida, S. Watanabe, T. Iyoda  
Composite Formation of Amphiphilic Di-block Copolymer and Gold Nanoparticles utilizing  
Super Critical Carbon Dioxide  
Synchrotron radiation in polymer science III (SRPS3) 2006/7/6-8
- 37 T. Yamada, J. Li, T. Iyoda, H. Yoshida  
Effect of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  on Phase Diagram of PEO-*b*-PMA(Az) Amphiphilic Di-block Copolymer  
SAS2006 VIII International Conference on Small-angle Scattering 2006/7/9-13
- 38 S. Y. Jung, H. Yoshida  
Surface structure of monolayer and multilayer of amphiphilic di-block copolymers  
SAS2006 VIII International Conference on Small-angle Scattering 2006/7/9-13
- 39 Yoshio Iwasaki, Ryoko Watanabe, Takeshi Yamada, Kazuhito Watanabe, Motonori Komura,  
Kaori Kamata, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
In-plane SAXS studies of highly ordered nano-phase separated films with hexagonally arranged  
cylinders  
XIII international Conference on Small-angle Scattering 2006/7/12
- 40 Shintarou Kitajima, SunYoung Jung, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida  
Orientation Control of Hydrophilic Nano-cylinder Using Intermolecular Interaction  
Orgatechno 2006, 2006/7/25-27
- 41 Chihiro Iwamoto, Severine Boyer, Shouichirou Nishikawa, Hirohisa Yoshida  
Orientation Packing of Gold Nano-particles in Nano-space Using Super Critical  $\text{CO}_2$   
Orgatechno 2006, 2006/7/25-27
- 42 T.YAMADA, S.ASAOKA, C. KOYANAGI, J-P.E.GROLIER, T.IYODA, H.YOSHIDA  
Evaluation of Nano-interfaces in Micro-phase Structures Formed by Amphiphilic Di-block

Copolymers  
ESTAC (Cracow Poland) 2006/8/27-31

- 43 Sun-Young Jung, Shintarou Kitajima, Hirohisa Yoshida  
Control of Nano-scale Ordered Structure of Amphiphilic Di-block Copolymers by Blend  
2006/10/10-13 IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging  
Technologies (Busan, Korea)
- 44 T.Baba, T.Yamada, H.Yoshida  
Conformation and Intermolecular Interaction Changes During Phase Transitions investigated by  
The Simultaneous DSC-FTIR Measurement.  
2006/10/10-13 IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging  
Technologies (Busan, Korea)
- 45 SunYoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Hexagonal cylinder orientation of amphiphilic di-block copolymer controlled by monolayer  
2006/11/2-4 Asian Conference on Nnoscience & Nanotechnology AsiaNANO 2006 (Busan,  
Korea)
- 46 Shintaro Kitajima, SunYoung Jung, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Masanori Iwasa  
Nano-scale phase transition within hydrophilic cylinder formed by amphiphilic di-block  
copolymer  
2006/11/2-4 Asian Conference on Nnoscience & Nanotechnology AsiaNANO 2006 (Busan,  
Korea)
- 47 Chihiro Iwamoto, S. A. E. Boyer, H. Yoshida, S. Watanabe, T. Iyoda  
Orientation packing of gold nanoparticles on nano-space using super critical CO<sub>2</sub>  
2006/11/2-4 Asian Conference on Nnoscience & Nanotechnology AsiaNANO 2006 (Busan,  
Korea)
- 48 Takeshi Yamada, S. A. E. Boyer, Tomokazu Iyoda, Hirohisa Yoshida, J-P. E. Grolier  
Effects of CO<sub>2</sub> pressure on isotropic transition of amphiphilic sid-chain type liquid crystalline  
di-block copolymer  
2006/11/2-4 Asian Conference on Nnoscience & Nanotechnology AsiaNANO 2006 (Busan,  
Korea)
- 49 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanopattern Transcription by Wet Chemical Etching through Block Copolymer Masks  
Japan-Korea Young Scientist Symposium (Tokyo Institute of Technology) 2006/11/14
- 50 Jingze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Block copolymer photolithography to fabricate ordered Ag nanoparticle array  
Japan-Korea Young Scientist Symposium (Tokyo Institute of Technology) 2006/11/14
- 51 Jingze Li, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Block copolymer photolithography toward nano-electronics and nano-photonics  
the 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics(ICNME2006) (Kobe)  
2006/12/13-15
- 52 X. Qi, S. Asaoka, T. Iyoda  
Synthesis of Conjugated Polyisocyanide from Solid Surface: Toward the Fabrication of a

Well-Defined Molecular Junction  
the 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics(ICNME2006) (Kobe)  
2006/12/13-15

- 53 Jingze Li, Kaori Kamata, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Highly Ordered and oriented ionic conducting channels in Block copolymer membrane  
16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16) (Shanghai, China)  
2007/7/5
- 54 Jingze Li, Kaori Kamata, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
Anisotropic Ion Transport in Perpendicularly Oriented Nanocylinder Arrays of Diblock  
Copolymer Membrane  
2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2) (Yokohama, Japan) 2007/8/5-10
- 55 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Quick Transcription of Nanopattern using Wet Chemical Etching through Block Copolymer  
Masks  
2<sup>nd</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-2) (Yokohama, Japan) 2007/8/5-10
- 56 Satoru Tamaki, Tomohisa Miyatani, Sadayuki Asaoka, Tomokazu Iyoda  
Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Tethered by Diacetylene Units  
12<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (Fukuoka International  
Congress Center) 2007/8/27-31
- 57 Jingze Li, Kaori Kamata, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Tomokazu Iyoda  
ONE DIMENSIONAL LI-ION TRANSPORT IN DIBLOCK COPOLYMER MEMBRANE  
WITH PERPENDICULARLY ORIENTED NANOCYLINDER ARRAYS  
12<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (Fukuoka International  
Congress Center) 2007/8/27-31
- 58 Sadayuki Asaoka, Tomohisa Miyatani, Tomomichi Naka, Motonori Komura, Tomokazu  
Iyoda  
Regiospecific Accumulation of Functional Units at Microphase Segregation Interface of  
Amphiphilic Diblock Copolymers  
12<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on MacroMolecular Complexes (Fukuoka International  
Congress Center) 2007/8/27-31
- 59 Takayuki Shiraishi, Takeshi Yamada, Sintarou Kitajima, Sunyoung Jung, Hirohisa Yoshida  
Phase transitions of amphiphilic di-block copolymer observed by AFM  
International Symposium on Polymer Crystallization (ISPC07), Mishima, 2007/9/22-24
- 60 Aihua Cheng, Tomokazu Iyoda  
Hexagonally Ordered Arrays of SiO<sub>2</sub> Nanorods with Mesochannels Aligned long the  
Longitudinal Axes Templated from Block Copolymer Thin Films  
NNT'07 Nanoprint and Nanoimprint Technology (Paris), 2007/10/10-12
- 61 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanopatterning of Si wafer surface using microphase-separated structure of block copolymer  
as wet etching mask  
20th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2007) (Kyoto)  
2007/11/6-8

- 62 Motonori Komura, Iyoda Tomokazu  
Structural Formation Process of Microphase Separated Films with Liquid Crystalline Phase Transition  
Japan-Korea Young Scientist Symposium, 2007/11/14.
- 63 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Nanohole Arrays by Total Wet Nanopatterning through Block Copolymer Masks  
Japan-Korea Young Scientist Symposium, 2007/11/14.
- 64 Hideaki Komiyama, Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Structural Analysis on PEO Nanocylinder Array Structure in PEO-*b*-PMA(Az) Thin Film  
Japan-Korea Young Scientist Symposium, 2007/11/14.
- 65 Inamur R. Laskar, Shigeru Watanabe, and Tomokazu Iyoda  
Self-assembly of Fluorinated Substrate Mediated Spherical Block Copolymer led to Hexagonal Close-pack Gold Nanostructure  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 66 Takeshi Yamada, Chihiro Iwamoto, Severine A.E. Boyer, Tomokazu Iyoda  
Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida  
Effect of Super Critical Carbon Dioxide on Nano-structure and Phase Transition of Amphiphilic Di-block Copolymer  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 67 Motonori Komura, Tomokazu Iyoda  
Structural Formation Process of Microphase Separated Films with Liquid Crystalline Phase Transition  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 68 Sadayuki Asaoka, Satoru Tamaki, Hiroshi Nakajima, Tomohisa Miyatani, Tomomichi Naka, Hitomi Tokimori, Motonori Komura, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida and Tomokazu Iyoda  
Regioselective modifications of liquid crystalline amphiphilic diblock copolymer toward photo- and/or electrochemical functionalization of their microphase segregated Nanostructures  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 69 Ryoko Watanabe, Kaori Kamata, Iyoda Tomokazu  
Total Wet Nanopatterning through Hexagonally Arranged PEO Channels in Block Copolymer Masks  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008), 2008/3/3-5 (Tokyo)
- 70 Hideaki Komiyama, Ryko Watanabe, Kaori kamata, Tomokazu Iyoda  
Nanostructure of PEO-Based Amphiphilic Block Copolymer for Electrode Template



International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008),2008/3/3-5 (Tokyo)

- 71 Soichiro Suzuki, Takefumi Sasage, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda  
Fabrication of Metal Nanocylinder array in Amphiphilic Block Copolymer Thin Film  
International Symposium on Engineering Micro-/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organizing(ISEM2008),2008/3/3-5 (Tokyo)
- 72 渡辺亮子、鎌田香織、吉田博久、彌田智一  
「両親媒性ブロック共重合体の高規則性相分離－表面ナノ構造制御と選択修飾への応用」  
第 53 回高分子学会年次大会 2004/5
- 73 山田武、吉田博久、小柳 千奈美、渡辺亮子、渡辺一史、彌田智一  
「両親媒性ブロック共重合体の相転移に及ぼす相分離界面の効果」  
第 53 回高分子学会年次大会 2004/5
- 74 藤原隆太郎、羽田正紀、田口雄亮、吉田勝平、渡辺亮子、渡辺一史、彌田智一、渡辺 茂  
「両親媒性ブロック共重合体膜の表面ナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の配向制御」  
第 53 回高分子討論会 2004/9
- 75 小柳 千奈美、山田 武、渡辺 一史、吉田 博久、彌田 智一  
「マイクロ相分離構造の制限された空間における結晶化」  
第 40 回熱測定討論会 2004/10
- 76 藤原隆太郎、羽田正紀、吉田勝平、小川慶子、時盛ひとみ、彌田智一、渡辺 茂  
「両親媒性ブロック共重合体のナノシリンドラー相分離構造を利用した金ナノ粒子の二次元配向」  
第 85 回日本化学会春季年会 2005/3
- 77 鄭先玲、山田武、小柳千奈美、吉田博久、彌田 智一  
ブレンドによる両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造変化 2 ブロック共重合体/ブロック共重合体ブレンド系  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 78 Sainath Annadanam、山田武、吉田博久、鎌田香織、彌田智一  
Photodimerization of Pendant Cinnamoyl Moieties in Phase-Segregated Diblock Copolymer Thin Films  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 79 小村元憲、渡辺一史、鎌田香織、彌田智一  
真空紫外光照射によるマイクロ相分離膜表面の構造変化  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 80 新祥光、鬼沢舞、平岡一幸、野瀬卓平、彌田 智一  
両親媒性液晶ブロック共重合体ミセル微粒子の秩序構造の偏光解消光散乱による研究  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28
- 81 鈴木 悠二、中川 勝、彌田 智一  
単層状高分子吸着膜を利用した金属配線基板の作製と水平リサイクル法の開発  
第 54 回高分子学会年次大会 2005/5/25-28

- 82 北島 慎太郎, 山田 武, 小村 元憲, 吉田 博久, 彌田 智一  
AFM による両親媒性ブロック共重合体のブレンド系の混合状態評価  
第 54 高分子討論会 2005/9/20-22
- 83 岩本 千紘, Boyer Severine, 吉田 博久, 渡辺 茂, 彌田 智一  
両親媒性ブロック共重合体の超臨界 CO<sub>2</sub> によるナノスケールモディフィケーション  
第 54 高分子討論会 2005/9/20-22
- 84 藤原隆太郎, 羽田正紀, 吉田勝平, 彌田智一, 渡辺茂  
両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノシリンダー相分離構造を利用した金ナノ粒子の二  
次元配列  
第 54 回高分子討論会 2005/9/20-22
- 85 藤原隆太郎, 羽田正紀, 吉田勝平, 彌田智一, 渡辺茂  
両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノシリンダー相分離構造を利用した金ナノ粒子の二  
次元配列  
第 58 回コロイドおよび界面化学討論会 2005/9/8-10
- 86 羽田正紀, 藤原隆太郎, 吉田勝平, 吉田博久, 彌田智一, 渡辺茂  
LB 法を用いた両親媒性ブロック共重合体修飾金ナノ粒子単層膜の作製  
第 58 回コロイドおよび界面化学討論会 2005/9/8-10
- 87 鎌田香織, 正田聡子, 青木大輔, 渡辺一史, 小村元憲, 小川慶子, 時盛ひとみ,  
A.V.SeshaSainath, 彌田智一  
マイクログラビア法によるナノシリンダーテンプレートの連続製膜第 54 高分子討論会  
2005/9/20
- 88 小村元憲, 渡辺一史, 鎌田香織, 彌田智一  
高エネルギービーム照射による垂直配向シリンダー型マイクロ相分離膜の加工  
第 54 高分子討論会 2005/9/20
- 89 小村元憲, 渡辺一史, 鎌田香織, 彌田智一  
カルコンを有する新規両親媒性ブロック共重合体の合成とナノ相分離構造  
第 54 高分子討論会 2005/9/22
- 90 時盛ひとみ, 山田武, 河合是, 鎌田香織, 吉田博久, 彌田智一  
両親媒性ブロック共重合体の分子設計とナノ相分離構造  
第 54 高分子討論会 2005/9/22
- 91 山田 武, 李 晶澤, 小柳千奈美, 吉田博久, 彌田智一  
両親媒性ブロック共重合体の相転移に対する LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 添加効果  
第 41 熱測定討論会 2005/10/9
- 92 小柳千奈美, 山田武, 吉田博久, 彌田 智一  
両親媒性ブロック共重合体が形成するナノ空間における結晶化  
第 41 熱測定討論会(福岡)2005/10/8-10
- 93 北島慎太郎, 山田武, 吉田博久, 彌田 智一  
ブレンドを利用したナノ相分離構造の制御 —DSC と AFM による混合状態の観察—  
第 41 熱測定討論会(福岡)2005/10/8-10

- 94 岩本千紘、Severin Boyer、吉田 博久、渡辺 茂、彌田 智一  
超臨界二酸化炭素を利用したナノスケールモディフィケーションの温度効果  
第 41 熱測定討論会(福岡)2005/10/8-10
- 95 渡辺亮子、鎌田香織、吉田博久、彌田智一  
Nanopattern Transcription on the Surface of Microphase-separated Structure of Block Copolymer through Domain-selective Staining with RuO<sub>4</sub> Vapor  
第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム,2005/12/11
- 96 渡辺亮子、鎌田香織、彌田智一  
ブロック共重合体薄膜をマスクとしたウェットエッチングによるナノ構造転写  
第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム,2005/12/11
- 97 青木大輔、鎌田香織、彌田智一  
Nanoscale patterning of magnetic nanoparticles in / on block copolymer films  
第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム,2005/12/11
- 98 宮谷知久、浅岡定幸、彌田智一  
Synthesis and functional analysis of phase-segregated donor-acceptor type block copolymer toward photovoltaic cell.  
第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム,2005/12/11
- 99 福井千春、羽田正紀、藤原隆太郎、吉田勝平\*, 吉田博久、彌田智一、渡辺 茂  
両親媒性ブロックコポリマー修飾金ナノ粒子の合成と LB 集積膜の作製  
第 86 回日本化学会春季年会(日本大学船橋キャンパス), 2006/3/27-30
- 100 佐々木 宏二・宍戸 厚・池田 富樹  
液晶モノマーの干渉光重合による周期構造体の作製とその回折特性  
第 86 回日本化学会春季年会(日本大学船橋キャンパス), 3PC-056,  
2006/3/27-30
- 101 于 海峰・宍戸 厚・池田 富樹・彌田 智一  
Cooperative Motions in a Novel Well-Defined Triblock Copolymer Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization  
第 86 回日本化学会春季年会(日本大学船橋キャンパス), 3PC-057,  
2006/3/27-30
- 102 北島 慎太郎  
ブレンドを利用したナノ相分離構造の制御-DSC と AFM による混合状態の評価  
第 41 回熱測定ワークショップ「自己組織化と相互作用を熱測定から考える」  
2006/3/3
- 103 岩本 千紘  
超臨界二酸化炭素を利用したナノスケールモディフィケーションの温度効果  
第 41 回熱測定ワークショップ「自己組織化と相互作用を熱測定から考える」  
2006/3/3
- 104 鄭 先玲  
ブロック共重合体のブレンドで形成されるナノ規則構造  
第 41 回熱測定ワークショップ「自己組織化と相互作用を熱測定から考える」  
2006/3/3

- 105 A. V. Sessa Sainath, 小川慶子, 吉田博久, 鎌田香織, 彌田智一  
光架橋性両親媒性ブロック共重合体を用いた高規則性ナノテンプレート薄膜の作製  
—合成, 評価, 及び特性—第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 106 渡辺一史, 鎌田香織, 彌田智一  
アゾベンゼン液晶型ブロック共重合体薄膜における PEO ナノシリンドラーの光配向制御と異方性  
ナノチャンネル  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 107 中具道, 浅岡定幸, 山田武, 吉田博久, 彌田智一  
ブロック共重合体のマイクロ相分離構造へのフラーレンの位置選択的導入  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 108 川島優子, 小村元憲, 中川勝, 彌田智一  
ビフェニル基を有する新規両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造と電子線効果  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 109 李 晶澤, 鎌田 香織, 山 田武, 吉田 博久, 彌田 智一  
Block copolymer film showing anisotropic ion transport and its application  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 110 中 裕美子・于 海峰・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚・彌田 智一・池田 富樹  
ATRP 法によるアゾベンゼン液晶ブロックコポリマーの合成と光応答性  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 111 南 允美・木下 基・于 海峰・彌田 智一・池田 富樹  
Emission Behavior of Diblock Liquid-Crystalline Copolymers Containing an Oxadiazole and  
Amine Derivatives in the Side Chain  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 112 鄭 先玲, 吉田博久  
アゾベンゼンを有する両親媒性ブロック共重合体のナノ構造の光異性化による変化  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 113 北島 慎太郎, 鄭 先玲, 山田 武, 吉田 博久, 彌田 智一  
ブレンドを利用した両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造制御 1 -copolymer/ copolymer  
ブレンド系  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 114 北島 慎太郎, 鄭 先玲, 山田 武, 吉田 博久, 彌田 智一  
ブレンドを利用した両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造制御 2-copolymer/copolymer  
ブレンド系  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 115 Boyer Severine A.E., 岩本 千紘, 山田 武, 彌田 智一, 吉田 博久  
Super-critical CO<sub>2</sub> modification of amphiphilic di-block copolymer. 1. Nano-structure change of  
PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>.  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 116 岩本 千紘, Boyer Severine A.E., 彌田 智一, 吉田 博久

- Super-critical CO<sub>2</sub> modification of amphiphilic di-block copolymer. 2. PEO phase transitions of PEOm-b-PMA(Az)<sub>n</sub>  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 117 Boyer Severine A.E., 岩本 千紘、山田 武、彌田 智一、吉田 博久  
Super-critical CO<sub>2</sub> modification of amphiphilic di-block copolymer. 3. Effect of CO<sub>2</sub> pressure on the isotropic transition of PEOm-b-PMA(Az)<sub>n</sub>.  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 118 岩本 千紘、Boyer Severine A.E.、吉田 博久、渡辺 茂、彌田 智一  
超臨界二酸化炭素を利用した両親媒性ブロック共重合体と金ナノ粒子の複合化  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 119 捧 武史、北島 慎太郎、鄭 先玲、山田 武、吉田 博久、彌田 智一  
両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造に対するブレンドによる効果  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 120 西川 正一郎、山田 武、鄭 先玲、小柳 千奈美、吉田 博久、彌田 智一  
両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダー空間における結晶化  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 121 渡辺 茂、藤原隆太郎、羽田正紀、岡崎由香、彌田智一  
両親媒性ブロック共重合体薄膜のナノ相分離構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化  
第 55 回高分子学会年次大会 2006/5/24-26
- 122 時盛ひとみ・小村元憲・山田武・吉田博久・彌田智一  
種々のメソゲンを有する両親媒性ブロック共重合体のナノ相分離構造  
第 55 回高分子討論会(富山大学)2006/9/20-22
- 123 于 海峰・宍戸 厚・池田 富樹・彌田 智一  
Photoinduced Alignment of Nanocylinders in an Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer by Supramolecular Cooperative Motions  
第 55 回高分子討論会(富山大学)2006/9/20-22
- 124 小村 元憲、彌田 智一  
マイクロ相分離構造制限空間での力学物性  
第 54 回レオロジー討論会(九州大学筑紫キャンパス) 2006/10/4-6
- 125 渡辺 茂、藤原隆太郎、彌田智一  
アクセサブルナノ構造テンプレートを利用した金ナノ粒子の組織化  
第 15 回ポリマー材料フォーラム(大阪千里サイエンスセンター)2006/11/16-17
- 126 Laskar, Inamur Rahaman. 藤原 隆太郎. 彌田 智一. 吉田 博久. 渡辺 茂  
液晶性ブロック共重合体で保護した新規金ナノ粒子の合成と組織化  
日本化学会第 87 回春季年会(関西大学千里山キャンパス)2007/3/25-28
- 127 于 海峰・宍戸 厚・彌田 智一・池田 富樹  
Regular Nanocylinder Arrays in An Amphiphilic Diblock Liquid-Crystalline Copolymer with Aramide Moieties  
日本化学会第 87 春季年会, 大阪 (関西大学千里山キャンパス), 2007 年 3 月 27 日



- 128 高橋 孝太郎、岩本 千紘、吉田 博久  
両親媒性ブロック共重合体をテンプレートとした ZnS:Mn ナノ微粒子の配列制御  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 129 白石 貴志、山田 武、北島 慎太郎、吉田 博久、彌田 智一  
側鎖型液晶性両親媒性ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の画像解析  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 130 北島慎太郎、山田 武、鄭 先玲、吉田 博久、彌田 智一  
両親媒性ブロック共重合体が形成する親水性ナノシリンダーの可視化  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 131 馬場琢磨、山田 武、吉田 博久、彌田 智一  
DSC 同時測定による両親媒性ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の配向変化  
と相転移挙動の評価  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 132 岩本 千紘、高橋 孝太郎、渡辺 茂、彌田 智一、吉田 博久  
ナノサイズで規則構造を有する両親媒性ブロック共重合体と金ナノ粒子複合膜の作製  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 133 渡辺茂、藤原隆太郎、福井千春、岡崎由佳、彌田智一  
アドレスサブル高分子ナノ構造テンプレートを利用した金ナノ粒子の精密配列  
第 56 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 134 于海峰、宍戸厚、彌田智一、池田富樹  
Control of Photoinduced Birefringence in Liquid-Crystalline Copolymers by  
Post-Functionalization  
第 56 回高分子年次大会 (国立京都国際会館) 2007/5/29-31
- 135 玉木悟、宮谷知久、浅岡定幸、彌田智一  
ジアセチレンユニットを側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の合成  
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2007/9/19-21
- 136 西川正一郎、山田武、吉田博久、浅岡定幸、彌田智一  
メソゲンの異なる液晶型両親媒性ブロック共重合体の DSC-SAXS による相転移と液晶構造  
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2007/9/19-21
- 137 白石貴志、山田武、吉田博久  
両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダー中における結晶化  
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2007/9/19-21
- 138 渡辺茂、福井千春、Laskar Inamur Rahaman、岡崎由佳、李晶澤、彌田智一  
高分子ナノ相分離構造を鋳型として用いる金ナノドットアレイの作製  
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学) 2007/9/19-21
- 139 渡辺亮子、鎌田香織、彌田智一、坂口浩司  
全湿式ブロックコポリマーリソグラフィーによる表面ナノ規則構造の作製  
電気化学会第 75 回大会 (山梨大学) 2008/3/29-30

(4)特許出願

① 国内出願 (11 件)

- 1 発明の名称 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、田顔清、孔祥興、渡辺一史、阿部二郎、中川 勝  
植草貴行  
出願人 財団法人理工学振興会  
出願日 平成 15 年 9 月 8 日  
出願番号 2003-315420
- 2 発明の名称 ポリピリジウムの製法  
発明者 彌田智一、鎌田香織、高橋健太  
出願人 (独)科学技術振興機構  
出願日 平成 16 年 3 月 23 日  
出願番号 2004-084518
- 3 発明の名称 配向の制御されたマイクロ相分離構造膜の製法  
発明者 彌田智一、鎌田香織  
出願人 (独)科学技術振興機構  
出願日 H16 年 4 月 28 日  
出願番号 2004-133301
- 4 発明の名称 超微粒子配列シート  
発明者 渡辺 茂  
出願人 (独)科学技術振興機構  
出願日 H16 年 8 月 26 日  
出願番号 2004-246402
- 5 発明の名称 金属微粒子配列シート  
発明者 渡辺 茂  
出願人 (独)科学技術振興機構  
出願日 H16 年 10 月 19 日  
出願番号 2004-303625
- 6 発明の名称 異方性イオン伝導高分子膜およびその製造方法  
発明者 彌田智一、鎌田香織、李 晶澤  
出願人 国立大学法人東京工業大学  
出願日 H17 年 3 月 28 日  
出願番号 2005-090602
- 7 発明の名称 カルコン類縁体  
発明者 彌田智一、アナダナム ビー セシャ サイナス、鎌田香織  
出願人 国立大学法人東京工業大学  
出願日 H17 年 11 月 8 日  
出願番号 2005-323060
- 8 発明の名称 ナノポーラス基板の製造方法

- |          |                                |
|----------|--------------------------------|
| 発明者      | 彌田智一、鎌田香織、渡辺亮子                 |
| 出願人      | 国立大学法人東京工業大学                   |
| 出願日      | H17年11月14日                     |
| 出願番号     | 2005-328815                    |
| 9 発明の名称  | 表面に微小金属塊が整列した基板                |
| 発明者      | 渡辺 茂、李 晶澤                      |
| 出願人      | (独)科学技術振興機構                    |
| 出願日      | H18年4月19日                      |
| 出願番号     | 2006-115562                    |
| 10 発明の名称 | フラーレンを規則的に配列させて含有する高分子膜        |
| 発明者      | 浅岡定幸、 彌田智一、中具道                 |
| 出願人      | 国立大学法人東京工業大学                   |
| 出願日      | H18年11月6日                      |
| 出願番号     | 2006-300153                    |
| 11 発明の名称 | 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、浅岡定幸、鈴木幸光、中西治通、松本信一、有川英一、 |
| 出願人      | 国立大学法人東京工業大学、トヨタ自動車株式会社        |
| 出願日      | H19年9月3日                       |
| 出願番号     | 2007-227972                    |

②海外出願 (3件)

- |         |                    |
|---------|--------------------|
| 1 発明の名称 | ポリピリジニウムの製法        |
| 発明者     | 彌田智一、鎌田香織、鈴木幸光     |
| 出願人     | (独)科学技術振興機構        |
| 出願日     | H17年3月23日          |
| 出願番号    | PCT/JP2005-005180  |
| 2 発明の名称 | ナノポーラス基板の製造方法      |
| 発明者     | 彌田智一、 鎌田香織、 渡辺亮子   |
| 出願人     | 国立大学法人東京工業大学       |
| 出願日     | H18年11月14日         |
| 出願番号    | PCT/JP2006/322616  |
| 3 発明の名称 | 表面に微小金属塊が整列した基板”   |
| 発明者     | 渡辺 茂, 李 晶澤         |
| 出願人     | (独)科学技術振興機構        |
| 出願日     | 2007年4月4日          |
| 出願番号    | PCT/JP2007/057565, |

(5)受賞等

① 受賞

- |        |                  |
|--------|------------------|
| 1 宍戸 厚 | 平成16年度高分子学会研究奨励賞 |
|--------|------------------|

「液晶を利用した光機能性高分子周期構造体の構築」

- 2 鎌田香織  
第18回(2005年春季)応用物理学会講演奨励賞  
「両親媒性ブロックポリマー薄膜中のナノシリンダー配列構造への電気化学的重合」
- 3 渡辺一史  
ポスター発表賞  
"Nano-cylinder Array Structure in Amphiphilic Liquid Crystalline Block Copolymer"  
The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials  
2003/10/8-13
- 4 鎌田香織(東京工業大学資源化学研究所)  
Arthur K. Doolittle Award(PMSE division)  
「Nanotemplating Process of Phase-Segregated Structure in Amphiphilic Diblock Copolymer」
- 5 鎌田香織(東京工業大学資源化学研究所)  
ICNME2006 AWARD  
「Alignment Control and Templating Process of Nanostructure in Amphiphilic Block Copolymer Thin Film」
- 6 藤原隆太郎  
平成18年度日本化学会中国四国支部支部長賞  
「アクセサブルナノ構造テンプレートを利用した金ナノ粒子のドメイン選択的組織化」
- 7 彌田智一・鎌田香織(東京工業大学資源化学研究所)  
吉田博久(首都大学東京大学院都市環境科学研究科)  
渡辺茂(高知大学理学部)  
文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)  
「高信頼性ナノ相分離構造テンプレート薄膜に関する研究」

## ②新聞報道

- 1 高分子薄膜の表面 ナノ模様、光と熱で制御  
彌田智一  
日刊工業新聞 2002/2/25
- 2 高分子の形自在に 分子レベルの部品組み合わせ  
彌田智一  
日刊工業新聞 2003/9/25
- 3 ブロック共重合体の自己組織化を利用し、ナノ相分離構造テンプレートを作製  
鎌田香織  
週間ナノテク 1197, 21-22 2005/02/21
- 4 ナノ円筒が並ぶコーティング薄膜を開発 高密度記録媒体製造用の鋳型とし

て期待  
彌田智一  
日経ナノビジネス No19 2005/08/08

- 5 東工大、親水性ナノシリンダー構造体への微粒子選択ドーピングで新しいナノ構造材料群を作製  
正田聡子  
日経ナノテクノロジー 2005/5/31  
<http://nano.nikkeibp.co.jp/members/NEWS/20050531/11643/index.shtml>

- 6 ナノサイズの穴  
東工大 記録メディアに応用  
日経産業新聞 2006/6/26

- 7 「ナノテク・フロンティア」  
～「自己組織化技術」がついに半導体へ～  
ニュートン 2007/7/26 9月号

③その他  
[テレビ放映]

- 1 番組名：サイエンスチャンネル「ナノテクは進化する」  
年月日：(1) 平成19年8月5日 16:00  
(2) 平成19年8月19日 16:00  
(3) 平成19年9月2日 16:00  
標 題：(1) 次世代に向けた先端デバイス  
(2) ナノテクノロジーが切り開く先端医療  
(3) ナノテクが拓く新しい化学エネルギー

## 7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H14 12月16日	第1回チームミーティング	東京工業大学	15人	・研究進捗報告 ・今後の計画打合せ
H15年 1月30日	第2回チームミーティング	東京工業大学	20人	・研究進捗報告 ・今後の計画打合せ
H15年 6月17日	第3回チームミーティング	東京工業大学	50人	・研究進捗報告 ・今後の計画打合せ
H16年 3月10日	第1回オンサイトミーティング兼 第4回チームミーティング	東京工業大学	50人	・研究進捗報告 ・今後の計画打合せ
H16年 6月19日	第5回チームミーティング	東京工業大学	19人	・研究進捗報告
H16年 7月17日	第6回チームミーティング	東京工業大学	23人	・研究進捗報告
H16年 8月31日	第7回チームミーティング	東京工業大学	40人	・研究進捗報告
H16年 10月31日、 11月1日	第8回チームミーティング	高知大学	29人	・研究進捗報告
H17年 1月7日	第9回チームミーティング	首都大学東京	25人	・研究進捗報告
H17年 3月8日	第2回 オンサイトミーティング	東京工業大学	47人	・研究進捗報告 ・研究計画報告
H17年 3月9日	第10回 チームミーティング	東京工業大学	26人	・研究進捗報告
H17年 6月3日、 6月4日	第11回 チームミーティング	東京工業大学	40人	・研究進捗報告
H17年 10月29日	第12回 チームミーティング	東京工業大学	25人	・研究進捗報告
H17年 11月26日	第1回ポストドクトラルフェ ローリーサーチフォーラム (PDF-RF)	東京工業大学	13人	・研究セミナー
H17年 12月10日	第2回 PDF-RF	東京工業大学	12人	・研究セミナー
H18年 1月14日	第3回 PDF-RF	東京工業大学	10人	・研究セミナー
H18年 2月4日	第4回 PDF-RF	東京工業大学	10人	・研究セミナー
H18年 2月24日	第5回 PDF-RF	東京工業大学	12人	・研究セミナー
H18年 3月13日	第13回 チームミーティング	首都大学東京	25人	・研究進捗報告
H18年 3月13日	第6回 PDF-RF	首都大学東京	15人	・研究セミナー



H18年 3月24日	第7回 PDF-RF	東京工業大学	12人	・研究セミナー
H18年 4月28日	第8回 PDF-RF	東京工業大学	12人	・研究セミナー
H18年 5月11日	第9回 PDF-RF	東京工業大学	11人	・研究セミナー
H18年 6月24日	第10回 PDF-RF	東京工業大学	12人	・研究セミナー
H18年 10月13日	第3回 オンサイトミーティング	東京工業大学	64人	・研究進捗報告 ・研究計画報告
H19年 2月19日	第14回 チームミーティング	東京工業大学	22人	・研究進捗報告
H19年 4月26日	第15回 チームミーティング	東京工業大学	20人	・研究進捗報告
H19年 6月15日 6月16日	第4回 オンサイトミーティング兼 第16回 チームミーティング	高知大学	39人	・研究進捗報告 ・研究計画報告
H20年 3月3日～ 3月5日	JST 領域横断企画 下村-彌田ジョイント国際 シンポジウム	科学未来館	150人 (予定)	・国際研究シンポジウム

## 8 研究成果の展開

### (1)他の研究事業への展開

- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究 (A) 「垂直配向ナノ相分離構造の創製と転写ナノ金属化材料」(平成 15 年度採択) 代表者:彌田智一
- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究 (S) 「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」(平成 18 年度採択) 代表者:彌田智一
- ・科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(さきがけタイプ) 「高分子ナノシリンダーによるナノ回路・配線技術の開発」(平成 18 年度採択) 代表者:鎌田香織
- ・産業技術研究助成事業助成金 「微細配線用異方導電高分子シートの開発」(平成 17 年度採択) 代表者:中川勝

### (2)実用化に向けた展開

“工学的に使える”自己組織化材料を目指す本プロジェクトでは、信頼あるナノ相分離テンプレートを、要求に応えた構造材料として大量に外部機関に提供するために、「株式会社ラボ」と提携し、マイクログラビア法による大面積連続製膜を行った。この大面積マイクログラビア膜及び各種ブロック共重合体試料を各企業に提供し、より実用化に近い形での共同研究を行い、プロジェクト中に、「トヨタ自動車株式会社」、「住友化学株式会社」、「三菱レイヨン株式会社」、「矢崎総業株式会社」、「東洋紡績株式会社」と提携を結び、我々のブロック共重合体ナノ相分離テンプレートの幅広い応用展開を実現した。

## 9 他チーム、他領域との活動とその効果

### (1)領域内の活動とその効果

(i) 本領域において「カーボンナノチューブ形成過程その場観察と物性制御への展開」に関する研究を行った本間チームと共同研究を行った。本間チームの目指すカーボンナノチューブのデバイス応用と、我々の高信頼性規則配列垂直配向ナノシリンダー相分離構造の応用展開との

研究目的が合致し、特にカーボンナノチューブの凝集抑制、カーボンナノチューブの配向制御及び規則配列を通じた電子線の電界放射特性を評価した。

(ii) 本領域において「高機能ナノ立体構造デバイス・プロセス」に関する研究を行った松井チームと共同研究を行った。松井チームの有する、ナノファブリケーションの新技术「ナノインプリント法」を我々の高信頼性ナノ相分離テンプレート用ブロック共重合体に適用し、新規ナノ構造体の作製を行った。

#### (2) 領域横断的活動とその効果

2008年3月3日(水)～5日(金)に科学未来館未来館ホールにて、JST 領域横断企画として「下村-彌田ジョイント国際シンポジウム-「工学的に使える」自己組織化材料-」を企画した。「自己組織化」はナノサイエンス・ナノテクノロジーの隆盛の中で、現段階で人類が“使いこなせていない”未開拓なボトムアップ型アプローチの最重要課題である。このシンポジウムでは、工学的に利用できる自己組織化材料に関する最新の研究発表を通じて、異分野の交流と今後の発展を議論する。独自のナノ構造材料の作製プロセスの開発を目指してきた茅領域下村チームと蒲生領域彌田チーム合同主催のシンポジウムである。

### 10 研究成果の今後の貢献について

#### (1) 科学技術の進歩が期待される成果

リソグラフィー技術の描画限界を超えたナノ規則構造とドライプロセスでは作製困難な大量生産という特徴は、自己組織化の最も得意とするところである。しかし、従来のブロックコポリマー研究の多くは、基礎研究指向に加えて産業化を意識してかポリスチレンやポリイソプレンなどの汎用ポリマーに限られてきた。今後、多様な機能発現をめざしてナノ構造形成と機能性をカップルさせた次世代の多機能ブロックコポリマーの開発を通じて、工学的利用も視野に入れた自己組織化プロセス論の展開が必要である。しかしながら、構造欠陥やグレイン構造の制御については全く手つかずである。“なすがまま”の自己組織化プロセスにどこまで“思い通り”の制御性を導入できるかという課題に向き合うこと必要である。ブロックコポリマーのナノ相分離が工学的に利用できるナノ構造材料に発展するためには、熱力学的要請に支配される相構造の理解だけでなく、製膜や紡糸など材料化プロセスに現れる散逸構造も採り入れた協同的ナノ構造形成のシナリオを高分子設計に組み込む必要がある。本プロジェクトで用いた PEO-*b*-PMA(Az)は、分子レベルの液晶構造、ポリマーがつくるシリンダー相構造、薄膜内の配向構造、いずれの次元においても構造制御が可能である。本プロジェクトでは結晶性 PEO と液晶性 PMA(Az)からなる分子間相互作用の強いブロックコポリマーの薄膜ナノ相分離構造の特異性に着目して、規則性、制御性、生産性の追究を行ってきた。その結果、従来の高分子ナノ相分離による自己組織化ナノ構造では達成できなかった高信頼性ナノシリンダー構造テンプレート薄膜が得られた。今後、このナノ構造テンプレートを用いた様々な材料とのナノ構造転写や複合化を通じて従来にない全く新しい機能・物性発現が期待される。

#### (2) 社会・経済の発展が期待される成果

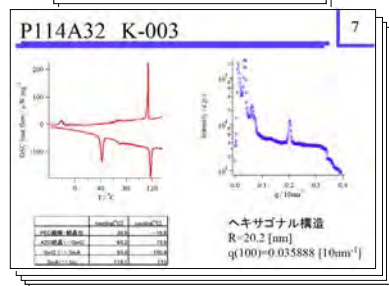
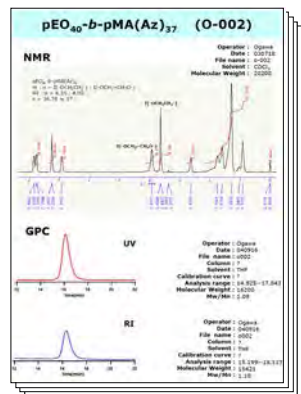
本プロジェクトでは“工学的に使える”自己組織化構造体の作製という観点を重視し、より実用的な自己組織化膜の有効性を示す上で精密重合度制御されたブロック共重合体の大量合成、ナノ相分離構造の大面积連続製膜を行ってきた。その中で、20cm×2m の PET 基板上において殆ど欠陥のないシリンダー垂直配向が実証され、信頼性の高いナノ相分離構造膜をプロジェクト内外に提供してきた。信頼性の高さを示すことにより各企業との提携が結ばれ、産学連携の研究が年ごとに増加し、より実用化に近く社会的ニーズに応える研究開発を進めることができた。これまで、非常に高い潜在能力を有しながらも実用化に至る研究の多くない自己組織化ナノ構造体を、産学を含め多くの研究者が扱える形で提供するという、大学が提供しうる実用化研究開発への一つの道しるべを示したと考える。

## 11 結び

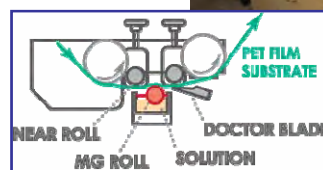
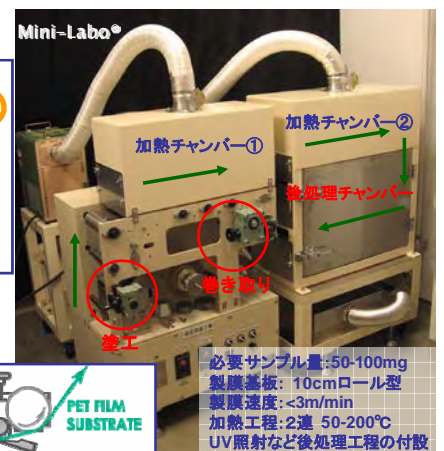
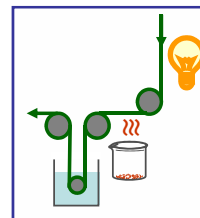
非常に配向配列性の高いナノ相分離膜の作製に成功し、それをテンプレートして各種転写・複合化プロセスを開発したことは、「高信頼性ナノ相分離構造テンプレートの創製」という課題に対して高い達成度が得られたと考える。しかし現段階ではプロセス開発がテンプレート機能の原理実証の段階にとどまり、実用化レベルの技術移転には至っていないというのが現状である。その中でも上述のように、高信頼性を示したことによる産学連携などの研究の広がりが得られ、現段階は今後の本当の意味での自己組織化ナノ構造体の実用化へ向けた途中段階であると認識し、本プロジェクトで得られた知見・技術をもとに、分子構造、自己組織化過程及び転写・複合化プロセス開発の抜本的な改変も含め、更なる発展的研究を進めることとする。

プロジェクト運営では 16 回に及ぶチーム内ミーティングを開き、学界・産業界との共同研究を行い、各チーム間の連携がとれた研究推進が実行できたと考えている。研究費は種々の用途に適切に分配できたと考えるが、特に 17 年度の特別予算で導入した分光同時測定薄膜用小角 X 線散乱装置は本プロジェクトの根幹をなす垂直配向ナノシリンダーの形成メカニズムの解明に、時期的にも最も有効な測定法であった。また、若手研究者の育成に関しては、各チーム学生はもちろんのこと、8 名採用した CREST 博士研究員の研究能力の向上もめざましく、独自に開催した 10 回の PDF-RF での意見交換による研究推進は評価に値する。その結果、CREST 博士研究員は東工大助教、富士フイルム、三井化学、Centre National Delarechelche Scientifique、中国電子科学技術大学等に転出が決まり、また本プロジェクトに携わった学生も広く産業界で研究開発職に就くに至った。

## ブロック共重合体の合成・物性評価・データベース化・管理



## 大面積連続製膜 “手にとれるナノ規則構造” 実験室仕様マイクログラビア製膜装置の導入





第1回オンサイトミーティング  
兼第4回チーム内ミーティング(全16回)



文部科学大臣表彰科学技術賞授賞式