

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | ブロック共重合体ミクロ相分離膜による多段転写プロセスに関する研究                                                                                                                                           |
| Title(English)    | Study on Multiple Template Processes based on Microphase-separated Nanostructures of Block Copolymer Films                                                                 |
| 著者(和文)            | 山下七重                                                                                                                                                                       |
| Author(English)   | Nanae Yamashita                                                                                                                                                            |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9827号,<br>授与年月日:2015年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:彌田 智一,長井 圭治,原 亨和,舟窪 浩,和田 裕之,田中 拓男                                                 |
| Citation(English) | Degree:,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9827号,<br>Conferred date:2015/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                       |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                            |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                       |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                    |

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

|                         |        |    |                                              |                     |
|-------------------------|--------|----|----------------------------------------------|---------------------|
| 専攻：<br>Department of    | 物質科学創造 | 専攻 | 申請学位 (専攻分野)： 博士<br>Academic Degree Requested | ( 工学 )<br>Doctor of |
| 学生氏名：<br>Student's Name | 山下 七重  |    | 指導教員 (主)：<br>Academic Advisor(main)          | 彌田 智一               |
|                         |        |    | 指導教員 (副)：<br>Academic Advisor(sub)           | 長井 圭治               |

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は、「Study on Multiple Template Processes based on Microphase-separated Nanostructures of Block Copolymer Films」(和文題目：ブロック共重合体マイクロ相分離膜による多段転写プロセスに関する研究)と題して英文で書かれ、以下 6 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction」では本論文の背景であるブロックコポリマーリソグラフィー並びに、ブロックコポリマーマイクロドメインの異種材料への構造転写技術について概観し、本研究の目的及び意義が述べられている。

第 2 章「Chemically Directed Self-Assembly of Perpendicularly Aligned Cylinders by Liquid Crystalline Block Copolymer」では、電子線リソグラフィー法によって化学的コントラストが付与された基板を、親水性ポリエチレンオキシド(PEO)と側鎖にアゾベンゼンメソゲンを導入したポリメタクリレート鎖 (PMA(Az))からなる両親媒性ジブロックコポリマー(PEO-*b*-PMA(Az))へ適応させることで、面外、並びに面内方向で精密に PEO シリンダードメインの配置制御を行った結果が述べられている。さらに、PEO シリンダードメインへ金イオンを選択的に導入後、ポリマーエッチングと金イオンの還元を、真空紫外光の照射によって同時に行い、直接的に方位を保持したまま金ナノドットアレイへ構造転写可能であることを示している。

第 3 章「Fabrication of High-aspect Silica Nanorod Array through Liquid Crystalline Block Copolymer Template Process」では、PEO-*b*-PMA(Az)膜を鋳型として用い、ゾルゲル反応と反応性イオンエッチングプロセスを適用し、垂直貫通構造を保持したシリカナノロッドアレイ構造の作製に成功している。赤外分光並びに示差走査熱量分析の結果から、PEO ドメインとシリカゾルは、物理的に架橋した構造をとることが明らかとなり、PEO のポリマー鎖がシリカネットワーク中に取り込まれるため、本プロセスで作製されたシリカナノロッドは不純物との複合体であることを述べている。

第 4 章「Fabrication of Au Nanostructures by the Silica Nanorod Arrays as the 2nd Templates」では、既存のリソグラフィー法では実現困難であったナノサイズの三次元的金属構造体を量産性よく精密配置し作製するため、第 3 章で作製されたシリカナノロッドアレイを新たな鋳型として用い、スパッタ法を適応し金ナノ構造体を作製している。本論文ではこの一連のプロセスを、多段転写プロセスとして提案している。得られた構造体は、10 nm サイズのカップ構造が連なった膜であり、1 cm×1 cm の基板上に 100 億個もの金ナノカップ構造が存在している。スパッタ法を取り入れていることから、ターゲットを変えることで様々な材料で、同様な形状を有する構造体を作製できる可能性を示しており、本論文で提案する多段転写プロセスは、材料に依存しない汎用性高いプロセスであることを述べている。

第 5 章「Characterization of the Three-Dimensional Au Nanostructures」では、第 4 章で作製された金ナノ構造体の光学的な特徴を理解するため、可視光領域において透過並びに反射モードでの紫外-可視光スペクトル測定を試みている。その結果、金薄膜の光学的な性質と比較して、作製された金ナノ構造体において 2 つの特異的な透過ピークが観測された。これらは金ナノ構造の縦軸、並びに横軸の局在プラズモンに由来するピークであると考えられ、金薄膜とは異なる光学特性を示している。さらに、金の堆積量を変化させ、金ナノ構造がどのように成長していくか、その過程を理解するために紫外-可視透過スペクトル測定を試みた結果、堆積させた金薄膜が非常に薄い場合では金ナノ粒子、40 nm 金を堆積させた場合ではカップ構造、金膜厚が非常に分厚くなると、金薄膜として振る舞うことが明らかとなり、透過スペクトル測定、及び走査電子顕微鏡観察から金ナノ構造体の成長過程が述べられている。

第 6 章「General Conclusion」では、本論文における成果を統括し、今後の展望を示した。

以上を要するに、本論文では、自己組織的に形成された垂直配向シリンダー型マイクロ相分離構造を鋳型として作製されたシリカナノロッドアレイを新たなテンプレートとする多段転写プロセスを開発した。これは、3 次元の金属構造体を含めて、従来のブロックコポリマーテンプレートプロセスを格段に拡張するナノ規則構造材の作製プロセスであることを示している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

|                          |        |    |                                            |                 |        |
|--------------------------|--------|----|--------------------------------------------|-----------------|--------|
| 専攻 :<br>Department of    | 物質科学創造 | 専攻 | 申請学位 (専攻分野) :<br>Academic Degree Requested | 博士<br>Doctor of | ( 工学 ) |
| 学生氏名 :<br>Student's Name | 山下 七重  |    | 指導教員 (主) :<br>Academic Advisor(main)       | 彌田 智一           |        |
|                          |        |    | 指導教員 (副) :<br>Academic Advisor(sub)        | 長井 圭治           |        |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Microphase-separated block copolymer films have drawn much attention as one of the promising nano-sized template materials beyond the advanced top-down lithography. Novel concept of *multiple template processes* utilizing silica nanorod arrays as reliable templates toward functional nanomaterials is demonstrated in this study.

Firstly, chemical epitaxy method is applied to liquid crystalline (LC) poly(ethylene)-*block*-poly(methacrylate) with azobenzene mesogenes in their side chains (PEO-*b*-PMA(Az)) so as to axially and laterally control the PEO cylindrical microdomains with its (10) lattice spacing of 17.5 nm and areal density of 2 Tera-cylinders/inch<sup>2</sup>. Then the direction-defined PEO cylindrical microdomains on the chemically patterned substrate are transferred into the gold nanodot arrays with same conformation as the direction-defined PEO cylindrical microdomains. Second, the silica nanorod templates are achieved by the use of the LC block copolymer films (as the 1st template), and combining sol-gel and reactive ion etching processes in order to develop perpendicularly oriented templates. The resulting silica nanorod array templates, which have diameter of 25 nm and periodicity of 50 nm, are used as the 2nd template for fabrication of versatile gold nanostructures, e.g. nanoholes, nanocups, toward plasmonic metamaterial application. Third, three-dimensional gold nanostructures are developed from the silica nanorod templates by sputtering of gold, and then its optical property is investigated by employing UV-vis spectroscopy. The transmittance and reflectance spectra of the three-dimensional gold nanostructures show completely different optical response from that of gold film as a reference material, which reveals the three-dimensional gold nanostructures would work as 10 nm-sized plasmonic metamaterial with response to visible light.

The present *multiple template processes* with the silica nanorod templates as the 2nd template fabricated by the LC block copolymer films (the 1st template) would open wide variety of applications in order to develop nano-sized materials across versatile research fields.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).