



Title	Postpolymerization Modification of Polystyrene-block-Poly(methyl methacrylate) to Fabricate 10-nm-Scale Microphase-Separated Structure [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吉田, 康平
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13691号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74160
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Kohei_Yoshida_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 吉田 康平

学位論文題名

Postpolymerization Modification of Polystyrene-*block*-Poly(methyl methacrylate) to Fabricate 10-nm-Scale Microphase-Separated Structure
(10 nm スケールのマイクロ相分離構造を構築するためのポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体の高分子修飾)

ブロック共重合体は固体中で自己組織化してマイクロ相分離構造と呼ばれる周期構造を形成する。このマイクロ相分離構造は周期間隔が分子スケールであることから、ボトムアップ型の微細加工技術におけるテンプレート材料として様々な応用が検討されている。中でも、ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルからなるブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA) は合成の簡便性やコストなどの観点で優れた汎用的な高分子であり、学術的にも工業的にも、ボトムアップ型の微細加工において最も広く利用されている。特に、マイクロ相分離したブロック共重合体をレジストとして用いる次世代リソグラフィ技術においては、相分離構造が基板に対して垂直配向しやすいことやエッチングにより一方のブロックを容易に除去できるなどの利点から、スタンダード材料として用いられている。しかしながら、PS-*b*-PMMA はブロック間の非相溶性が小さく、低分子量領域では相分離せずに相溶化することから、周期間隔 20 nm 未満のマイクロ相分離構造を形成することは原理的に不可能である。マイクロ相分離構造のさらなる微細化はブロック共重合体を利用した微細加工技術において重要な課題の一つであることから、PS-*b*-PMMA の優れた特性を維持したままマイクロ相分離構造を微細化することは極めて意義深い。そこで本論文では、PS-*b*-PMMA を僅かに化学修飾することで、これまで限界とされていた周期間隔 20 nm よりも微細なマイクロ相分離構造を構築することを目的とした。具体的には、高分子反応により、PS-*b*-PMMA の PMMA ブロックの側鎖および末端を修飾するという 2 つのアプローチを用い、PS と PMMA ブロック間の非相溶性を増大させる方法論を確立した。

本論文は全 5 章により構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、PS-*b*-PMMA に対してアミン類を用いたエステル-アミド交換反応を行い、PMMA ブロック中に種々のメタクリルアミドユニットをランダムかつ僅かに導入することで、PS と PMMA ブロックの非相溶性増大を試みた。用いた PS-*b*-PMMA は数平均分子量が 42、28、20、14 および 8.5 kg mol^{-1} であり、いずれも PS の体積分率が約 0.5 とした。アミン類としては主にエタノールアミンを用い、メタクリルアミドユニットの導入率とマイクロ相分離構造の相関関係を各分子量領域で評価した。数平均分子量が 28 kg mol^{-1} 以下の PS-*b*-PMMA はいずれもマイクロ相分離を形成しない一方、エタノールアミンとのエステル-アミド交換反応後により PMMA 側鎖を数

第 3 章では、PS-*b*-PMMA の新規末端官能基化法として、末端選択エステル交換反応を検討した。まず、反応の末端選択性および定量性を確認する目的で、PMMA ホモポリマー (3.30 kg mol^{-1}) に対し、種々のアルコールおよびチタニウムアルコキシドの存在下でエステル交換反応を行なった。その結果、アルコールとしてイソプロパノール、1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、1-ナフタレンメタノール、4,4,5,5,5-ペンタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロベンジルアルコール、6-アジド-1-ヘキサノール、およびトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた場合に、PMMA の停止末端が選択的かつ効率的にエステル交換されることを見出した。同様に、PS-*b*-PMMA (42.0 kg mol^{-1} 、PS 体積分率: 0.54) に対して各種アルコールを作用させることで、種々の停止末端官能基化 PS-*b*-PMMA の合成を達成した。また、アルコール末端を有する高分子であるポリエチレングリコールモノメチルエーテル (PEG) を用いて PS-*b*-PMMA の末端エステル交換反応を行なった結果、PMMA 末端に選択的かつ効率的に PEG セグメントが導入されることが判明した。得られた種々の末端官能基化 PS-*b*-PMMA のマイクロ相分離構造を評価したところ、末端構造に関わらずラメラのマイクロ相分離構造を形成した。興味深いことに、アジド基、水酸基および PEG を停止末端に導

入した PS-*b*-PMMA は未反応物と比較して明確にマイクロ相分離の周期間隔が増大した。このことから、PS-*b*-PMMA の末端構造を適切に設計することでマイクロ相分離挙動を制御可能であることが示唆された。以上より、マイクロ相分離挙動の制御を目的とした PS-*b*-PMMA の新規末端官能基化手法を確立した。

第4章では、PS-*b*-PMMA の PMMA 末端に高親水性化合物であるオリゴ糖鎖を導入することでブロック間の非相溶性を増大させ、低分子量領域にてマイクロ相分離構造を形成させることを目的とした。PS-*b*-PMMA に対して 6-アジド-1-ヘキサノールを用いた末端選択エステル交換反応を行った後、還元末端にエチニル基を有するグルコース、マルトトリオースおよびマルトヘプタオースとクリック反応を行うことで、末端オリゴ糖修飾 PS-*b*-PMMA (それぞれ PS-*b*-PMMA-Glc、PS-*b*-PMMA-MT および PS-*b*-PMMA-MH) を合成した。PS-*b*-PMMA の数平均分子量が 8.5 kg mol^{-1} 、PS 組成が 0.52 の各種末端オリゴ糖修飾 PS-*b*-PMMA の相分離挙動を評価した結果、マルトトリオースが最も効果的に PS-*b*-PMMA を相分離させることが明らかとなった。また、PS-*b*-PMMA の数平均分子量が 8.5 kg mol^{-1} 、PS の体積分率が 0.49 の PS-*b*-PMMA-MT は周期間隔 11.3 nm の六方充填シリンダー構造、PS-*b*-PMMA の数平均分子量が 9.2 kg mol^{-1} 、PS の体積分率が 0.65 の PS-*b*-PMMA-MT は体心立方充填の球状構造のマイクロ相分離構造を形成することを確認した。いずれの PS-*b*-PMMA も本来は相分離しない低分子量体であるが、オリゴ糖の効果によってマイクロ相分離が誘起され、微細なマイクロ相分離構造を形成した。一方、これらのサンプルの組成と等しくなるように調製した PS-*b*-PMMA とマルトトリオースのブレンドはマイクロ相分離構造を形成しないことを確認した。従って、末端に導入したオリゴ糖が PMMA ブロックの親水性を向上させたことで、PS-*b*-PMMA のブロック間の非相溶性が増大したと考えられる。以上より、高親水性セグメントを PS-*b*-PMMA の PMMA 末端に導入したことで、本来はマイクロ相分離しない低分子量体から微細な周期間隔のナノ構造体を構築することに成功した。

第5章では本論文の総括であり、マイクロ相分離構造の微細化を達成する PS-*b*-PMMA の新規高分子修飾法についてまとめた。