



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	<a href="http://hdl.handle.net/2115/74160">http://hdl.handle.net/2115/74160</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/</a>
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_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 吉田 康平

審査担当者 主査 教授 渡慶次 学  
副査 教授 佐藤 敏文  
副査 教授 佐田 和己  
副査 准教授 田島 健次  
副査 准教授 山本 拓矢

## 学位論文題目

### 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。このような背景から、筆者は 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。

本論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者は 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。本来相分離しない低分子量領域の PS-*b*-PMMA に対し、エタノールアミンを用いたエステル-アミド交換反応を行うことで、PMMA 側鎖を数%~十数%アミド化した結果、ラメラ状のマイクロ相分離構造を形成することを明らかにした。本研究内では最小 11.1 nm の周期間隔を有するマイクロ相分離構造の構築を達成しており、これは PS-*b*-PMMA の限界とされている周期間隔 20 nm の約半分の値である。また、種々のアミン類を用いて同様の検討を行うことで、各種メタクリルアミド側鎖とマイクロ相分離構造の相関関係を評価した。興味深いことに、比較的疎水性の高いアミド側鎖を PMMA ブロックに導入した PS-*b*-PMMA でもラメラ状のマイクロ相分離構造を形成することを明らかにした。さらに、アミドプロトンをも有していない修飾 PS-*b*-PMMA が明確な相分

離構造を発現しなかったことから、アミドプロトンの存在がマイクロ相分離の誘起に大きく寄与していることを明らかにした。さらに筆者は、本研究で得られた各修飾 PS-*b*-PMMA を既存のブロック共重合体リソグラフィのプロセスに適用したことで、シリコン基板上に PS からなる微細なラインアンドスペースパターンを構築することに成功した。本研究の重要な成果は、PS-*b*-PMMA に対して簡便な高分子修飾を行うことで低分子量領域においてもマイクロ相分離を可能とし、これまで限界とされていた 20 nm よりも微細な周期間隔のマイクロ相分離構造の構築を可能にしたことである。

続いて、筆者は末端選択エステル交換反応を用いた PS-*b*-PMMA の新規な停止末端官能基化法の確立を行なった。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、種々のアルコールが PMMA の停止末端 MMA ユニットのみに選択的かつ効率的に反応することを見出した。同様に、元々相分離する高分子量領域の PS-*b*-PMMA 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。さらに、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うことで、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を見出した。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することで、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ていることを確認した。興味深いことに、アジド基を停止末端に導入した PS-*b*-PMMA は体積変化がほとんどないにも関わらず、未反応物と比較して明確にマイクロ相分離構造の周期間隔が増大することを明らかにした。本研究の重要な成果は、簡便かつ効果的な PS-*b*-PMMA の新規末端官能基化手法を確立し、末端構造の設計がマイクロ相分離挙動の制御に重要であることを明らかにしたことである。

また、筆者は 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新規分子設計によりブロック間の非相溶性を増大させ、微細なマイクロ相分離構造の構築を達成した。PS-*b*-PMMA に対してアジド基を有するアルコール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オリゴ糖鎖とクリック反応を行うことで、末端にオリゴ糖鎖を有する PS-*b*-PMMA を合成した。さらに、得られた PS-*b*-PMMA 誘導体が本来マイクロ相分離しない低分子量領域にて微細なマイクロ相分離構造を形成することを見出した。また、このマイクロ相分離の誘発は PS-*b*-PMMA の PMMA 末端に導入したオリゴ糖鎖の強い凝集力に起因していることを明らかにしており、本分子設計が微細なマイクロ相分離構造の構築に有効であるということを証明した。本研究の重要な成果は、マイクロ相分離しない低分子量 PS-*b*-PMMA の末端に高親水性のオリゴ糖を導入するだけでマイクロ相分離が可能となる点であり、ブロック間が完全に相溶なブロック共重合体を末端修飾のみでマイクロ相分離させた例は本研究が初めてである。

これを要するに、筆者は PS-*b*-PMMA の PMMA 側鎖および末端の高分子修飾反応を通して、本来相分離しない低分子量領域においてマイクロ相分離構造の形成を可能とした。これにより、今まで PS-*b*-PMMA の限界とされていた周期間隔 20 nm を大幅に下回る微細なマイクロ相分離構造の構築を達成した。これらの成果は、PS-*b*-PMMA を用いて微細構造体を構築するための新たな材料開発指針となり、ブロック共重合体を用いたボトムアップ型の次世代微細加工技術の実用化に大きく貢献することが期待される。よって、筆者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。