



Title	Intramolecular Crosslinking as a Robust Methodology to Manipulate Microphase-Separated Structures of Block Copolymers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	渡部, 航大
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14026号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78374
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/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	Kodai_WATANABE_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 渡部 航大

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	山本 拓矢
	副査	准教授	田島 健次

学位論文題名

Intramolecular Crosslinking as a Robust Methodology to Manipulate Microphase-Separated Structures of Block Copolymers

(マイクロ相分離構造の精密制御を実現するためのブロック共重合体の分子内架橋法)

ブロック共重合体 (BCP) が固体中で自発的に形成するマイクロ相分離構造は、ナノスケールの微小周期を有することから、多方面のナノテクノロジー分野への応用が検討・実現されている。中でも集積回路作製のための BCP リソグラフィは、線幅 10 nm 以下の超微細加工を実現できる次世代技術の一つとして大きな注目を集めている。本技術をより発展させるとともに応用範囲を拡大するためには、いくつかの実践的課題を克服していくことが強く要求されている。特に、エッチングレジストとして用いるマイクロ相分離構造の「更なる微細化」および「モルフォロジーの多様化」は、BCP リソグラフィの優位性を向上させるにあたって重要な課題と位置づけられる。これらを解決する手法として、BCP への非直鎖状構造 (分岐や環) の導入が報告されているが、煩雑な合成経路を必要とするため実際の産業用途には適さない。このような背景から、筆者はより簡便に非直鎖状構造を導入する手法として、高分子の分子内架橋 (大希釈条件下で単一高分子鎖を架橋する手法) に着目した。本論文では、種々の高分子に適用可能な汎用的分子内架橋法を確立し、それを BCP に適用することで、上記二つの課題解決に貢献する新規マイクロ相分離制御法の開発を目的としている。

本学位論文の概要および主要な成果は以下に要約される。

筆者はまず、高効率反応として知られるオレフィンメタセシス反応を用いた高分子鎖の分子内架橋法確立を目指した。本目的達成のため、側鎖にオレフィン部位を有するポリメタクリレート前駆体を合成し、Grubbs 第二世代触媒による分子内オレフィンメタセシス反応について詳細に検討した。その結果、大希釈ジクロロメタン (良溶媒) 溶液中でのオレフィンメタセシス反応により、効率的に分子内架橋が進行することを明らかにした。また、前駆体のオレフィン含有率 (架橋密度) および反応溶媒の性質 (貧溶媒であるヘキサンを混合) を変化させることで、得られる分子内架橋体の流体力学的体積を精密に制御することにも成功している。分子内架橋による高分子の体積制御は、BCP へ展開した際のマイクロ相分離構造制御のために非常に重要となる要素である。さらに、ポリアクリレート、脂肪族ポリエステルおよびポリメタクリレートとポリスチレンからなる BCP を前駆体とした場合でも本手法は有効であることが示されており、分子内オレフィンメタセシスは高分子の普遍的な分子内架橋法と言える。

続いて、筆者は上記で確立した分子内架橋法を BCP に適用することで、マイクロ相分離を微細化する新規手法の開発を目指した。まず、BCP の片ブロックを分子内架橋する検討として、ポリスチレン (PS) とポリ乳酸 (PLA) からなるブロック共重合体 (PS-*b*-PLA) の PS ブロック側へ側鎖オレフィンを導入し、分子内オレフィンメタセシスによって架橋 PS-直鎖 PLA 型の BCP を合成した。得られた BCP のマイクロ相分離構造をバルク中での小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により解析することで、架橋-直鎖 BCP はラメラ状およびシリンダー状マイクロ相分離構造において、前駆体である直鎖-直鎖 BCP よりも小さな周期間隔を有することを見出した。また、架橋密度を変化させることで微細化度を制御することにも成功し、直鎖-直鎖 BCP と比較して最大 22% のラメラ構造周期間隔の微細化を達成した。分子内架橋によるマイクロ相分離への影響を評価したのは本研究が初であり、簡便なマイクロ相分離微細化の新規手法として期待できる。さらに、より大幅なマイクロ相分離構造の微細化を目指して、両ブロックにオレフィン側鎖を有する BCP を一段階で架橋する手法について検討した。モデルポリマーとして、両ブロックにオレフィン側鎖を有する PS-ポリグリコール酸 BCP を合成し、同様の分子内オレフィンメタセシス反応を適用した。SAXS および核オーバーハウザー効果差スペクトル測定による溶液中での詳細な構造解析により、得られた分子内架橋体は非常にコンパクトなコンフォメーションを持ち、かつ各ブロックが分子内で分画されたヤヌスパーティクル型の形態を有することを明らかにした。バルク中での SAXS 測定の結果、架橋ヤヌス型 BCP は直鎖状前駆体と比較してマイクロ相分離構造の周期間隔が 47% 縮小

した。これは過去に報告された如何なる非直鎖状構造導入でも達成されていない微細化度であり、BCP の一段階分子内架橋がマイクロ相分離構造微細化に非常に有望であることを示した。

最後に、筆者は上記と同様の架橋 PS-直鎖 PLA 型 BCP により、二つのドメイン幅が大きく異なる非対称ラメラ状マイクロ相分離構造の構築を検討した。非対称ラメラ構造は BCP リソグラフィにおいて非対称 line-and-space パターンを構築できることからパターンニングの多様化に大きく貢献すると期待される。しかし、通常の直鎖状 BCP ではマイクロ相分離の原理的に発現され得ないモルフォロジーである。本研究では、分子内架橋ブロックの嵩高さによってマイクロ相分離挙動が大きく変化することを明らかにし、PLA ブロックの分子量を全体の 85% 以上にしてもラメラ構造を形成させることに成功した (二相の幅の比率が最大約 3.4 倍の非対称ラメラ)。また、薄膜中においても非対称ラメラ構造の構築に成功し、BCP リソグラフィレジストとしての適用可能性を示した。さらに、片ブロック架橋型 BCP の非典型的なマイクロ相分離挙動を詳細に調査することで、本手法を非対称ラメラ構造の新規構築法として確立した。

これを要するに、筆者は種々のポリマー鎖に対して適用可能な汎用的分子内架橋法を開発し、それを BCP へと展開することでマイクロ相分離挙動を精密に制御するための新規手法を提案した。本手法によって達成された微細化度は過去に報告例のない大幅なものであり、また、非対称ラメラの構築に関しても他の手法では達成困難なレベルに到達している。これらの成果は BCP リソグラフィ技術が抱える実践的課題に対して斬新かつ効果的な解決策を提示するものであり、次世代微細加工技術の更なる発展に大きく貢献することが強く期待される。よって、筆者は北海道大学 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。