HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Intramolecular Crosslinking as a Robust Methodology to Manipulate Microphase-Separated Structures of Block Copolymers [an abstract of entire text]
Author(s)	渡部, 航大
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14026号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80560
Type	doctoral thesis
File Information	Kodai_WATANABE_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文の要約

渡部 航大

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

(ミ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 (Block Copolymer, BCP) が固体中で自発的に形成するミクロ相分離構造は、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る。特に、エッチングレジスト (薄膜) として用いるミクロ相分離構造の「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重要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。そこで、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に着目した。本手法は、架橋部位を有する直鎖状高分子に対して大希釈条件下で架橋反応を施し、単一分子内のみで架橋形成を進行させるものである。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ミクロ相分離制御法の開発を目的とした。

本学位論文は全六章から構成されている。

第一章は序論であり、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、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、まず、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、良溶媒であるジクロロメタンの大希釈溶液中 ($0.8\ g\ L^{-1}$) における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を変化させて架橋密度を調整すること、もしくは貧溶媒であるヘキサンを反応溶媒に混合して架橋前の前駆体のコンフォメーション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た。分子内架橋による高分子の体積制

御は、BCP へ展開した際のミ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を明らかにし、分子内オレフィンメタセシスを高分子の普遍的な分子内架橋法として確立した。

第三章では、第二章で確立した分子内架橋法を BCP の片一方のブロックに適用することで、ミクロ相分離を微細化する新規手法の開発を目指した。具体的にはポリスチレン (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 のミクロ相分離構造をバルク中での小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により解析した結果、架橋–直鎖 BCP はラメラ状およびシリンダー状ミ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が判明した。また、前述の手法により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。さらには、薄膜中においてもミクロ相分離構造が微細化されている様子を原子間力電子顕微鏡 (AFM) によって確認し、BCP リソグラフィー技術への適用可能性を示した。BCP 分子内架橋のミクロ相分離構造への影響を評価したのは本研究が初であり、簡便なミクロ相分離微細化の新規手法として提案した。

第四章では、更なるミ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。溶液 SAXS および核オーバーハウザー効果差スペクトル測定を用いた溶液中での詳細な解析により、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、さらに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ミクロ相分離構造の周期間隔が 47% も縮小していることが確認された。これは過去に報告された如何なる非直鎖状構造の導入によって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ミ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。

第五章では、第三章と同様の架橋 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ミクロ相分離構造の構築を目的とした。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 パターンを加工できることからパター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 ではミ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。本章では、架橋 PS–直鎖 PLA 型 BCP において各ブロックの分子量を調整することで架橋–直鎖 BCP のミクロ相分離について包括的に調査し、分子内架橋ブロック

の嵩高さによってミクロ相分離挙動が大きく変化することを明らかにした。直鎖状 BCP と比較して、架橋–直鎖 BCP におけるラメラ構造の形成範囲は非常に広く、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。以上より、片ブロック架橋型 BCP の非典型的なミクロ相分離挙動を解明し、非対称ラメラ構造の新規構築法として提案した。

第六章では、本論文において確立した分子内架橋による BCP ミクロ相分離制御法について総括するとともに、今後の展望について記した。