T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	かご型シルセスキオキサン含有直鎖および星型ブロック共重合体の合成と自己組織化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	後関頼太
Author(English)	Raita Goseki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4095号, 授与年月日:2014年2月28日, 学位の種別:論文博士, 審査員:石曽根 隆,柿本 雅明,高田 十志和,戸木田 雅利,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4095号, Conferred date:2014/2/28, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

かご型シルセスキオキサン含有直鎖および星型ブロック共重合体の合成と自己組織化に関する研究

後関　頼太

目次

第一章 序論
1-1 高分子と自己組織化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1-5
1-2 ブロック共重合体薄膜・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6-11
1.3 かご型シルセスキオキサン (POSS)含有ポリマーとその特性・・・・12-16
1.4 本研究の意義・位置づけ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・17-18
1.5 本研究の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・19
1.6 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20-23

第二章 Poly(ethylene oxide)-*block*-POSS 含有 Polymethacrylate ブロック共重合体薄膜における迅速かつ可逆的な構造形成
2.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・24-26
2.2 実験項・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・27-30
2.2.1 試薬および溶媒
2.2.2 測定機器
2.2.3 合成項
2.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31-46
2.3.1 PEO-*b*-PMAPOSS の合成と構造解析
2.3.2 PEO-*b*-PMAPOSS の熱的性質
2.3.3 PEO および PMAPOSS の酸素プラズマエッチング耐性評価
2.3.4 PEO-*b*-PMAPOSS のバルク構造解析
2.3.5 PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜内部に形成される構造解析および構造制御
2.3.6 PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜内部に形成される構造の配向・配列制御
2.4 まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
2.5 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・48-49

第三章 POSS 含有 Polymethacrylate-*block*-フェロセン含有 Polymethacrylate ブロック共重合体の合成と薄膜テンプレート材料への展開
3.1 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50-52
3.2 実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・53-59
3.2.1 試薬および溶媒
3.2.2 測定機器
3.2.3 合成項
3.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・60-77
3.3.1 MAHFC の合成と構造解析

3.3.2　MAHFC のアニオン重合
3.3.3　PMAPOSS-*b*-PMAHFC の合成および構造解析
3.3.4　PMAPOSS-*b*-PMAHFC のバルク構造解析
3.3.5　PMAPOSS-*b*-PMAHFC の薄膜構造解析
3.3.6　薄膜テンプレート材料への展開
3.4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・77-78
3.5　参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・79-81

第四章　POSS 含有トリブロック共重合体の合成と自己組織化構造
4.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・82-84
4.2　実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85-89
4.2.1　試薬および溶媒
4.2.2　測定機器
4.2.3　合成項
4.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・90-107
4.3.1　PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体の合成
4.3.2　PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体のバルク構造解析
4.3.3　PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の合成
4.3.4　PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の熱的性質
4.3.5　PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体のバルク構造解析
4.3.6　PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の薄膜構造解析
4.4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・107-108
4.5　参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・109-111

第五章 POSS 含有 Polymethacrylate セグメントを含有する星型ブロック共重合体の精密合成法の開発と POSS ナノシリンダー構造の構築
5.1　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・112-118
5.2　実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・119-136
5.2.1　試薬および溶媒
5.2.2　測定機器
5.2.3　合成項
5.3　結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・137-181
5.3.1　ホルミル基と PA 基を用いた新規 μ スターポリマーの合成法の開拓
5.3.2　ホルミルおよび PA 基を用いた PMAPOSS およびメタクリレート成分からなる 3 本鎖 μ スターポリマーの合成
5.3.3　ホルミル基を二つ有する PMAPOSS と PS-DPE アニオンとの反応に

よる 3 本鎖 μ スターポリマーの合成
5.3.4　ホルミル基を用いた繰り返し法によるメタクリレート成分のみからなる 5 本鎖 μ スターポリマーの合成
5.3.5　ホルミル基を用いた繰り返し法による PMMA からなる 5 本鎖対称型スターポリマーの合成
5.3.6　ベンジルブロミド (BnBr)基を用いた PMAPOSS 含有 3 本鎖 μ スターポリマーの合成
5.3.7　鎖末端にベンジルブロミド (BnBr)基を二つ有する PMAPOSS の合成
5.3.8　鎖中に BnBr 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS の合成
5.3.9　A_2B および A_3B 星型ポリマーの合成と構造解析
5.3.10　A_2B および A_3B 星型ポリマーのバルク構造解析
5.4　まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・181-182
5.5　参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・183-186

第六章　総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・187-190

実績一覧 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・191-194
謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・195

第一章 序論

1-1　高分子と自己組織化

自己組織化は自然界で自発的に生じる現象で、分子自ら組織や構造体を構築することである。自己組織化によって形成されるものとして、細胞を取り囲む脂質二分子膜やDNAの二重らせん構造があり、生体系に見られる特徴的かつ多様な機能の発現の基になっている[1,2]。自己組織化技術は、このような現象を模倣し、分子間に働く相互作用を利用することでナノレベルの凝集体や配列構造を秩序的に形成する。水素結合やイオン結合、ファンデルワールス力などの相互作用を有する分子は、分子同士での反発や凝集を繰り返し、10−100 nmあるいはそれ以上の大きさを持った構造を高次にわたり形成する。このようにして形成された構造は、特徴的な分子の階層構造体となる。また、自己組織化のアプローチは手軽であり、特殊な機器を用いずに周期的な構造を自発的に形成するため低コストであるといった利点がある。そのため、自己組織化を用いた新たな機能性材料の創出が積極的に取り組まれている[3−6]。

ナノオーダーでの規則構造を広範囲にわたって自己組織的に形成する高分子としてブロック共重合体がある。ブロック共重合体とは、異なる二種類以上のポリマー鎖末端が共有結合した構造を有しているポリマーの総称である。ブロック共重合体において最も簡単な構造からなるジブロック共重合体は、異なる性質を持つ非相溶な二種類のポリマー鎖の片末端同士が共有結合した分子構造を持つ。これら二種類のブロックセグメントは多くの場合に互いに混じり合わないため相分離を起こし、それぞれ凝集しようとする。しかし、互いに連結しているために凝集構造は分子サイズの数nmから数10^2 nmオーダーのサイズとなる。このような性質は、単に非相溶な二種類のポリマーをブレンドすることによっても達成できる可能性があるが、通常ブレンドの系より発現する相分離のサイズはμmスケール以上の構造が現われる (マクロ相分離)。そのため、ジブロック共重合体より発現する相分離はポリマーブレンドのマクロ相分離と対比して、そのサイズ差からミクロ相分離と呼ばれる。ミクロ相分離の最大の特徴は、分子量と各ブロックセグメントの組成比を変えることにより、周期構造の恒等周期長と形状が変化することである。ミクロ相分離により形成される構造 (ミクロ相分離構造)は、ブロック共重合体間の分子間力により決定される相溶性やFlory-Huggins相互作用 (χパラメータ)、重合度および組成比によっ

て決定され、球状 (スフィア)、柱状 (シリンダー)、共連続相 (ジャイロイド)、あるいは層状 (ラメラ)などの高次構造が形成される[7-13]。(**Figure 1-1-1**)

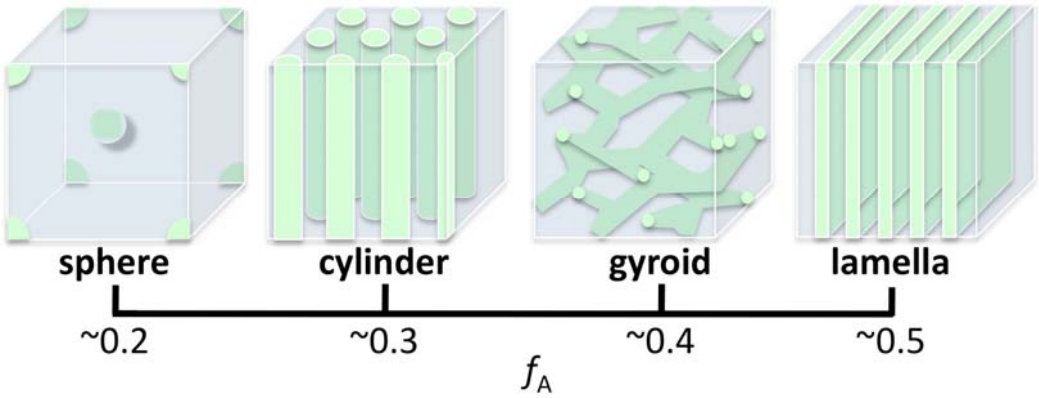


Figure 1-1-1. Microphase separated structure of diblock copolymer.

このように、ジブロック共重合体が形成する構造やそのサイズは予測ができる。また、近年の精密重合法の発展に伴い、ジブロック共重合体の分子量や分子量分布の制御が比較的容易になってきた。そのため、自発的に高次構造を形成する材料として期待が集まっており、実に多岐にわたるセグメントの組み合わせからなるジブロック共重合体が合成され、組織化構造に基づく機能化研究が盛んに行われている[8, 10, 14, 15]。

さらに、これら自己組織化に基づくミクロ相分離構造は、2 元または 3 元系トリブロック共重合体からも観測されている。特に 3 元系トリブロック重合体は A、B 成分に新たに C 成分が加わることで、AB、BC、AC に対応するχパラメーター、重合度および体積分率を考慮する必要が生じてくる。そのため、得られるミクロ相分離構造はジブロック共重合体と比べて多種多様になる。実際、ジブロック共重合体から 4 種類のミクロ相分離構造が観測されるのに対して、トリブロック共重合体からは現在までに 30 種類以上もの構造体が観測されている(**Figure 1-1-2**)[16-20]。

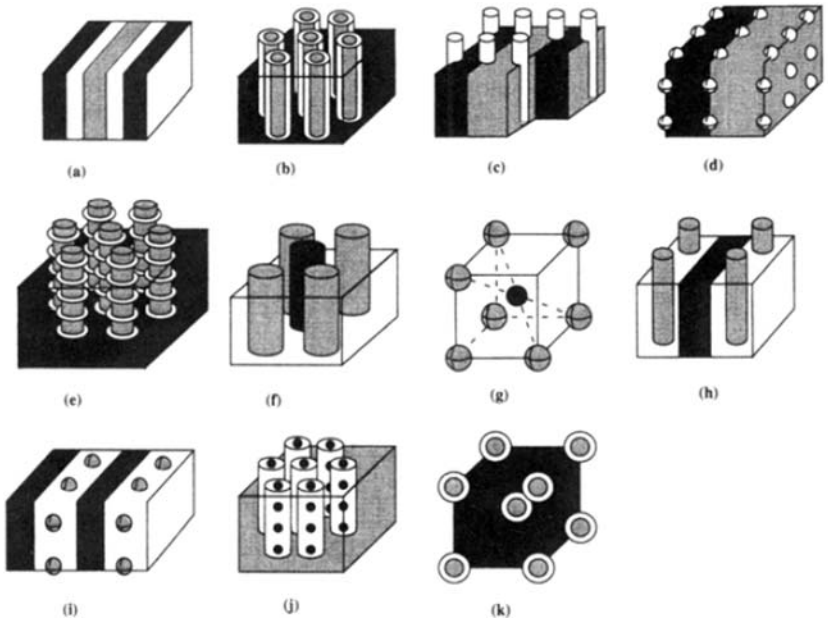


Figure 1-1-2. Microphase separated structure of ABC triblock terpolymer.

トリブロック共重合体の性質は、トリブロック共重合体を形成するセグメントにより決定されるが、興味深いことに形成するセグメントの順序によっても性能が変化する。2 元系トリブロック共重合体を例にみると、セグメントの順序としては ABA と BAB がある。Holden らは、分子量とセグメント比が同程度の組成となるポリスチレン (S)とポリブタジエン (B)からなる SBS と BSB を用いてそれぞれの力学的特性を比較している。その結果、ハードセグメントを外側に有する両末端 SBS は BSB と比較して引っ張り強度等の機械的特性に優れ、さらに熱可塑性エラストマーとしての性質を発現することが見出された[21]。また、Nakahama らは親水性の 2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、親油性の *tert*-ブチルメタクリレートおよび撥水・撥油性の 2-パーフルオロブチルエチルメタクリレートからなる 3 成分系の ABC、ACB、BAC トリブロック共重合体を合成し、これらが形成するミクロ相分離構造や溶液中でのミセル構造、表面構造の性質がセグメントのシークエンスにより異なることを見出している[22,23]。

このように、トリブロック共重合体は構成する成分のみならず、順序によっても性質が変化することは非常に興味深い。

また、自己組織化に基づく構造体を形成する高分子は、直鎖状のブロック共重合体のみならず、2 成分以上のセグメントで構成される環状や分岐高分子から

も観察される。Tezuka らは両親媒性の ABA トリブロック共重合体(A: ポリブチルメタクリレート、B: ポリエチレンオキシド)を環状化し、直鎖と環それぞれの自己組織化ミセル体の特性を比較した。その結果、環構造より得られるミセル体は直鎖のものと比べて曇点が飛躍的に上昇し (直鎖: 24 °C、環:74 °C)、構造によって熱安定性が変化すること見出している [24,25]。興味深いことに、同様の環状構造が得られる AB ジブロック共重合体からはこのような性能が見られていない [26-29]。構造の違いは、B ブロックの鎖末端が直に A 鎖と結合しているか否か、であり、このように特性差が生じることは非常に興味深い事象である。

Matsushita らは、異なる 3 成分が中心の一点で結合した分岐構造を有する星型ポリマーのミクロ相分離構造を系統的に調査した。その結果、直鎖型 ABC トリブロック共重合体からは見られない、星型ポリマーの構造に基づく種々の相分離構造を形成することを見出している (**Figure 1-1-3**)[30,31]。

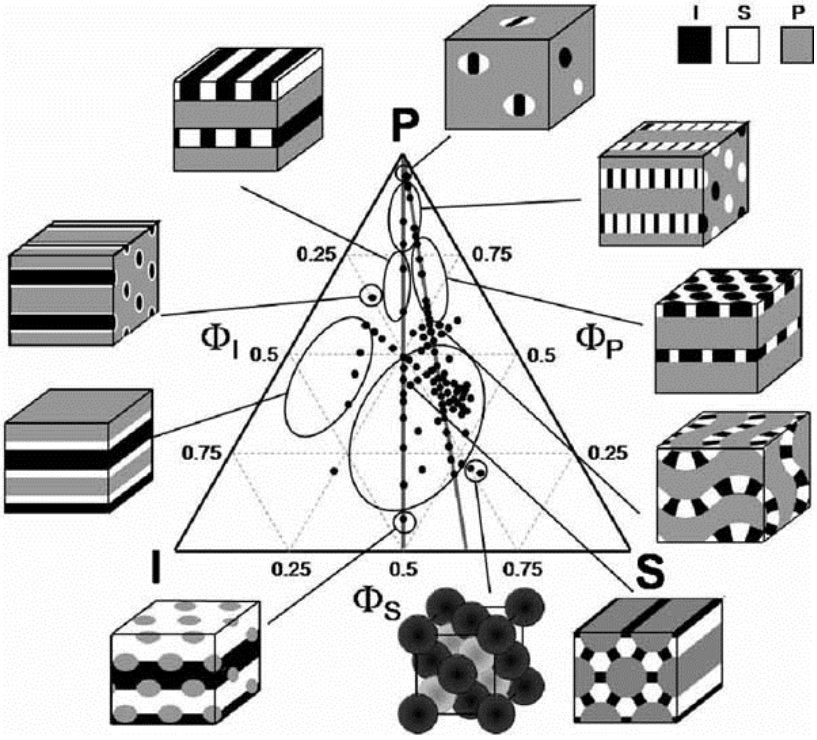


Figure 1-1-3. Microphase separated structure of ABC star-branched polymer.

このように、直鎖のみならず環や分岐構造を有する共重合体からも自己組織化に基づく様々なミクロ相分離構造やミセル構造が観測されている。そのため、導入するブロック成分の性質や構造に基づく性質を考慮した上で、高次にわた

る組織化を実現することにより、これまでに類を見ない様々な特性の発現が期待できるようになると考えられる。

1-2 ブロック共重合体薄膜材料

ブロック共重合体が自己組織的に形成するナノサイズの規則構造は、厚さ数十 nm 程度の薄膜にした場合にも得ることができる[32-38]。ブロック共重合体薄膜は、数 wt%のブロック共重合体溶液を基板上にスピンキャストすることより作製でき、ナノメートルオーダーの規則構造を基板上に簡便かつ効率的、大面積にわたり作製できる。そのため、工業的利用が大いに期待されている。薄膜内に形成されるミクロ相分離構造は比表面積の増加に伴い、基板表面や空気界面から強く影響を受け、熱力学的に安定な相構造に表面エネルギーなどの力が加わるため、バルクとは異なる様相を呈する。例えば、バルク内部でラメラ構造を形成するブロック共重合体溶液を基板上に塗布した場合、形成されるラメラ構造は基板に対して垂直方向または平行方向に配向することが考えられる。しかしその際、表面エネルギーの小さいブロック成分が空気界面に偏析し、基板に対して平行な配向構造が優先する。また、基板上に垂直配向のラメラが形成されたとしても、各ミクロドメイン間の配列制御は限られる。従って、理想的な直線配列にはならず、指紋様のランダム配列となる。このように、任意の特性を発現させるためには、ミクロ相分離構造の配向さらには配列制御が重要となる。これまでに様々な検討が行われてきた[39-52]。下記に代表的な方法を示す。

・ 熱アニーリング法

最も良く知られている方法であり、秩序–無秩序相転移温度以下の温度、かつ、各ブロックセグメントのガラス転移点以上の熱を与え、ポリマー鎖の拡散を促すことでミクロ相分離を生じさせる。その際に、アニーリング温度が高くなれば、ポリマー鎖の運動性は上昇することになる。その結果、長距離秩序性や構造欠損を取り除く時間は短くなる[42]。

・溶媒アニーリング法

ブロック共重合体製膜の溶媒蒸発過程において、溶媒蒸発速度や溶媒の極性を適切に選択することで、ミクロ相分離構造の配向制御が可能になる (**Figure 1-1-4**)。このように、溶媒蒸気に曝すだけという至ってシンプルな方法であるため、広く適用されている。例えば、Russell らはポリスチレン-*b*-ポリエチレンオキシドブロック共重合体薄膜をベンゼン雰囲気中に長時間曝した (溶媒アニーリング)後、膜内の溶媒をゆっくりと蒸発させると、配列欠陥の少ない垂直に配

向したシリンダー構造が得られることを報告している[43]。この方法は基板に影響されないが、各ブロックセグメントの性質、溶媒の種類および溶媒蒸気圧に強く依存する。両セグメントに効果的な溶媒を用いた場合、両セグメントともに膨潤を起こし、ポリマー鎖の運動性と体積分率が上昇することになる。また、片側の溶媒のみを膨潤させる選択溶媒を用いた場合、ブロック共重合体内で一方の膨潤率が変化し、薄膜の構造が変化することになる。溶媒アニーリング中、膨潤状態となっているポリマーの表面エネルギーは、ポリマーそのものの表面エネルギーとは異なる。そのため、空気-ポリマー界面、ポリマー-ポリマー界面、ポリマー-基板界面の様相が異なってくる。

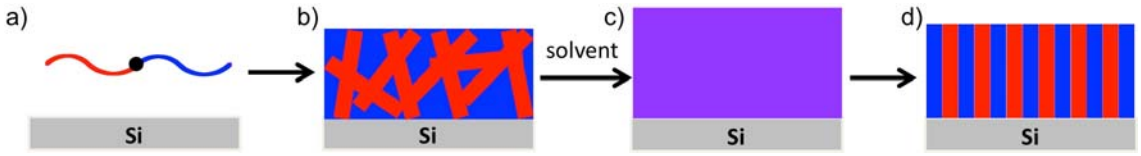


Figure 1-1-4. A schematic showing the four major considerations for solvent vapor annealing of block polymer thin films: block polymer selection (a), substrate preparation (b), film formation [a disorganized but ordered structure depicted] (c), solvent exposure [a homogeneous, swollen film shown], and deswelling by solvent evaporation [to a perpendicular cylindrical structure as an example] (d)

・ナノパターン化基板

Nealey らは周期的な親・疎水パターンを事前に作製した Si 基板上に PS-*b*-PMMA を塗布すると、親水部には PMMA ドメイン、疎水部には PS ドメインがエピタキシャル的に形成されることを見出した (ケミカルエピタキシー法)。また、パターン周期 (L_s)とミクロ相分離構造の周期 (L_0)を一致させた場合、無欠陥の垂直配向ラメラ構造を広範囲にわたり実現できることを示した (**Figure 1-1-5, 1-1-6**)[49]。また、Bita らはミクロ相分離構造周期よりも 5 倍程度大きい柱状のパターン周期をもつ基板上で、六方配列球状ドメインの完全配列体が得られることを報告した (**Figure 1-1-7**)[52] (グラフォエピタキシー法)。これらの方法は、ランダム配向のミクロ相分離構造がパターン化された基板上で所望の位置に配向・配列するよう、あたかも“誘導”されるようにして自己組織化を起こすことから、誘導自己組織化 (directed self-assembly)と呼ばれる。また、これらのパターン構造はその方式によって 2 種に大別される。前者は、基板の表面改質による化学的ガイドパターン、後者はレジストパターン等による立体ガイドパタ

ーンとなる。どちらも基板表面の微細化加工技術と融合させた方法であり、自己組織化法の利便性の利点は損なわれるが、最大の弱点ともいえる長距離にわたる高い秩序構造の構築ができた例となった。

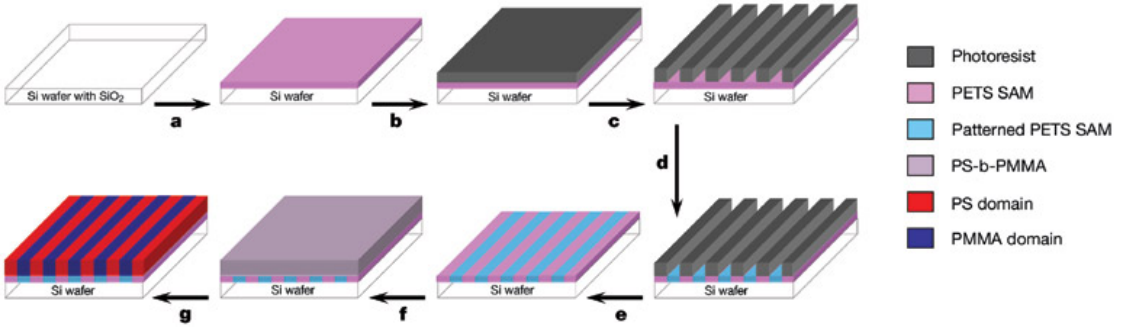


Figure 1-1-5. Schematic representation of the strategy used to create chemically nanopatterned surfaces and investigate the epitaxial assembly of block-copolymer domains. A, A SAM of PETS was deposited on a silicon wafer, b, Photoresist was spin-coated on the SAM-covered substrate, and c, patterned by EUV-IL with alternating lines and spaces of period Ls. D, The topographic pattern in the photoresist was converted to a chemical pattern on the surface of the SAM by irradiating the sample with soft X-rays in the presence of oxygen. E, The photoresist was then removed with repeated solvent washes. F, Asymmetric, lamella-forming PS-b-PMMA copolymer of Lo was spin-coated onto the patterned SAM surface and g, annealed, resulting in surface-directed block-copolymer morphologies. Chemically modified regions of the surface presented polar groups containing oxygen and were preferentially setted by the PMMA block, and unmodified regions exhibited neutral wetting behavior by the block copolymer.

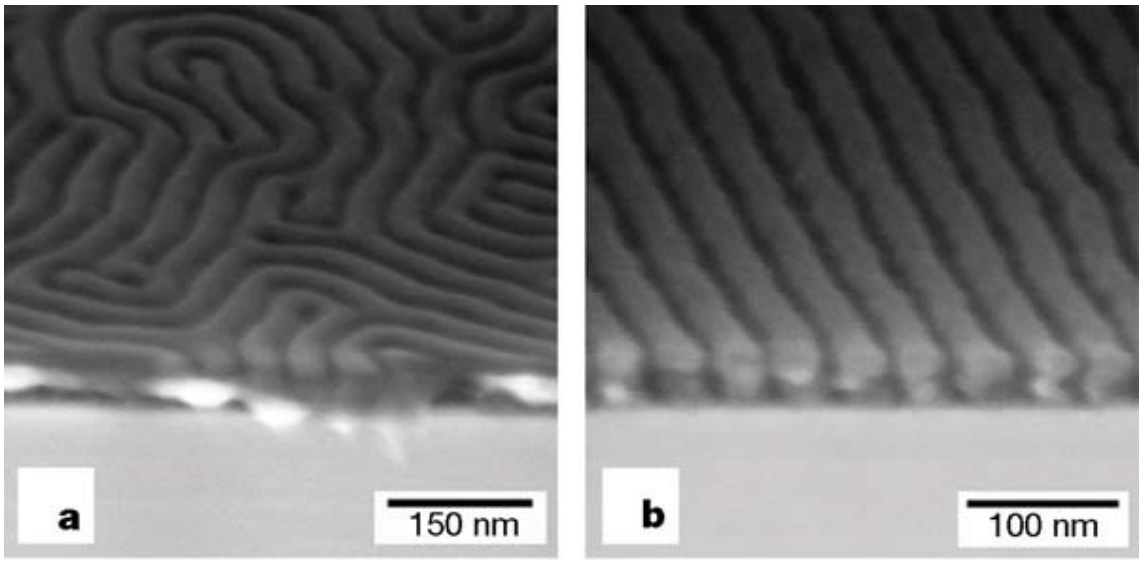


Figure 1-1-6. Cross-sectional SEM images of PS-*b*-PMMA films (L0 = 48 nm, thickness 60 nm) on unpatterned and chemically nanopatterned surfaces. The samples were cleaved under cryogenic conditions and imaging was performed on a stage tilted at 60°. a, Lamellae were oriented perpendicularly with no log-range order on unpatterned regions of the surface. b, Lamellae were oriented perpendicularly with epitaxial ordering on surfaces for which $L_s = L_0$.

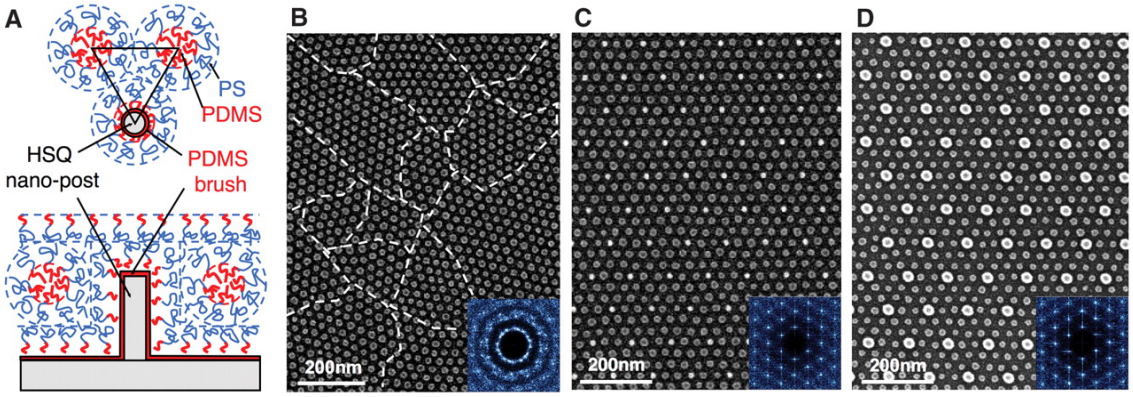


Figure 1-1-7. (A) Top-down and side-view schematics showing the arrangement of PS-*b*-PDMS block copolymer molecules in the region surrounding a single post made from cross-linked hydrogen silsesquioxane (HSQ) resist. The post and substrate surfaces have been chemically functionalized by a nomolayer of short-chain PDMS brush. (B) SEM images of a poorly ordered monolayer of block copolymer spherical domains formed on a flat surface, that is, without templating. The boundaries between different grain orientations are indicated with dashed lines. The inset is a 2D Fourier transform of the domain positions that shows the absence of long-range order. (C and D) SEM images of ordered block copolymer spheres formed within a sparse 2D lattice of HSQ posts). The substrate and post surfaces were functionalized with a PDMS brush

layer in (C), which corresponds to the schematic in (A), and with a PS brush layer in (D). The insets show the 2D Fourier transforms in which the low-frequency components originate from the post lattice.

以上のように、薄膜におけるブロック共重合体のミクロ相分離構造は、再現良く形成し配向や配列の制御が可能になってきた。そのため、ブロック共重合体薄膜をナノスケールの規則構造を有する基盤材料として考え、応用展開を見据えたブロック共重合体の設計が数多く行われている。例えば、親・疎水性の違いやエッチング耐性の違いなどを有するポリマーを選択したブロック共重合体が挙げられる。このような設計を行うことで、ミクロ相分離薄膜はドメイン選択的に異種物質を導入できるナノ構造テンプレート膜や、選択的にドメインが除去された微細孔膜としての利用が考えられるためである。さらに、このようにして得られる微細孔膜は、さらなる応用展開が期待でき、高密度磁気記録媒体[53,54]、ウイルスやナノ粒子を分離する微細孔フィルター[55,56]、低誘電率薄膜[57,58]、フォトニック結晶[59,60]など、工業的利用を目指した研究が盛んに行われている[61,62]。このような用途の一つとして、ブロック共重合体の微細孔膜をナノパターニング用マスクとして利用するブロック共重合体リソグラフィーがある。

この概念は1990年半ばE.L. Thomasらにより提唱され[63]、1997年にParkらによって初めて実証された[64]。Parkらは PS-*b*-PI のミクロ相分離薄膜をマスクとして用いて、Si_3N_4基板上にミクロ相分離構造を転写したホールまたはドット構造の構築を行った。ホール型は、まずオゾンにより選択的にPI成分を分解させることでパターン構造を形成し、続く反応性イオンエッチングによって作製できる (**Figure 1-1-8** B)。また、ドット型構造は、まずOsO_4によりPIセグメントを染色し、CF_4/O_2を用いた反応性イオンエッチングに対する耐性を向上させる。その後、CF_4/O_2反応性イオンエッチングを行うことでPSセグメントの選択的除去を行うことでパターン構造を形成し、ドット型パターンの転写が可能となる (**Figure 1-1-8** C)。パターン転写後には、40 nm周期の直径および高低差が20 nm程度となるSi_3N_4が得られている。この技術の最大の利点は、ブロック共重合体のミクロ相分離サイズを調製することによって、パターン周期を変化できることである。その結果として得られるサイズは、昨今の半導体業界を支えてきた光リソグラフィー技術では容易に到達できない領域に近づいており、次世代を担うリソグラフィー候補技術として盛んに研究が行なわれている。

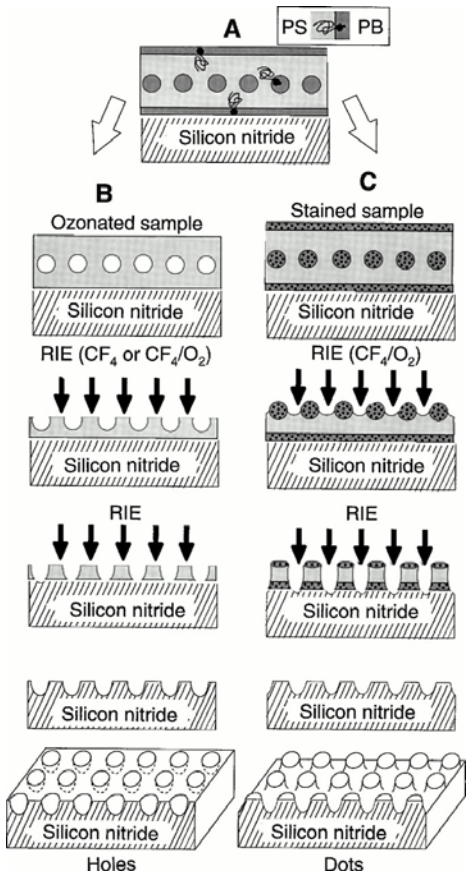


Figure 1-1-8. (A) Schematic cross-sectional view of a nanolithography template consisting of a uniform nomolayer of PB spherical microdomains on silicon nitride. PB wets the air and substrate interfaces. (B) Schematic of the processing flow when an ozonated copolymer film is used, which is used to form holes in silicon nitride. (C) Schematic of the processing flow when an osmium-stained copolymer film is used, which is used to form dots in silicon nitride.

このようにブロック共重合体の自己組織化に基づく構造形成により様々な展開が考えられるようになってきた。そのため、自己組織化に基づく規則的な任意の構造を形成させるポリマーの創製自体が機能化に繋がると言っても過言ではなくなってきた。

1-3 かご型シルセスキオキサン (POSS)含有ポリマーとその特性

POSS とは polyhedral oligomeric silsesquioxane の略称であり、シルセスキオキサン分子の一つである。シルセスキオキサンは、3 官能性シランを加水分解することで得られる $(RSiO_{1.5})_n$ の構造を持つネットワーク型ポリマー、または多面体クラスターの総称である[65,66]。各シリコンは平均 1.5 個の酸素原子と 1 つの炭化水素基と結合している。POSS は、最大 8 つまでの有機官能基と Si-O 結合で出来たカゴ状骨格を持つ結晶性の無機化合物である。その大きさは、有機官能基に依存するが 1-3 nm 程度となる。また POSS は、シリカ (SiO_2)とシリコーン (R_2SiO)の中間つまりシルセスキオキサン $(RSiO_{1.5})$の量論的化合物であり、有機物に親和性を持つ無機物という非常にユニークな材料である。

POSSの多くは、$RSiCl_3$ または$RSi(OMe)_3$といった3官能性有機ケイ素モノマーの加水分解によって合成され (**Figure 1-1-9**)、これまでに多くの化合物が報告されている。

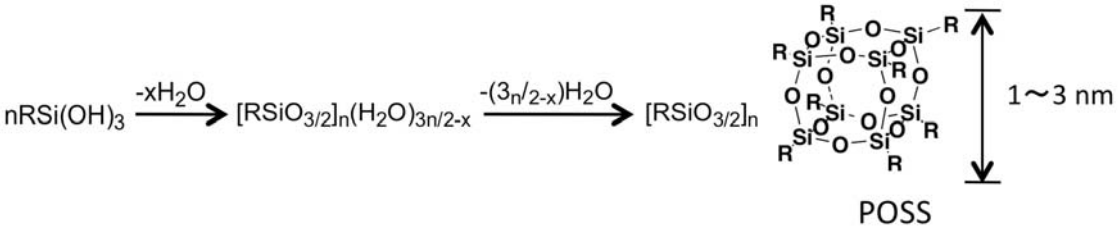


Figure 1-1-9. Synthetic procedure of cage-silsesquioxane (completely condensed type).

このように、官能基を変化させることが可能であり、さまざまな性質の材料展開が報告されている[69-71]。

さらに、合成中間体となる**Figure 1-1-10**に記載したPOSSシラノールは、安定な化合物として取り扱うことが可能であり、$R'MX_3$型 (R'= アルキル、アルケニル、アリル基、水素　M = Si、Ge、Sn　X = ハロゲン、アルコキシド)の化合物と反応し、多くのPOSS誘導体に変換が可能である (**Figure 1-1-10**)[72]。 その中に、POSSシラノールと重合性官能基であるメタクリレート基を有するアルコキシシランと縮合したPOSSがある (**Figure 1-1-11**)。そのため、無機-有機ハイブリッドホモポリマーや共重合体の合成が可能になってきた。このようにして得られるポリマーは、シリカ補強プラスチックの替わりにナノコンポジット共重合体を生成する[73]。また無機化合物としてPOSSが元来有する性質とコンポジット

による特性向上によって、熱や機械的特性などの諸特性に影響を与えることが見出されてきた[69-71]。

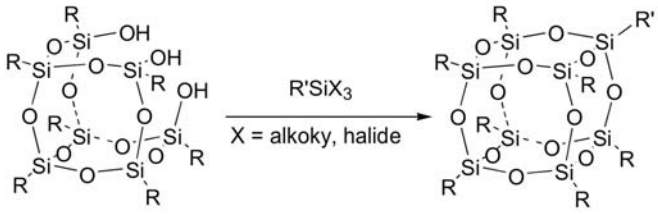


Figure 1-1-10. Synthetic procedure of cage-silsesquioxane (R' = 1, R=7 type).

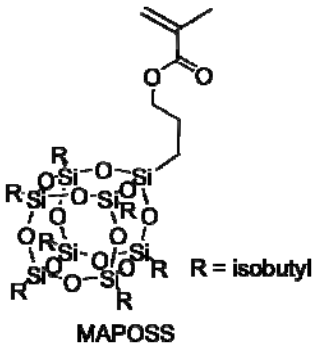


Figure 1-1-11. Chemical structure of POSS-containing methacrylate monomer (MAPOSS).

Pyunらは、かさ高いPOSSを含有するMAPOSSがラジカル重合可能であることを見出しており、MAPOSS (A)と*n*-ブチルアクリレート (B)からなるABAトリブロック共重合体を原子移動ラジカル重合法により合成し、得られたポリマーの熱的性質および力学的性質を報告している (**Figure 1-1-12**)[74]。
PMAPOSS-*b*-P*n*BA-*b*-PMAPOSSは-50 °Cおよび60 °Cにガラス転移点を有しており、それぞれP*n*BAおよびPMAPOSSに対応しており、さらに明確なミクロ相分離構造を形成することを報告している。また、ガラス転移点以上でアニーリングを行ったサンプルはPMAPOSS鎖中のPOSS成分に基づく結晶化が観測され、これに基づいた物理的性質の強化が観測されている。

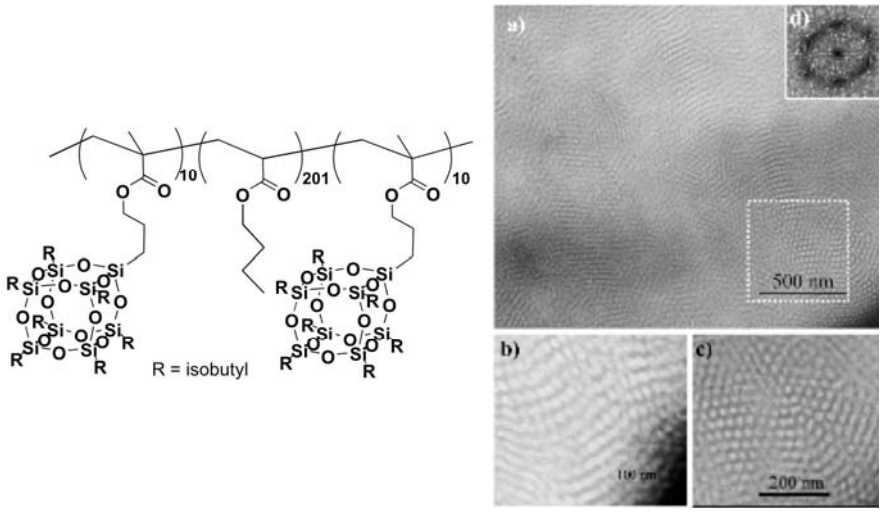


Figure 1-1-12. TEM image of POSS containing triblock copolymer, (a) Low magnification, (b)-(c) Higher magnification micropgaphs, and (d) Fourier transform of selected area from micrograph (a).

このように、側鎖に導入された結晶性のPOSSは、POSS-POSS間の凝集により分子レベルでポリマー鎖の運動を制御していると考えられる。このような現象は、ポリマー鎖末端にPOSS分子を導入した場合にも観測されており[75]、POSS分子の凝集力の高さが伺える。

Wu らは、光リソグラフィー用のメタクリレート系感光性レジスト材料にMAPOSS を導入した材料展開を報告している[76]。Si 基板上へのパターニングの際に用いる反応性イオンエッチング耐性の向上を目的とした報告であり、Si 含有 POSS の導入率を上昇させるにつれ、高いエッチング耐性を示すことを明らかにした。

Hayakawa らは、MAPOSS がアニオン重合可能なモノマーであり、さらにPMAPOSS と PS または PMMA のブロック共重合体 (PS-*b*-PMAPOSS or PMMA-*b*-PMAPOSS)を合成することによってリビング的に反応が進行していることを見出した。そのため、リビングアニオン重合を用いることで分子量および分子量分布が制御された様々な組成比のポリマー合成が可能になった。そこで、彼らは MAPOSS 含有ブロック共重合体のミクロ相分離構造を調べ、PMAPOSS をマトリックスとするスフィア、シリンダー構造に加えラメラ構造を形成することを明らかにした。しかし、興味深いことに PMAPOSS をマイナードメインとするシリンダー構造は観測されなかったとも報告している。また、

得られるミクロ相分離構造はバルクのみならず薄膜内部においても明確に形成することを明らかにした[77]。

このように、POSS を含有するジブロック共重合体の相分離挙動は一般的なブロック共重合体とは異なっており、POSS の分子サイズが大きいためにこのような相分離挙動が観測されたと考えられる。

また、Hayakawa らは上述したように酸素プラズマエッチング耐性に優れるという POSS の特性を用いて、ブロック共重合体リソグラフィー材料へと展開を行った (**Figure 1-1-13**)[77,78]。特に PMMA-*b*-PMAPOSS 平面・立体ガイドパターン基板上で 10 nm 以下の微細パターン構造を形成でき、基板上にパターニングが可能であることを報告している[79,80]。

POSS の強い凝集力により PMMA との強い偏析が生じて従来にない小さなミクロ相分離構造が形成したと考えられる。

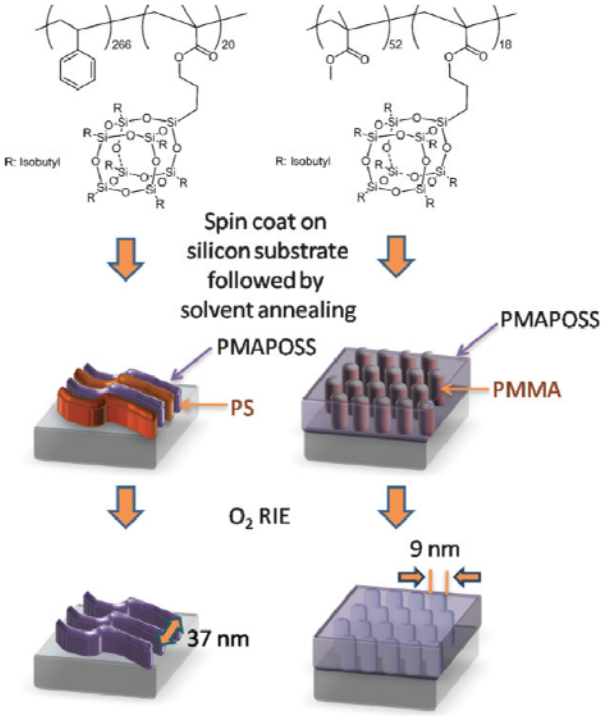


Figure 1-1-13. Schematic illustration for the fabrication of silicon oxide line arrays and nanopore arrays. Lamella forming PS-*b*-PMAPOSS and cylinder forming PMMA-*b*-PMAPOSS were spin coated onto silicon substrate and exposed to solvent vapors to induce vertical orientation of the lamellar and cylindrical domains. After oxygen-plasma treatment, silicon oxide linens and pore arrays were formed.

以上のように、POSS はその特徴的な構造に基づき、無機化合物に特有の性質を示すことに加えて、有機物との親和性が高いことから、様々な分野で応用展開がなされている分子の一つである。POSS 含有ブロック共重合体は、ブロック共重合体薄膜の応用分野の中でも、最も工業的な期待が大きいブロック共重合体リソグラフィー材料として魅力的な性質を有している点は大変興味深い。また、これらブロック共重合体は、シリカで形成された微細孔膜としての有用性も示唆されており、更なる発展が考えられる。

1-4　本研究の意義・位置づけ

これまでに、自己組織化材料としてブロック共重合体を取り上げ、その応用展開に関して述べてきた。ブロック共重合体は、様々なセグメントとの組み合わせが可能であり、中でも有機・無機複合体分子である POSS を有するセグメントに注目した特性を述べた。POSS を含有するブロック共重合体は、光学、電気やイオン伝導、バイオなどへの応用が期待されているポリマーである[69-71]。また、ブロック共重合体薄膜において最も工業化が期待されているブロック共重合体リソグラフィー用の材料として、非常に有力だと考えられている。

しかし、POSS はナノメートルスケールの大きさのかご状分子であり、ポリマー鎖内においても高い凝集力を示す。このような特性は力学的特性の観点からは、魅力的な特性となるが、構造を制御する際には制限が生じる。ブロック共重合体リソグラフィー材料として求められる特性は、基板表面の下処理なく再現性と信頼性のある熱アニーリングにより配向・配列が迅速に形成され、高コントラストかつ微細パターンが実現可能になることである。1-3 節で述べた PMAPOSS 含有ブロック共重合体 (PS-*b*-および PMMA-*b*-PMAPOSS)は、基板の下処理なく、溶媒アニーリングにより配向・配列性に優れる微細構造を形成できる。しかしながら、PMMA-*b*-PMAPOSS は熱アニーリングに対して配向・配列の制御効果が見られず、また、溶媒アニーリングにより規則構造を形成するが、3 から 8 時間という長い時間が必要になる。材料的な観点から、工業的な応用を考えると数分程度での構造制御が望ましい。このような課題は、一般的な多くのポリマーにおいても見受けられる。POSS に関しては先述の通り、強い凝集性を持つために運動性が低下していることが理由の一つだと考えられる。そのため、この諸問題を解決するためにも自己組織化材料において革新的な一次構造設計の指針を打ち出す必要がある。

一方、前述したように、PMAPOSS を含有するジブロック共重合体の系では、PMAPOSS セグメントの分率を様々に変化させても PMAPOSS をマイナードメインとするシリンダー構造の形成が確認されていない。AB ジブロック共重合体は A セグメントの体積分率を変化させることで、A スフィア、A シリンダー、ラメラ構造を経て B シリンダーや B スフィア構造を形成するのが一般的である。POSS は一般的なポリマーセグメントと同程度の大きさとなる分子であり、かさ高い成分の導入によってミクロ相分離挙動に変化が見られたと考えられる。従って、POSS の特性を十分に発現させるためにも、さらなる自己組織化構造の制

御が必要になると考えられる。

本論文では以上の背景を基に、PMAPOSS のかさ高さ、強い凝集性や高い酸素プラズマエッチング耐性といった特性を十分に理解し、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体薄膜材料の改善に向けた分子設計指針および新規利用法の立案を行うことを目的とした。また、前述したように、トリブロック共重合体や星型ポリマーでは非常に多岐にわたる相分離構造が確認されており、魅力的な高分子の一つである。そのため、PMAPOSS を一つの機能性セグメントとしてこれら特殊構造高分子へ導入すれば更なる機能化が期待できることから、PMAPOSS セグメントの導入方法の立案を行った。加えて、これら特殊な構造高分子の一次構造を活かした分子設計を行い、特殊構造に基づくの自己組織化構造を引き出すことを考えた。これにより、ブロック共重合体ならびにブロック共重合体薄膜材料分野における材料設計指針に繋がると考えた。

1-5　本研究の概要

本論文の概要は、以下の通りである。

第二章「Poly(ethylene oxide)-*block*-POSS 含有 Poly(methacrylate)ブロック共重合体薄膜における迅速かつ可逆的な構造制御」では、POSS 含有ブロック共重合体薄膜における相分離構造の迅速な形成と構造制御を目的とした、分子設計指針を打ち立て、poly(ethylene oxide)と POSS 含有 poly(methacrylate)からなるジブロック共重合体を合成し、これらの薄膜内部に形成する相分離挙動を解析した。

第三章「POSS およびフェロセニル基を側鎖に有するブロック共重合体の合成と薄膜テンプレート材料への展開」では、POSS 含有ジブロック共重合体材料開発の一環として、シリカナノテンプレート材料の開発を目的とし、側鎖にフェロセンを有するポリマーとのジブロック共重合体の合成を行い、ブロック共重合体薄膜の構造制御を行った。得られたブロック共重合体薄膜を用いて Si 基板上に酸化鉄の配列化を行い、これを用いてカーボンナノチューブの合成を行った。

第四章「POSS 含有トリブロック共重合体の合成と機能化薄膜材料への展開」では、POSS の特性と ABC トリブロック共重合体の構造に基づく特性を活かした機能性薄膜材料への展開を目的とし、POSS 含有ポリマーと汎用性ポリマーとの組み合わせからなるトリブロック共重合体を合成し、従来のジブロック共重合体からは得られない構造形成を目指した。

第五章「POSS 含有 Polymethacrylate セグメントを含有する星型ブロック共重合体の精密重合法の開発と POSS ナノシリンダー構造の構築」では、特殊な構造高分子の機能材料への展開を視野に入れ、PMAPOSS を腕セグメントとする非対称星型ポリマーの精密合成法を確立することを目的とし、非対称星型ポリマーの新たな合成方法を提案した。また、星型ポリマーの機能化材料の開発という観点から、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体からは得られない PMAPOSS をマイナードメインとするシリンダー構造を形成させるため、星型高分子の特徴的な分子構造に着目し、PMAPOSS セグメントを有する A_2B および A_3B 星型ポリマーを合成し、これらが形成する自己組織化構造を明らかにした。

第六章「総括」では、本論文の結果を総括した。

1-6　参考文献

[1] Hyde, S.; Anderson, S.; Larsson, K.; Blum, Z.; Landh, T.; Lidin, S.; Ninham, B. W. The language of shape. New York: Elsevier; 1997.

[2] Ball, P. Made to Measure. Biomaterials; 1997. New York, Chapter 4, Only natural.

[3] Zubarev, E. R.; Paralle, M. U.; Li, L. M.; Stupp, S. I. *Science*, **1999**; 283.

[4] Rapaport, H.; Moller, G.; Knobler, C. M.; Jensen, T. R.; Kjaer, K.; Leiserowitz, L.; Tirrell, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9342.

[5] Wijnhoven, JEGJ, Vos, W. L. *Science,* **1998**, 281, 802.

[6] Boal, A. K.; Lihan, F.; DeRouhey, J. E.; Thum-Albrecht, T.; Russell, T. P.; Rotello, V. M. *Nature*, **2000**, 404, 746.

[7] Muthukumar, M.; Ober, C. K.; Thomas, E. L. *Science*, **1997**, 121, 7409.

[8] Lodge, T. P. *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 265.

[9] Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules*, **1996**, 29, 7641.

[10] Gast, A. P.; Hall, C. K.; Russel, W. B.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, 96, 251.

[11] Bates, F. S.; Tredrickson, G. H. *Phys. Today*, **1999**, 52, 32.

[12] Zheng, W.; Wang, Z.-G. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7215.

[13] Abetz, V. Supramolecular polymers. New York: Marcel Dekker, 2000. Chapter 6.

[14] Fasolka, M.; Mayes, A. M. *Ann. Rev. Mater, Res.*, **2001**, 31, 323.

[15] Liu, C.-L.; Lin, C.-H.; Kuo, C.-C.; Lin, S.-T.; Chen, W.-C. *Prog. in Polym. Sci.*, **2011**, 36, 603.

[16] Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171.

[17] Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules*, **1995**, 28, 3080.

[18] Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I. *Macromolecules*, **1995**, 28, 4558.

[19] Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1051.

[20] Breiner, U.; Krappe, U.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, 567.

[21] Holden, G.; Bishop, E. T.; Legge, N. R. *J. Polym. Sci.*, **1969**, 26, 37.

[22] Tanaka, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Ribbe, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polymer Journal*, **1999**, 31, 989.

[23] Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Sakano, Y.; Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polymer Journal*, **1999**, 31, 983.

[24] Honda, S.; Yamamoto, T.; Tezuka, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132. 10251.

[25] Adachi, K.; Honda, S.; Hayashi, S.; Tezuka, Y. *Macromolecules*, **2008**, 41, 7898.

[26] Yu, G.-E.; Zhou, Z. K.; Attwood, D.; Price, C.; Booth, C.; Griffiths, P. C.; Stilbs, P. *J. Chem, Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, 5021.

[27] Yu, G.-E.; Garrett, C. A.; Mai, S. M.; Altinok, H.; Attwood, D.; Price, C.; Booth, C. *Langmuir*, **1998**, 14, 2278.

[28] Yu, G.-E.; Yang, Z.; Attwood, D.; Price, C.; Booth, C. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8479.

[29] Nuopponen, M.; Kalliomuäki, K.; Aseyev, V.; Tenhu, H. *Macromolecules*, **2008**, 41, 4881.

[30] Matsushita, Y. *Polymer Journal*, **2008,** 40, 177.

[31] Matsushita, Y.; Hayashida, K.; Takano, A.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 296.

[32] Russell, T. P.; Coulon, G.; Deline, V. R.; Miller, D. C. *Macromolecules*, **1989**, 22, 4600.

[33] Green, P. F.; Christensen, T. M.; Russell, T. P. *Macromolecules*, **1991**, 24, 252.

[34] Mayes, A. M.; Russell, T. P.; Bassereau, P.; Baker, S. M.; Smith, G. I. *Macromolecules*, **1994**, 27, 749.

[35] Cai, Z.-H.; Huang, K.; Montano, P. A.; Russell, T. P.; Bai, J. M.; Zajac, G. W. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 2367.

[36] Coulon, G.; Ausserre, D.; Russell, T. P. *J. Phys.* (*Paris*) **1990**, 51, 777.

[37] Coulon, G.; Collin, B.; Ausserre, D.; Chatenay, D.; Russell, T. P. *J. Phys.* (*Paris*) **1990**, 51, 2801.

[38] Anastasiadis, S. H.; Russsell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5677.

[39] Xu, T.; Zhu, Y.; Gido, S. P.; Russell, T. P., *Macromolecules*, **2004**, 37, 2625.

[40] Albalak, R. J.; Thomas, E. L.; Capel, M. S., *Polymer*, **1997**, 38, 3819.

[41] Pelletier, V.; Adamson, D. H.; Register, R. A.; Chaikin, P. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 163105.

[42] Han, E.; Stuen, K. O.; Leolukman, M.; Liu, C.-C.; Nealey, P. F.; Gopalan, P *Macromolecules*, **2009**, 42, 4896.

[43] Kim, S. H.; Minsner, M. J.; Xu, T.; Kimura, M.; Russell, T. P., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 226.

[44] Sidorenko, A.; Tokarev, I.; Kinko, S.; Stamm, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125,

12211.
[45] Morikawa, Y.; Nagano, S.; Watanabe, K.; Kamata, K.; Iyoda, T.; Seki, T., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 883.
[46] Huang, E.; Russell, T. P., Harrison, C.; Chaikin, P. M., Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mays, J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7641.
[47] Huang, E.; Rockford, L.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., *Nature*, **1998**, 395, 757.
[48] Jeong, U.; Ryu. D. Y.; Kho, D. H.; Kim, J. K.; Goldbach. J. T.; Kim. D. H.; Russell, T. P. *Adv. Mater*., **2004**, 96, 1857.
[49] Kim, S. O., Solak, H. H.; Stoykovich, M.P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F., *Nature*, **2003**, 424, 411.
[50] Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1152.
[51] Yamaguchi, Y.; Ymaguchi, H. *Polym. Mater.: Sci. Eng.*, **2006**, 51, 247.
[52] Bita, I.; Yang, J. K. W.; Jung, Y. S.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Berggren, K. K., *Science*, **2008**, 321, 939.
[53] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Rob, G. H.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1174.
[54] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science*, **2000**, 290, 2126.
[55] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, 279, 548.
[56] Templin, M.; Frank, A.; Du Chesne, A.; Leist, H.; Zhang, Y.; Ulrich, R.; Schadler, V.; Wiesner, U. *Science*, **1997**, 278, 1795.
[57] Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. *Macromolecules*, **1997**, 30, 8433.
[58] Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. *Macromolecules*, **1997**, 30, 417.
[59] Bockstaller, M. R.; Kolb, R.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1783.
[60] Osuji, C.; Chao, C. Y.; Bita, I.; Ober, C. K.; Thomas, E. L. *Adv. Fanct. Mater.* **2002**, 2, 753.
[61] Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 146.
[62] Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer*, **2003**, 44, 6725.
[63] Mansky, P.; Chaikin, P.; Thomas, E. L., *J. of Mater. Sci.*, **1995**, 1987.

[64] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H., *Science*, **1997**, 276, 1401.

[65] Beney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1409.

[66] Lichtenhan, J. D. Silsesquioxane-Based Polymers, in the Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Aplications; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1996; p. 7768.

[67] Haybrid Inorganic-Organic Polymers. In Polymer Preprints; Stoney, R. F., Ed.; American Chemical Society: Washington D. C. 2000; Vol. 41, pp 502.

[68] Provatas, A; Luft, M.; Mu, J. C.; White, A. H.; Matisons, J. G.; Skelton, B. W. *J. of Organomet. Chem.*, **1998**, 565, 159.

[69] Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2081.

[70] Wu, J.; Mather, P. T. J. *Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **2009**, 49, 25.

[71] Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1649.

[72] Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2081.

[73] Lichtenhan, J. D. *Macromolecules*, **1996**, 29, 7302.

[74] Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; Wu, J.; Kim, G.-M.; Chun, S. B.; Mather, P. T. Polymer, 2003, 44, 2739.

[75] Kim, B.-S.; Mather, P. T. *Macromolecules*, **2006**, 39, 9253.

[76] Wu, H.; Hu, Y.; Gonsalves, K. E.; Yacaman, M. J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2001**, 19, 851.

[77] Hirai, T.; Leolukman, M.; Liu, C. C.; Han, E.; Kim, Y. J.; Ishida, Y., Hayakawa, T.; Kakimoto, M.; Nealey, P. F.; Gopalan, P., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4334.

[78] Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835.

[79] Tada, Y.; Yoshida, H.; Ishida, Y.; Hirai, T.; Bosworth, J. K.; Dobisz, E., Ruiz, R.; Takenaka, M.; Hayakawa, T.; Hasegawa, H. *Macromolecules*, **2012**, 45, 292.

[80] Iwase, T.; Kurihara, M.; Hirayama, Y.; Negishi, N.; Hayakawa, T.; Tada, Y.; Yoshida, H. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2013**, 31, 041807.

第二章　Poly(ethylene oxide)-*block*-POSS 含有 Polymethacrylate ブロック共重合体薄膜における迅速かつ可逆的な構造形成

2.1　緒言

序論でも述べたようにブロック共重合体リソグラフィーは、ブロック共重合体が薄膜内部に形成する自己組織化ナノ構造を利用した大面積かつ高効率なナノパターニングを可能とする次世代リソグラフィー技術として注目を集めている。ブロック共重合体リソグラフィー材料の代表的な候補材料としては、ポリスチレン (PS)とポリメタクリル酸メチル (PMMA)で構成されたブロック共重合体 (PS-*b*-PMMA)が挙げられ、数多くの研究がなされている [1-6]。PS-*b*-PMMA は容易にミクロ相分離を起こし、およそ 20 nm 以上のサイズで薄膜内部に自己組織化構造を形成できる。得られた薄膜に対して酸素プラズマによるドライエッチングを行うことで PMMA 成分のみが分解し、残存する PS 成分によりナノパターンが形成される。しかしながら、PS-*b*-PMMA のような炭化水素系高分子の多くは、Flory-Huggins 相互作用パラメーター χ が小さいため両セグメントの分子量が小さい場合は相分離構造を形成せず、20 nm 以下のドメインサイズが得られない [7,8]。また、PS-PMMA 間の相対的な酸素プラズマエッチング耐性差が十分でないため、高解像度かつ高アスペクト比からなるパターン構造の形成が難しい。そのため、20 nm 以下の微細かつ高解像度、高アスペクト比のパターンを可能にする新たな材料探索が行われ、高い偏析効果を示す有機–無機ブロック共重合体に注目が集められるようになった。有機–無機ハイブリッドポリマーとしては Si や Fe 原子を含むポリジメチルシロキサン [9] やポリフェロセニルシラン [10-12]、polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) 含有メタクリレート (PMAPOSS)[13-15] 等が挙げられる。中でも、POSS 含有ブロック共重合体は、ブロック共重合体リソグラフィー材料に求められるミクロ相分離構造の配向・配列性制御が可能であり、10 nm スケール以下の規則的なパターン構造を構築でき、さらに酸素プラズマエッチング耐性が一般的な炭化水素系高分子と比較して高いことが示された。そのため、ブロック共重合体リソグラフィー材料として魅力的な候補材料の一つとして考えられている [16,17]。

しかしながら、工業的に求められる高生産性という観点からは、解決しなければならない課題が未だ存在する。例えば、POSS 含有ジブロック共重合体薄膜に形成されるミクロ相分離構造を制御する際、簡便かつ再現性に優れる配向制

御方法である熱アニーリングを用いた場合、十分な効果が見出せていない。また、溶媒アニーリングにより配向・配列性の整った構造体を構築させるには数時間が必要になる。従って、材料開発の観点から高生産性を実現するためには、これらの諸問題を解決し、簡便かつ迅速な構造制御が必要となる。

構造制御に長時間が必要になるということは、各種アニーリング条件においてミクロ相分離を引き起こすのに各セグメントが十分に拡散できるだけの運動性を与えられていないことが、主な要因であると考えられる。近年、Ishida らによって POSS とメタクリレート基の間にメチレン鎖を導入したモノマー設計が行われ、POSS-POSS 間の凝集を緩和させることで、POSS 含有ポリマーの熱運動性の向上を図った研究がなされた。その結果、180 °C で 20 時間、100 °C で 20 時間熱アニーリングを行うことで、配向制御が可能なポリマーを得ることに成功した [18]。しかし、依然として構造制御には、長時間が必要であった。このように、セグメントの運動性がアニーリング条件に大きな影響を与えることがわかる。

一方、ここで炭化水素系ポリマーに着目すると、PS-*b*-Poly(butadiene) (PB)-*b*-PS や PS-*b*-Poly(ethylene oxide) (PEO)は、比較的容易かつ迅速に相分離構造を形成できることが報告されている。例えば、Kim および Libera らは、PS-*b*-PB-*b*-PS 薄膜の作製時に溶媒雰囲気下で徐々に溶媒を揮発させるのみで、配向・配列性に優れたミクロ相分離構造が得られることを示した [19,20]。この方法は溶媒アニーリングなどの後工程は不要であり、溶媒の揮発速度を制御することでミクロ相分離構造の配向・配列制御ができることを報告している。また、Karim らはスピンコーター内を水およびベンゼンの混合蒸気雰囲気にして、PS-*b*-PEO のベンゼン溶液を 40 秒間スピンキャストするのみで、配向・配列性に優れた構造体を得ることに成功している [21,22]。これは、キャスト溶媒の揮発速度制御と PS および PEO に対してそれぞれの良溶媒となるベンゼンおよび水による溶媒アニーリングを同時に行っているため、迅速な配向・配列性の制御に成功したと考えられる。しかしながら、同様の方法によりミクロ相分離構造の構造制御に成功したという報告例は他になく、これらのように迅速な構造の形成に至った理由として考慮すべき点は他にあると考えられる。

ここで、これらの一次構造に目を向けると、どちらの例においても PS をブロックセグメントとし、もう一つのセグメントにはガラス転移点が室温以下となる PB または PEO を用いている。そのため、ポリマーの運動性は高くなると予

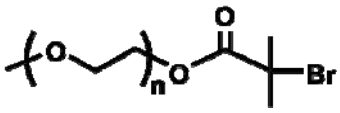
測できる。また、PEO セグメントに関しては水溶性であり、水分の存在下では迅速に膨潤することが知られていることから、PS とは明確に異なる性質を有している。これらを踏まえると、迅速な構造の形成には、ガラス転移点のような高分子鎖の運動性に直結する因子と溶媒に対する膨潤性や応答性、さらには性質の差異による両セグメントの高反発性を考慮した分子設計が重要になると考えられる。これらの研究から得られるもう一つの知見としては、ブロック共重合体を形成する 1 つのセグメントを変化させるのみで、ミクロ相分離構造の形成挙動が大きく変化することである。そのため、POSS 間での凝集力が高く、高分子鎖として運動性が乏しいと考えられる PMAPOSS 含有するジブロック共重合体の一次構造を上述の考えに基づき適切な選択を行えば、熱や溶媒アニーリングによる迅速な構造形成が可能になると考えられる。

そこで本章では、低ガラス転移点かつ PMAPOSS と明確に異なる性質を有する PEO に着目し、これらのセグメントから構成されるジブロック共重合体を合成およびそのミクロ相分離構造の形成挙動に関して検討した。PEO は上述した特性に加えて、結晶性の高分子であり、分子量にも依存するが 69 °C 以上で溶融する。そのため、融点以上では PEO 鎖の高い運動性が期待でき、熱アニーリング条件下において PEO とのジブロック共重合体は、ポリマー鎖の高い運動性が期待できると考えられる。

2.2 実験項

2.2.1 試薬及び溶媒

（１）ポリエチレンオキシドマクロ開始剤 (PEO-Br)
SOWA SCIENCE CO.より購入したものをそのまま用いた。(M_n = 6,300 g mol^{-1}, M_w/M_n = 1.20)



（２）3-(3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo-[9.5.1.^{3,9}1.^{5,15}1^{7,13}]octasil oxan-1-yl) propyl methacrylate (MAPOSS)
Hybrid Plastics より購入し、メタノールを用いて再結晶を行い精製したものを用いた。

（３）*N,N,N',N'',N''*,-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)
Aldrich より購入し、水素化カルシウム (CaH_2)を入れ、一晩撹拌した後、蒸留精製したものを用いた。

（４）塩化銅(I)
Aldrich より購入し、酢酸を加え 1 時間撹拌した後、エタノールおよびジエチルエーテルにより洗浄し、乾燥したものを用いた。

（５）トルエン
ゴードーより購入したものに CaH_2 を入れ、一晩撹拌した後、蒸留精製したものを用いた。

2.2.2　測定機器

1. 赤外吸収スペクトル　測定
日本分光 FT/IR-460plus フーリエ変換赤外分光光度計により測定した。

2. NMR スペクトル 測定
日本電子 JNM-AL300 (300MHz)NMR スペクトロメータにより測定した。

3. 熱重量分析測定 (TGA)
Seiko SSC/6000 (TG/DTA 6200)により測定した。
サンプルは 5 mg 程度とし、50 mL min^{-1} の窒素気流下で昇温および降温速度は 10 °C min^{-1} の条件で測定を行った。

4. 示差走査熱量測定 (DSC)
Seiko SSC/6000 (DSC 6200)により測定した。
測定条件は TGA と同様。

5. 排除体積クロマトグラフィー測定
Shodex GPC-101 (Shodex RI-71)により測定した。
検出器として Shodex RI-71 を使用し、Shodex KF-802 および Shodex KF-806M のカラムを用いた。

6. 広角 X 線回折 (WAXS)測定
Bruker NanoSTAR により測定した。

7. 小角 X 線回折 (SAXS)測定
Bruker NanoSTAR により測定した。

8. 原子間力電子顕微鏡 (AFM)測定
Seiko SPA-400 により測定した。

9. 走査型電子顕微鏡 (SEM)測定

Hitachi S-4800 により測定した。

10. 透過型電子顕微鏡 (TEM)測定

JEOL JEM-1010BS により測定した。

すべてのサンプルは、エポキシ樹脂で包埋しマイクロトームによって 70 nm 切片に切り出したものを使用した。

2.2.3 合成項

2.2.3.1　PEO-*b*-PMAPOSS の合成

攪拌子を備え付けた 20 mL シュレンクに MAPOSS 1.00 g (0.973 mmol)、$CuCl^{I}$ (2.3 mg, 0.024 mmol)、トルエン (モノマーに対し 60 wt%)、PMDETA (1.0 mL, 4.78 mmol)を秤量し、脱気操作を三度繰り返した後、窒素雰囲気とした。その後、PEO マクロイニシエーター (0.2889 g, 0.048 mmol (-Br))のトルエン溶液 0.5 mL をシリンジを用いて投入し、50 °C の下 24 時間反応させた。反応後、得られた溶液をアルミナカラムに通し Cu 残渣を取り除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒:クロロホルムより徐々に THF の量を増やし、最終的には THF を用いた)により精製を行った。その後、減圧留去を行い、アセトンに再沈殿させることによって、目的のポリマーを収率 49%で得た。

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$ δ): 3.82 (br, –O–CH_2), 3.6 (s, –(CH_2–CH_2–O–)–), 3.38 (s, PEO terminal CH_3–O–), 1.87-1.53 (m, isobutyl –C*H*, main chain –CH_2), 0,95-0.93 (br, isobutyl –C(CH_3)$_2$), 0.59 (br, –SiCH_2) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ): 176.9, 67.2, 45.2, 26.0, 25.8, 25.7, 25.5, 24.0, 23.8, 22.5, 21.4, 8.4 ppm. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$, δ); -59.2 ppm. IR (KBr): ν = 2954, 2871, 1732, 1446, 1366, 1332, 1232, 1106 cm^{-1}.

2.2.3.2 薄膜調製

得られたポリマーを 0.8-2.0 wt%となるようにクロロホルム溶液を調製し、シリコン基板上に 4000 rpm の条件で 60 秒間スピンコートすることで薄膜を作製した。用いたシリコン基板は使用前に piranha 溶液 (H_2O_2 (30%) / H_2SO_4 (70%) (v/v))を用いて 110 °C で 2 時間、洗浄を行った。その後、蒸留水を用いて洗浄し、窒素気流によって乾燥を行った。異なる濃度のポリマー溶液を用いることで、異なる膜厚のサンプルを調製した。膜厚はエリプソメーターまたは F20 (Filmetrics 社製)を用いて測定した。また、酸素プラズマエッチングは酸素流量 40 sccm、50 W、5 秒間の条件で行った。

2.3 結果と考察

PMAPOSS と大きく性質の異なる PEO との組合せからなるジブロック共重合体を設計し、薄膜内部におけるミクロ相分離構造の形成に関して調べることを目的とした。PEO は結晶性のポリマーであり、熱をかけることで溶融状態になり、水分の存在下では直ちに膨潤するという点から、熱や溶媒アニーリング条件において迅速なポリマー鎖の拡散運動が期待できる設計になると考えた。

2.3.1 PEO-*b*-PMAPOSS の合成と構造解析

目的とする PEO-*b*-PMAPOSS ジブロック共重合体は原子移動ラジカル重合法(ATRP)を用いて合成を行った。PEO マクロ開始剤 (M_n = 6,300 g mol^{-1})を用い、POSS 含有メタクリレートモノマー (MAPOSS)を塩化銅(I)および PMDETA 存在下トルエン溶媒中 50 °C で 24 時間反応を行った (**Figure 2-3-1**)。

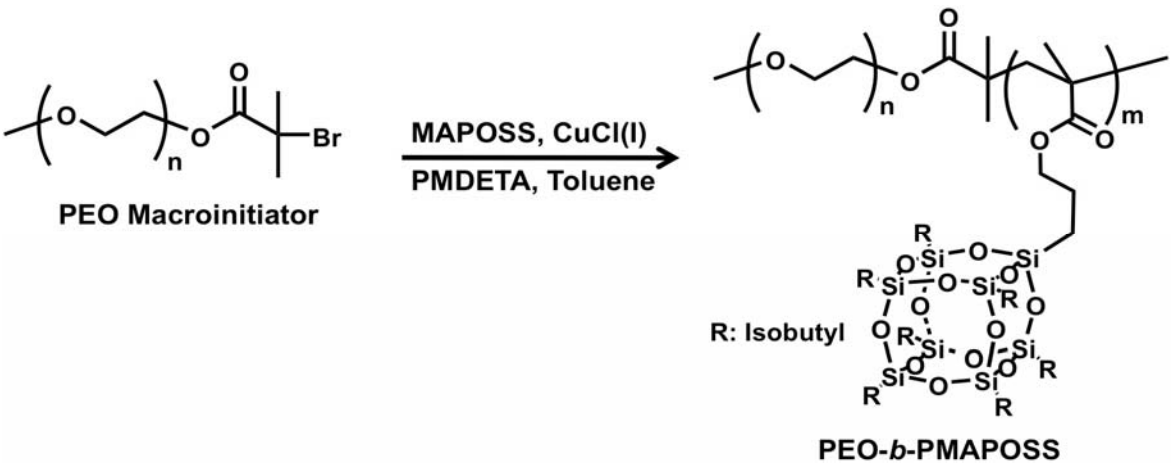


Figure 2-3-1. Synthetic scheme of PEO-*b*-PMAPOSS by ATRP.

重合は[MAPOSS]/[PEO マクロ開始剤]比が 20 となるように反応を行い、反応後の NMR スペクトルおよび SEC 測定の結果から、モノマー反応率が 86%に達していることがわかった。目的物はシリカゲルカラムクロマトフィーにより単離を行い、得られた重合物の構造解析を FT-IR、^{1}H、^{13}C および ^{29}Si NMR スペクトル測定により行った。^{1}H, ^{13}C および ^{29}Si NMR スペクトル測定の結果を **Figure 2-3-2** に示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果、PMAPOSS に基づく-$SiCH_2$ のシグナルおよび PEO のエチレンに由来するシグナルをそれぞれ 0.59 および 3.9 ppm に観測した。また、^{13}C NMR スペクトル測定から 176.9 ppm にカルボニル基に由来するシグナル、69.2 ppm に PEO に基づくメチレン基のシグナル、8.4 ppm

に-Si-CH_2-に起因するシグナルをそれぞれ観測した。^{29}Si NMR スペクトル測定からは-59.2 ppm に POSS に由来するシグナルが観測された。以上のように、すべてのシグナルを明確に帰属することができた。また、分子量に関する知見を得るために SEC 測定を行った。SEC 曲線はほぼ単峰性であり、PEO マクロ開始剤(M_n = 6,300 g mol^{-1})と比較して分子量の増加が確認できた。得られた重合物の数平均分子量は M_n = 18 600 g mol^{-1} であり、分子量分布は M_w/M_n = 1.20 であることがわかった (**Figure 2-3-3**)。以上の結果から目的とする PEO-*b*-PMAPOSS が得られていることがわかった。得られたブロック共重合体の組成比は、^{1}H NMR スペクトル測定の結果より算出した。また、各セグメントの体積分率は各ポリマーの密度 [14] (PEO: 1.21 g cm^{-3}, PMAPOSS: 1.14 g cm^{-3})と各セグメントの分子量より算出し、PEO セグメントが 11 vol%、PMAPOSS セグメントが 89 vol%となっていると考えられる。

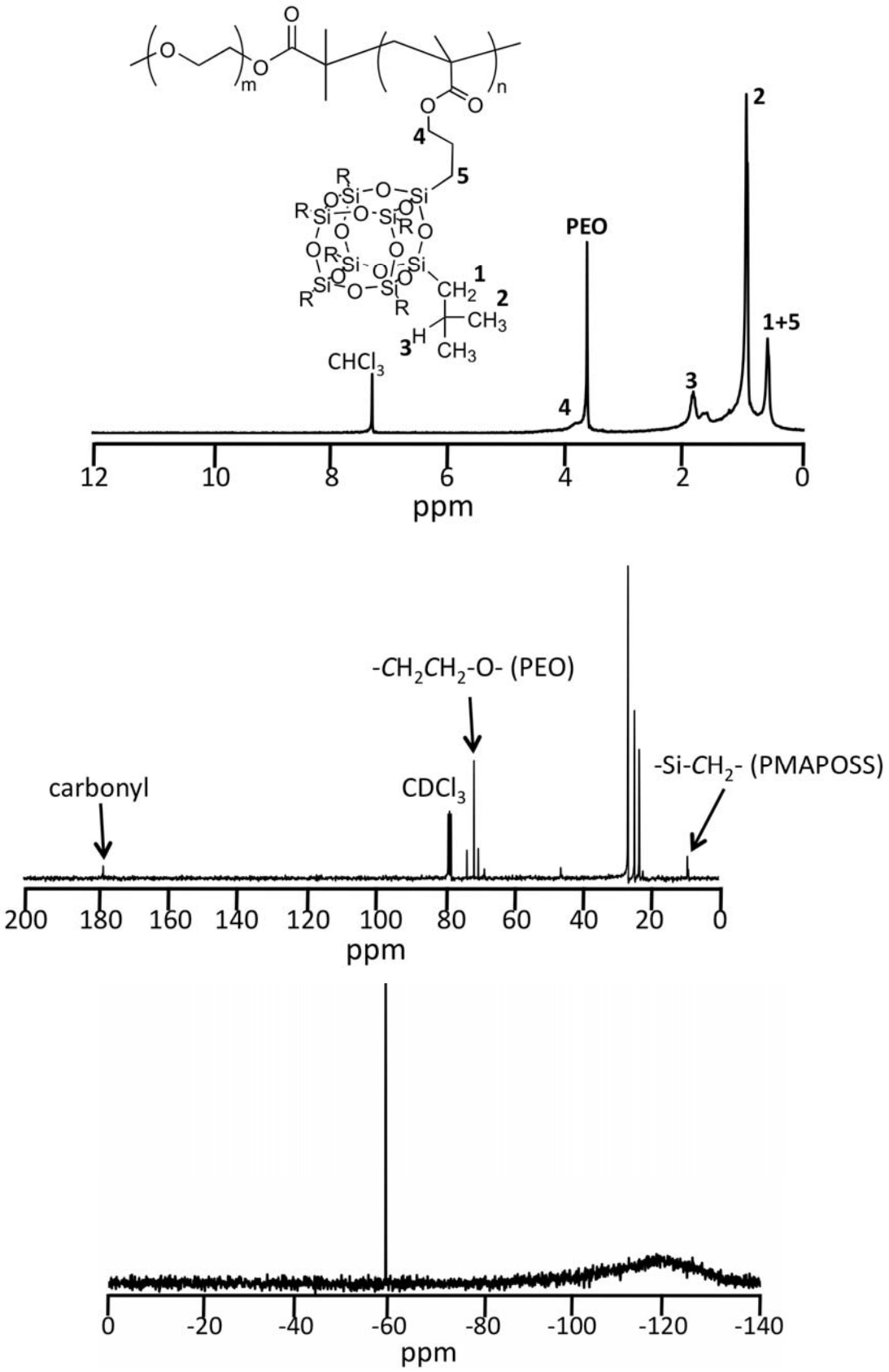


Figure 2-3-2. ^{1}H, ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra of PEO-*b*-PMAPOSS in $CDCl_3$.

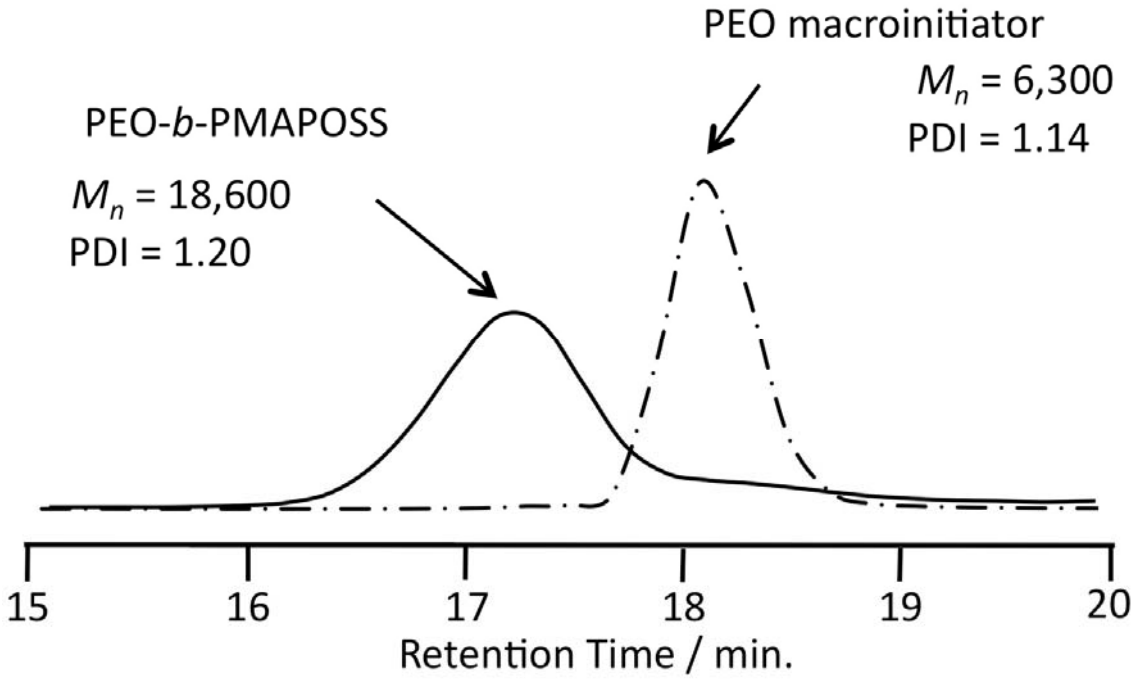


Figure 2-3-3. SEC curves of PEO-*b*-PMAPOSS and PEO macroinitiator.

2.3.2 PEO-*b*-PMAPOSS の熱的性質

得られた PEO-*b*-PMAPOSS の熱的性質を明らかにするために、熱重量分析(TGA)測定および示差走査熱量 (DSC)測定を行った。TGA 測定を行ったところ、280 °C まで顕著な重量損失は観測されなかった。次いで、この結果を基に DSC 測定を行った。測定に用いたサンプルは、サンプルの熱履歴を消去するために 180 °C まで昇温し 10 分間保持後、-70 °C まで 10 °C min^{-1} の速度で降温することにより調製した。**Figure 2-3-4** に DSC 測定結果を示す。DSC 昇温過程において、50 °C および 82 °C に吸熱ピークおよびベースラインシフトが見られ、それぞれ PEO の融点および PMAPOSS のガラス転移点に相当することがわかった [23]。また、降温過程において、42 °C および-29 °C にベースラインシフトおよび発熱ピークが確認され、それぞれ PMAPOSS のガラス転移点および PEO の融点に相当すると考えられる。

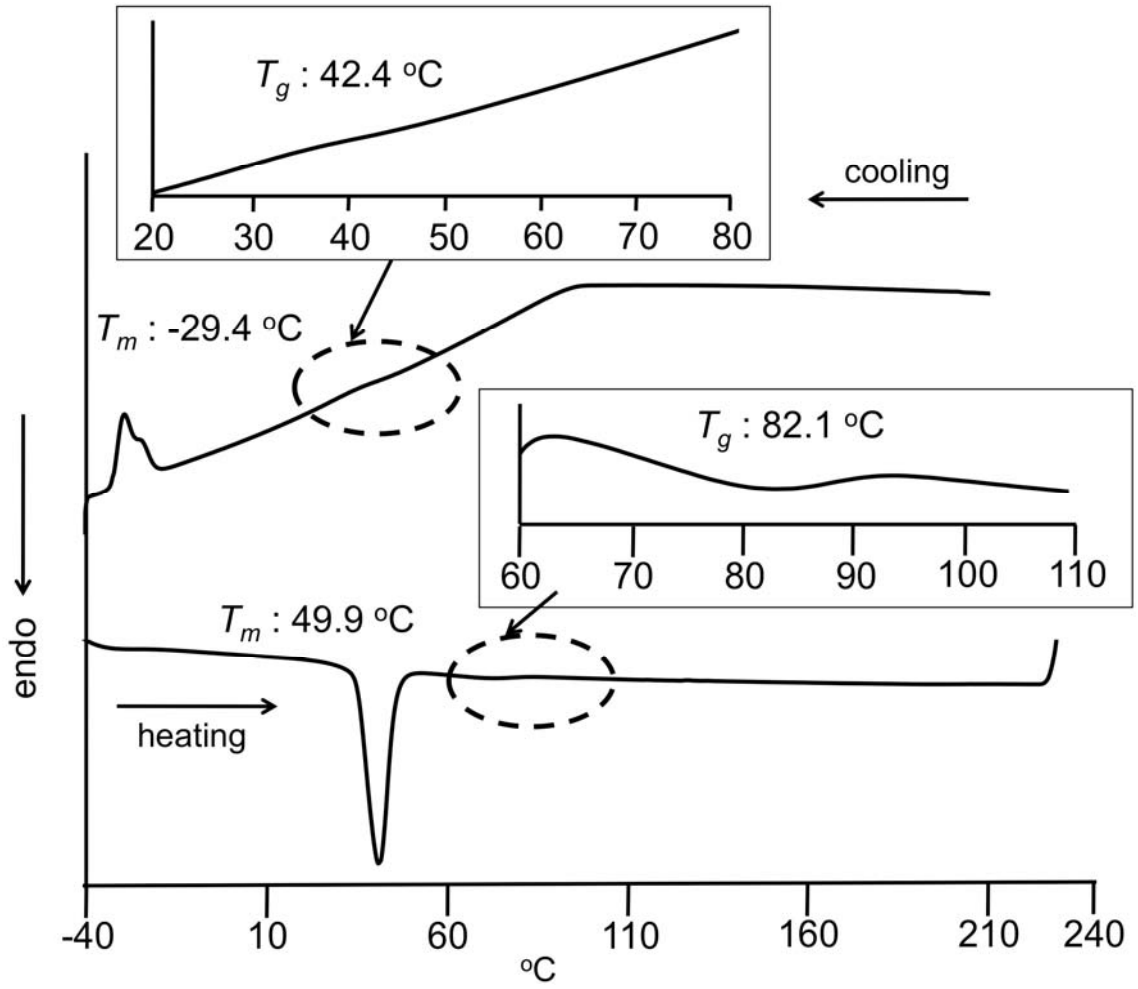


Figure 2-3-4. DSC profiles of PEO-*b*-PMAPOSS.

2.3.3 PEO および PMAPOSS の酸素プラズマエッチング耐性評価

ブロック共重合体リソグラフィーにおいて高解像度のパターンを得るためには、ブロックセグメント間に大きなエッチング耐性差が必要になる。これまでの研究から、PMAPOSS は Si 原子を複数有しているため、酸素プラズマエッチング耐性は炭化水素系ポリマーと比較して高いことがわかっているが、PEO との相対的なエッチング耐性差は調べられていない。そこで、PEO と PMAPOSS の酸素プラズマエッチング耐性を調査した。その評価方法としては、それぞれのホモポリマーをクロロホルムに溶解させ (3.0 wt%)、調製したポリマー溶液からシリコン基板上に膜をそれぞれ作製し、任意の時間 (0, 30, 60, 120 秒)酸素プラズマ照射した後の膜厚変化を測定することで酸素プラズマエッチング耐性を評価した。

Figure 2-3-5 に時間と膜厚の減少量の関係を示した。なお、典型的な炭化水素系ポリマーである PS および PMMA の測定結果も併せて示した。すべての時間において PEO は最も膜厚の減少変化が大きく、PMAPOSS と比較すると約 21 倍異なることがわかった。また、PEO 膜の減少量と時間はほぼ直線的な関係を示し、その割合は 32.0 nm sec^{-1} であった。この結果から、PEO-*b*-PMAPOSS ブロック共重合体は、従来の PS-*b*-PMAPOSS や PMMA-*b*-PMAPOSS と比較して高いエッチングコントラストを実現できる優れた材料であることが示唆された。

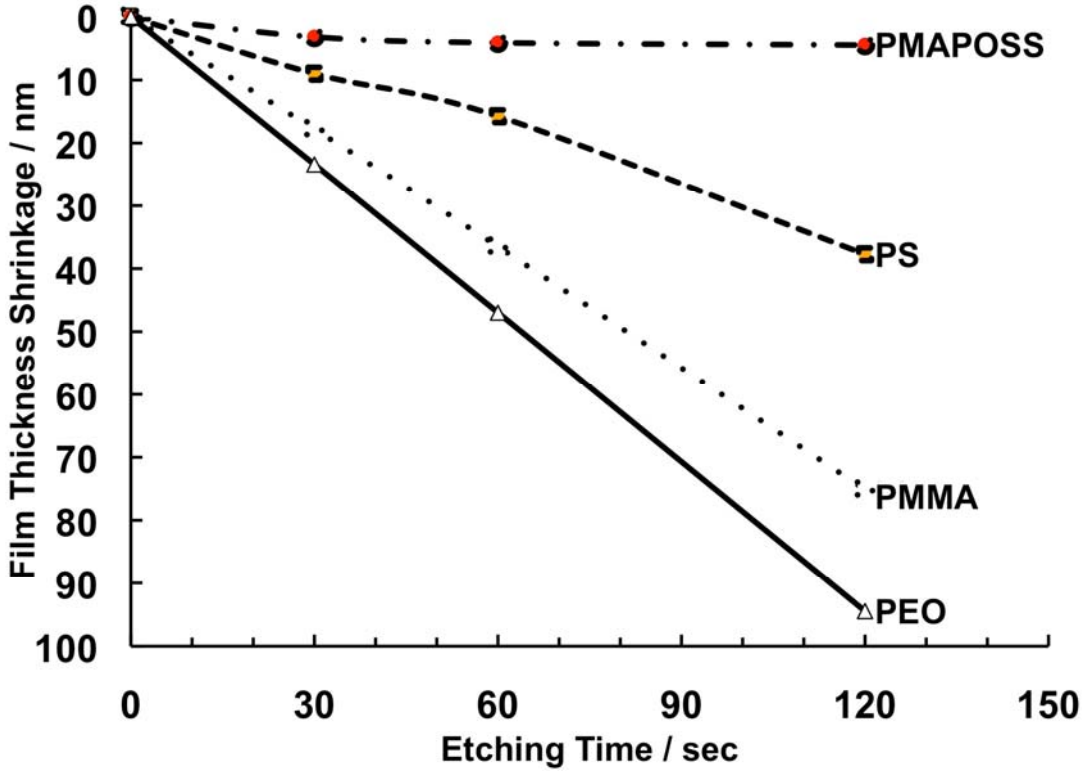


Figure 2-3-5. Plot of etch amount of PEO, PS, PMMA and PMAPOSS homopolymers with increasing time in oxygen plasma.

2.3.4 PEO-*b*-PMAPOSS のバルク構造解析

次に、得られた PEO-*b*-PMAPOSS ジブロック共重合体がバルク内部に形成するミクロ相分離構造を調べた。バルクサンプルは、ポリマーのクロロホルム溶液を濃度調製し、室温で溶媒を徐々に揮発させることで作製した。次いで、得られたサンプルを真空オーブン内 90 °C で 1 時間熱処理を行った。構造解析には広角および小角 X 線回折(WAXS および SAXS)、透過型電子顕微鏡 (TEM)およ

び走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて行った。**Figure 2-3-6** に WAXS、SAXS 測定の結果および SEM 観察像を示す。

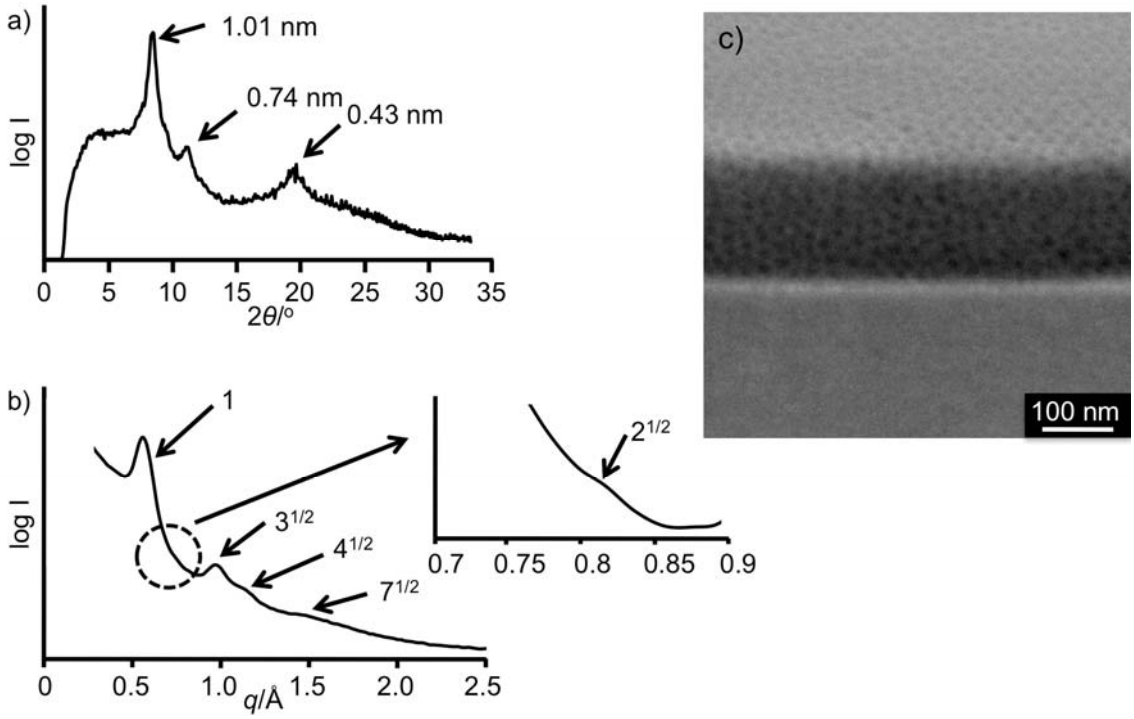


Figure 2-3-6. WAXS and SAXS profiles and SEM image of PEO-*b*-PMAPOSS a) WAXD profile, b) SAXS profile and c) SEM image.

WAXS 測定の結果、3 つの反射が観測され、それぞれ 1.01、0.74、0.43 nm の恒等周期に対応する長さであった (**Figure 2-3-6**a)。これらの反射は PMAPOSS ホモポリマーにおいて観測される、POSS の斜方格子に基づく反射と良い一致を示した[24]。また、PEO ホモポリマーの WAXS 測定を行ったところ、PEO 鎖の結晶構造に基づく 0.43 nm の恒等周期長に相当する反射が観測された。これらの結果と DSC 測定の結果から、ブロック共重合体の WAXS 測定より得られた反射は、PEO および PMAPOSS 両セグメントの結晶に基づく反射が観測されたと考えられる。

一方、SAXS 測定の結果、$1:2^{1/2}:3^{1/2}:4^{1/2}:7^{1/2}$ の割合からなる 5 次の反射が観測され、スフィア構造に起因すると考えられる結果が得られた (**Figure 2-3-6**b)。一次の反射より恒等周期長を計算したところ、15.7 nm であることがわかった。このサンプルを用いて TEM 観察を行ったところ、わずかに SAXS の結果を反映する構造が観測できたが、明確なコントラストからなる像が得られなかった。そ

こで、基板上に厚膜サンプルを作製し、SEM を用いてミクロ相分離構造を観察した。SEM の測定に用いたサンプルは、シリコン基板上にポリマー溶液 (3.0 wt%)を滴下し、徐々に溶媒を揮発させた後に 90 °C で 1 時間熱処理を行った膜を用いた。ここでは、内部構造を調べるためサンプルを破断し断面構造を観察した。その結果、PEO がマイナードメインとなる球状のミクロドメインが観測され、SAXS の結果とは異なるミクロ相分離構造が観測された (**Figure 2-3-6**c)。二次電子の放出しやすさを考えると、Si を含有する PMAPOSS 成分は白色に、PEO は黒色のコントラスト像になる。よって、得られた構造は PEO スフィアであり、熱力学的に安定な構造であると考えられる。また、SEM 観察より得られた像から見積もったドメイン間の中心点間距離 (ドメイン長)は SAXS 測定の結果と良い一致を示し、その長さは 15.7 nm であった。

2.3.5 PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜内部に形成される構造解析および構造制御

次に、バルクで得られたミクロ相分離構造の知見を基に、薄膜内部に形成されるミクロ相分離構造を調べた。ポリマー薄膜は、1.0 wt% PEO-*b*-PMAPOSS クロロホルム溶液を調製し、スピンコーターを用いてシリコン基板上に作製した。シリコン基板は使用前に piranha 溶液 (30% H_2O_2/70% H_2SO_4, v/v)で洗浄を行った。得られた薄膜の膜厚は均一であり、エリプソメーターから見積もった厚みは 40 nm 程度であった。薄膜内部に形成されたミクロ相分離構造は SEM を用いて観察を行った。**Figure 2-3-7**a に示すように as-cast 薄膜からは明確な規則構造が観察出来ず、ドットとライン状の構造が混在していることがわかった。ライン構造は PEO シリンダー構造に起因しており、基板に対して平行に配向していると考えられる。また、ドット構造は PEO セグメントからなる球状構造に基づいていると推定される。次に、明確な構造体を形成させるため、ブロック共重合体の配向制御方法として良く知られている熱および溶媒アニーリングを as-cast 薄膜に対して行った。熱アニーリングの温度は、DSC 測定の結果に基づいて $T = T_{mPEO}$、$T_{mPEO} < T < T_{gPMAPOSS}$、および $T_{gPMAPOSS} < T$ となる 50, 70, 90 °C を選択し、各温度で 45 分間行った。

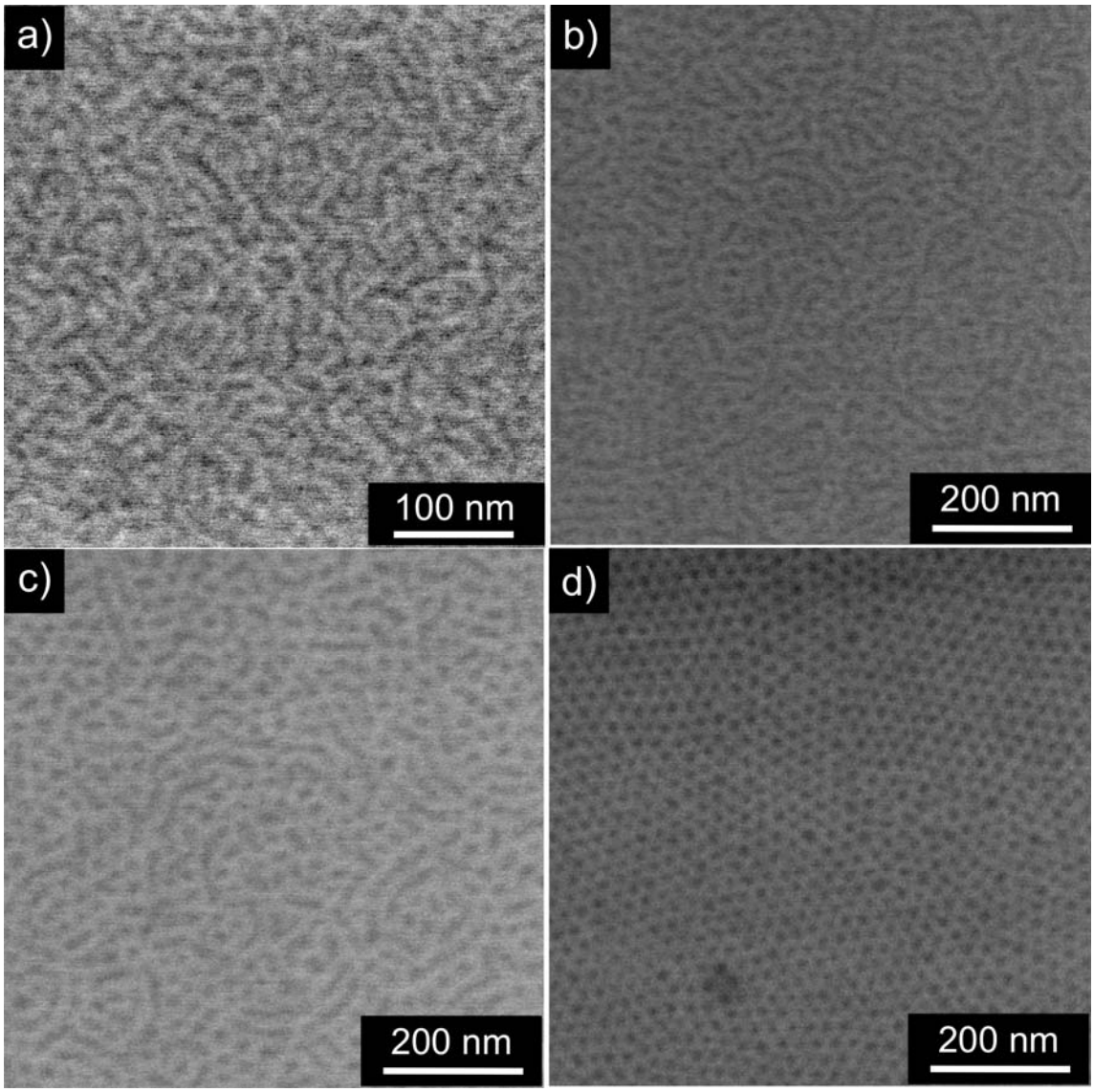


Figure 2-3-7. SEM images of PEO-*b*-PMAPOSS thin film a) as-cast; after thermal annealing at b) 50 °C, c) 70 °C, and d) 90 °C.

その結果、熱アニーリングの温度が上昇するにつれミクロ相分離構造の変化が観測され、90 °C で明確なドット構造が観測された (**Figure 2-3-7** b-d)。この結果から、PEO の融点かつ PMAPOSS の T_g 以上となる温度でミクロ相分離構造が形成されることがわかった。この温度では、両セグメントが十分に拡散できるだけの運動性を示し、熱力学的に安定な球状構造が形成されたと考えられる。次に、時間依存性を調べるため、90 °C で任意の時間 (45 分、15 分、1 分)熱アニーリングを行った (**Figure 2-3-8**)。その結果、すべての時間でドット構造が確

認された。また、わずか 1 分間の熱アニーリングで **Figure 2-3-8**c に見られるような最密六方格子状に配向した PEO の球状構造が観測された。

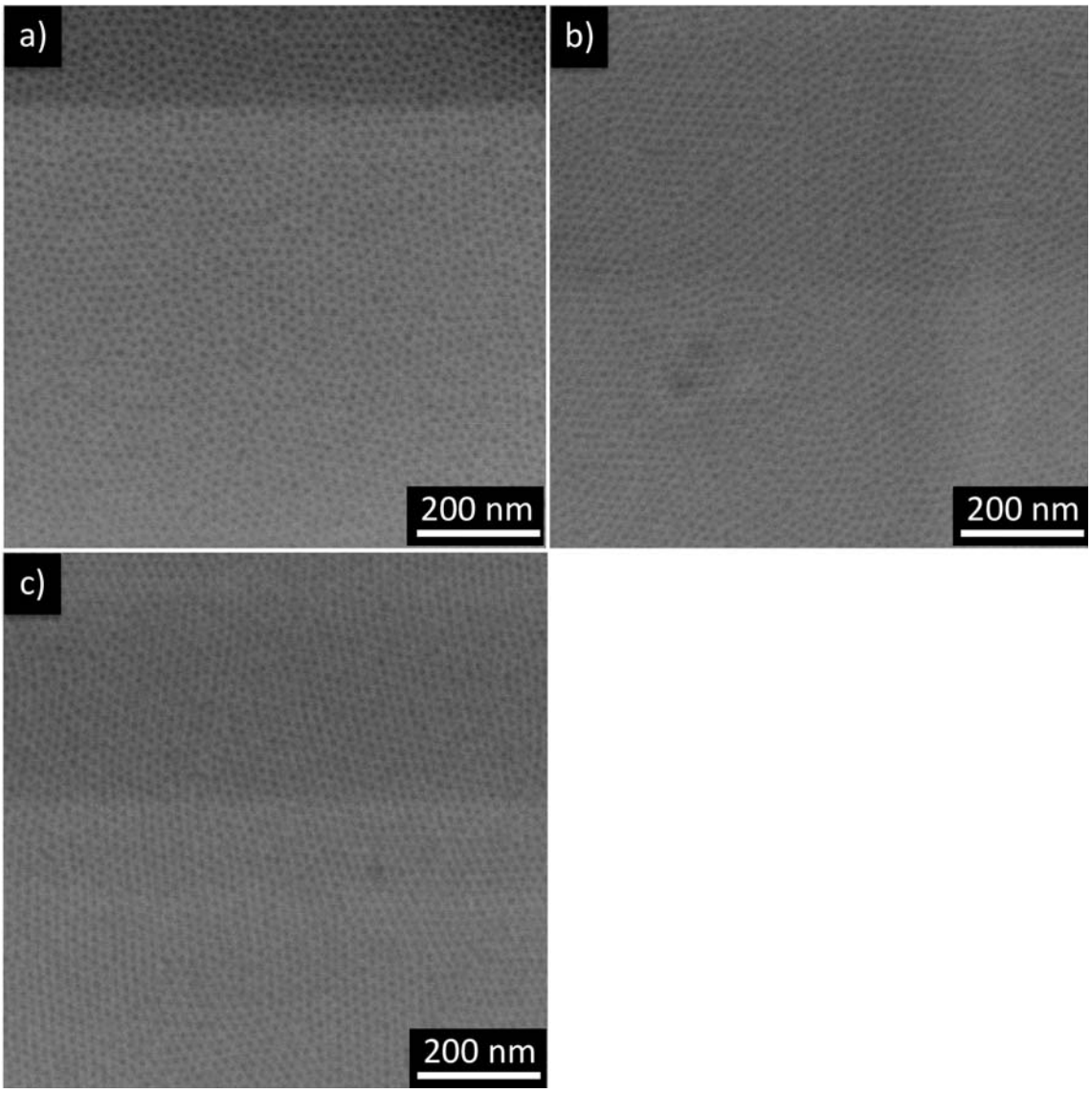


Figure 2-3-8. SEM images of PEO-*b*-PMAPOSS after thermal annealing at 90 °C a) 45 min, b) 15 min, and c) 1 min.

次いで、as-cast 薄膜に対して溶媒アニーリングを行った。用いた溶媒はアセトンおよびクロロホルムを選択した。アセトンは PMAPOSS に対して貧溶媒であり、クロロホルムは両セグメントの良溶媒となる。溶媒アニーリングは、as-cast 薄膜を溶媒の蒸気を満たした密閉容器内に静置し行った。溶媒アニーリング後の SEM 像を **Figure 2-3-9** に示す。その結果、アセトン蒸気下で 30 分間アニーリ

ングを行った薄膜からは、明確なミクロ相分離構造の形成には至らなかった。一方、クロロホルムで溶媒アニーリングを 2 分間行った場合、明確なライン構造が形成されることがわかった。

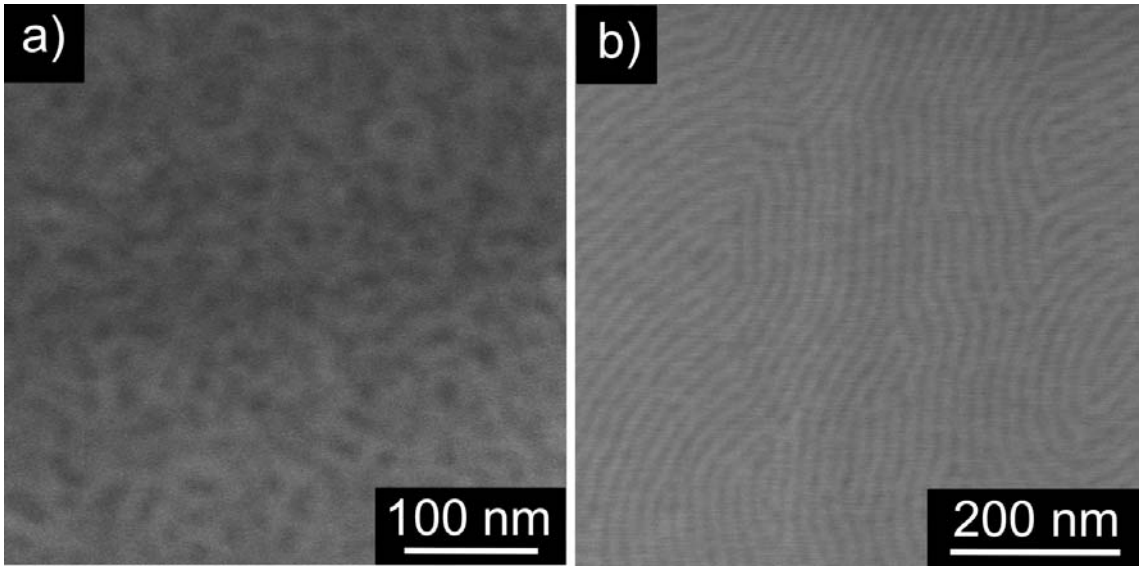


Figure 2-3-9. SEM images of PEO-*b*-PMAPOSS after solvent annealing a) with acetone for 30 min, and b) with chloroform for 2 min.

以上の結果から、PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜は熱アニーリングによりドット構造を、クロロホルム溶媒アニーリングによりライン構造を形成することがわかった。また、いずれのアニーリング条件においても、1~2 分程度で明確なミクロ相分離構造を迅速に形成できることがわかった。

これらの結果を基に、熱アニーリングにより得られたドット構造にクロロホルムを用いた溶媒アニーリングを 120 秒間行ったところ、ドットからライン構造へ迅速な構造変化が観測された。さらに、得られたこのライン構造に対して 90 °C で 60 秒間再び熱アニーリングを行うとドット構造へと再度変化することがわかった (**Figure 2-3-10**)。このことから、PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜はアニーリング条件の選択によって迅速かつ可逆的なドットおよびライン構造形成が可能であることがわかった。アニーリング前後でドットのサイズやドット間距離に変化は見られず、ドット径はアニーリングの前後で 12 nm であった。また、得られたドット構造の中心間距離は 18 nm から 20 nm へとわずかな変化が見られた。一方、膜厚に関しても大きな変化は見られず、ドット、ラインさらにドット構造へと変化することで 45 nm、46 nm、45 nm となった。

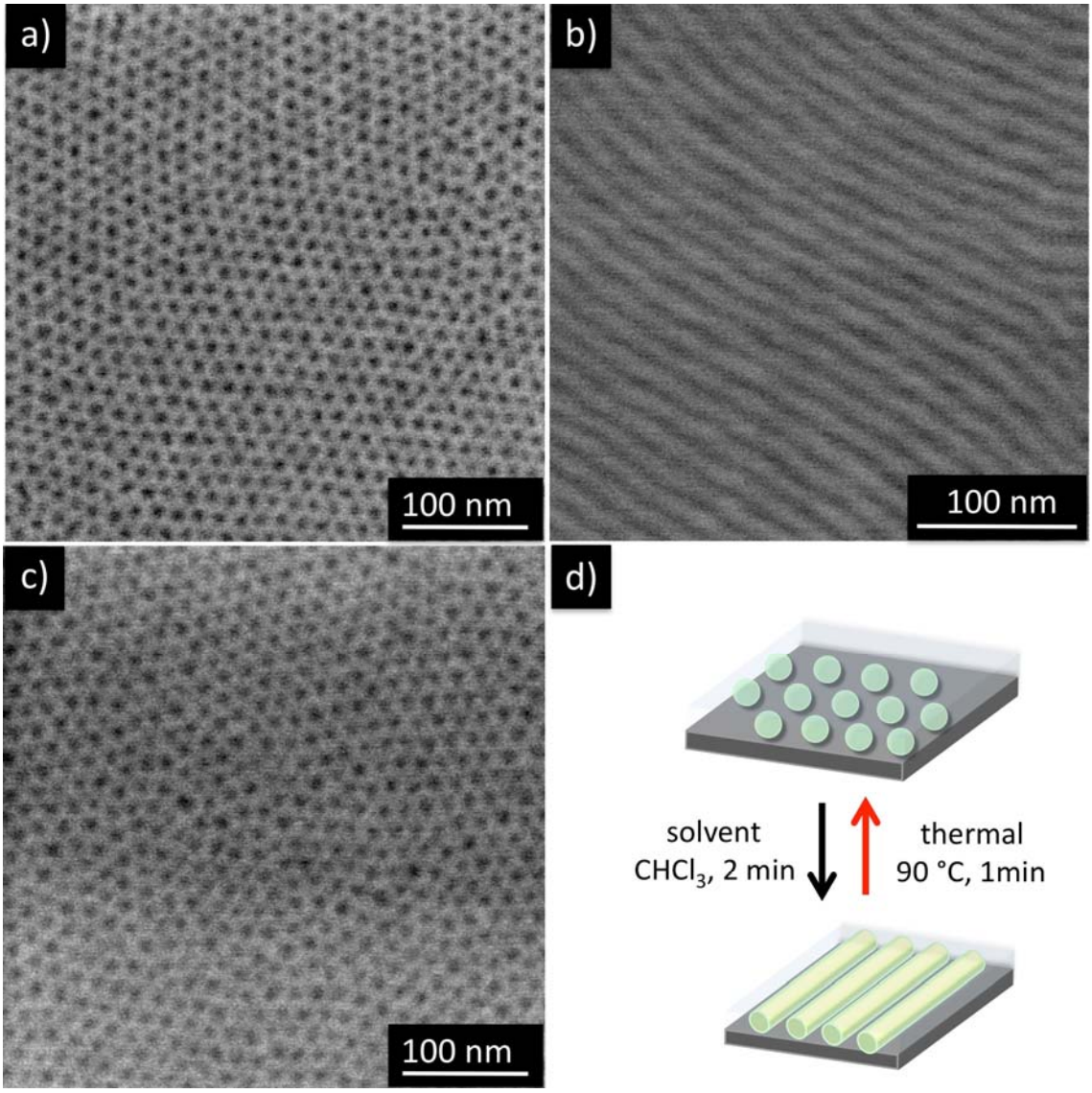


Figure 2-3-10. SEM images of PEO-*b*-PMAPOSS thin films, a) thermal annealed film at 90 °C for 60 sec, b) solvent annealed film of a) with chloroform vapor for 120 sec, c) thermal annealed film of b) at 90 °C for 60 sec, and d) schematic illustration of reversible morphology by solvent and thermal annealing.

次に、このような結果が得られたことに対する考察を行う。まず、As-cast 薄膜では、ドットおよびラインが混在した構造が観測されていた。これは、スピンコート中クロロホルム溶媒が瞬時に揮発してしまうことから、ポリマー鎖の運動性が低下するため熱力学的に安定なドット構造を形成できず、ドットと準安定なライン構造が混在した構造になったと考えられる。as-cast 薄膜に見られ

るシリンダー構造に基づくライン構造は、クロロホルムにより各セグメントの体積分率が変化したためであると考えられる。この as-cast フィルムに熱アニーリングを行うと、準安定なシリンダー構造はこのブロック共重合体の体積分率に基づいた熱力学的に安定なスフィア構造へ変化するようになる。その際、PEO の融点および PMAPOSS の T_g 以上の温度であることから、PEO 鎖は結晶状態から溶融状態となり、PMAPOSS 鎖は可塑剤の働きに近い挙動をとっていると考えられる。そのため、両セグメントは拡散できるだけの運動性が与えられ、迅速なミクロ相分離構造の形成が可能になったと考えた。緒言でも述べたように従来の PS-*b*-PMAPOSS および PMMA-*b*-PMAPOSS の自己組織化研究において、熱アニーリングによって薄膜内部にミクロ相分離構造は形成されていない。そのため、PEO 鎖が重要な役割を果たしていると考えられる。

一方でクロロホルム溶媒アニーリング過程においては、クロロホルムが両セグメントの良溶媒となることから PEO および PMAPOSS セグメント共に溶融状態になっていると考えられる。そのため、熱アニーリングにおいて観測されたように迅速なミクロ相分離構造の変化が観測されたと考えられる。また、ドットからライン構造へ変化したことからクロロホルムにより、各ブロック成分の体積分率に変化が生じたことが考えられる。そこで、クロロホルムに対する各ブロック成分の相対的な溶解性を調べるため、PEO および PMAPOSS 薄膜のクロロホルムに対する膨潤率を見積もった。シリコン基板に PEO および PMAPOSS のポリマー薄膜を作製し、クロロホルム蒸気下に曝した時間とポリマー薄膜の膜厚変化を *in situ* 測定で行い、膨潤状態を評価した。その結果を **Figure 2-3-11** に示す。

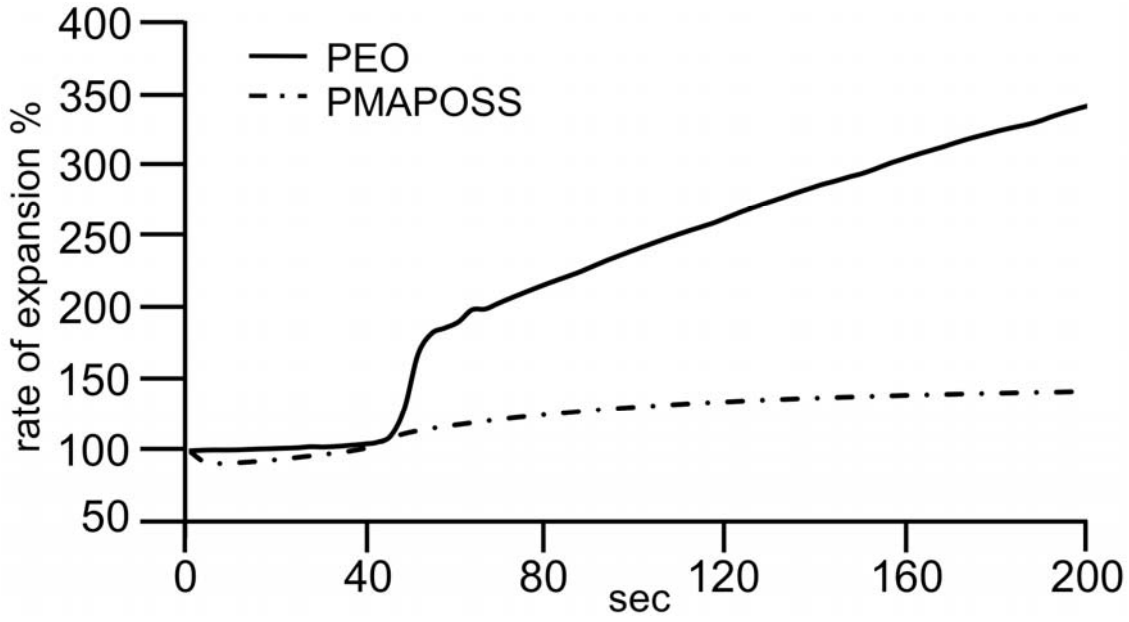


Figure 2-3-11. Degree of swelling of PEO homopolymer (solid line) and PMAPOSS homopolymer (dashed line) under saturated chloroform vapor condition.

PEO および PMAPOSS 薄膜ともに 40 秒間までは膜厚の変化が見られなかったが、45 秒後において PEO 薄膜の急激な膨潤が観測された。その一方で、PMAPOSS 薄膜は徐々に膜厚増加が見られる程度であった。40 秒程度までは膜厚の膨潤は観測されなかったが、これは溶媒が膜内部に浸透および拡散に要する時間であると考えられる。55 秒間クロロホルム蒸気に曝した PEO 薄膜は 180%程度まで膨潤していることがわかった。その後も PEO 薄膜は膨潤し続け、120 秒後においては PEO 薄膜の膜厚は 202 nm から 522 nm まで達しており、その膨潤率は 258%であった。これとは対照的に PMAPOSS 薄膜の膨潤率は 134%であった。この結果から、クロロホルムは PEO セグメントに優先的に作用する溶媒であることがわかった。従って、PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜にクロロホルム溶媒アニーリングを短時間行うと、PEO セグメントに対して選択的にクロロホルムが作用することになる。そのため、クロロホルムによる溶媒アニーリングを行うことで PEO セグメントの膨潤が選択的に進行し、ブロックセグメント間の体積分率が変化するため、PEO 相が球状構造からシリンダー構造へ変化するような相転移が起こったと考えられる。

以上のことから、熱または溶媒アニーリングによりブロックセグメント間の体積分率は変化し、ドットとラインの異なる構造が生じたと考えられる。シリ

ンダー構造からスフィア構造へと変化する場合、熱アニーリング過程において膨潤している PEO 鎖が溶融状態となり、準安定な膨潤状態から熱力学的に安定な状態へと戻るとともに構造再構築を可能にする運動性を得ることになる。結果として、準安定なシリンダー構造から熱力学的に安定な球状構造へと再構築が生じる。

以上のことから、ナノ構造の再構築を迅速に形成するためには、溶媒または熱により高分子鎖が迅速に拡散できるようなセグメントの選択が重要になると考えられる。

2.3.6 PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜内部に形成される構造の配向・配列制御

熱または溶媒アニーリングを用いることで PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜内部に形成するドットおよびライン構造を選択的に形成出来るとともに、それらの構造は迅速かつ可逆的に制御出来ることを見出した。このように迅速な構造の構築が可能である PEO-*b*-PMAPOSS の結果に基づいて、アニーリング条件なくスピンコートを行うだけで薄膜内に配向性の整ったナノ構造が得られないか検討した。検討にあたり、クロロホルムが PEO 鎖に対する選択溶媒であり 60 秒程度で速やかに膨潤し体積分率が変化することに着目し、以下に示す条件設定を行った。

スピンコーター内部におよそ 30 mL 程度のクロロホルムを散布しスピンコーター内をクロロホルム蒸気で満たし、その雰囲気下 4000 rpm で 90 秒間スピンコートすることで薄膜の作製を行った。これによりポリマーキャスト溶媒の揮発速度が変化し、両セグメント共に安定な構造を形成できるだけの運動性を維持したまま PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜が作製できると考えた。この条件で作製した PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜の原子間力電子顕微鏡 (AFM)表面解析の結果を **Figure 2-3-12**a に示す。得られた薄膜の表面からは、PMAPOSS をマトリックスとする球状の PEO ドメインからなる規則的なドット構造が観測された。前項においては、クロロホルム蒸気によってアニーリングした薄膜はライン構造を示したが、この条件で作製した薄膜はドット構造を形成するという異なった結果が得られた。薄膜形成過程において、クロロホルム蒸発速度はスピンコーター内にあるクロロホルム蒸気により抑制されるため、通常のスピンコート薄膜よりも徐々に溶媒が揮発していくことになる。従って、ポリマー鎖の運動性は通常のスピンコートによる薄膜作製と比較して高い状態になり、蒸発面よりゆっくりと熱力学的に安定な構造を形成できるようになったと考えられる。また、90 秒とい

う時間では、PEO 鎖がシリンダーを形成するのに必要な体積分率まで膨張しなかったと考えられる。以上のことから、クロロホルム雰囲気下でスピンコートを行い、得られる薄膜内部には熱力学的に安定なドット構造が形成されたと考えた。

次に、同スピンコート条件でグラフォエピタキシー法を用い、ミクロ相分離構造の配列制御を試みた。第一章でも述べた通り、グラフォエピタキシー法は薄膜内部に形成されるミクロ相分離構造の長距離秩序性を実現出来る効果的な手法である[25,26]。ここでは、50 nm の深さと 500 nm 幅を有する立体的ガイドパターン構造のシリコン基板を用いた。薄膜サンプルはこの基板上に、ポリマー溶液を塗布しクロロホルム蒸気下でスピンキャストを行い作製した。表面の AFM 観察を行った結果、**Figure 2-3-12**b にみられるように配向・配列性が整った最密六方格子のドット構造が得られることがわかった。この結果から、さらなるアニーリング処理を行うことなく、スピンコートを行うだけで配向・配列性に優れるドット構造が簡便に得られることがわかった。

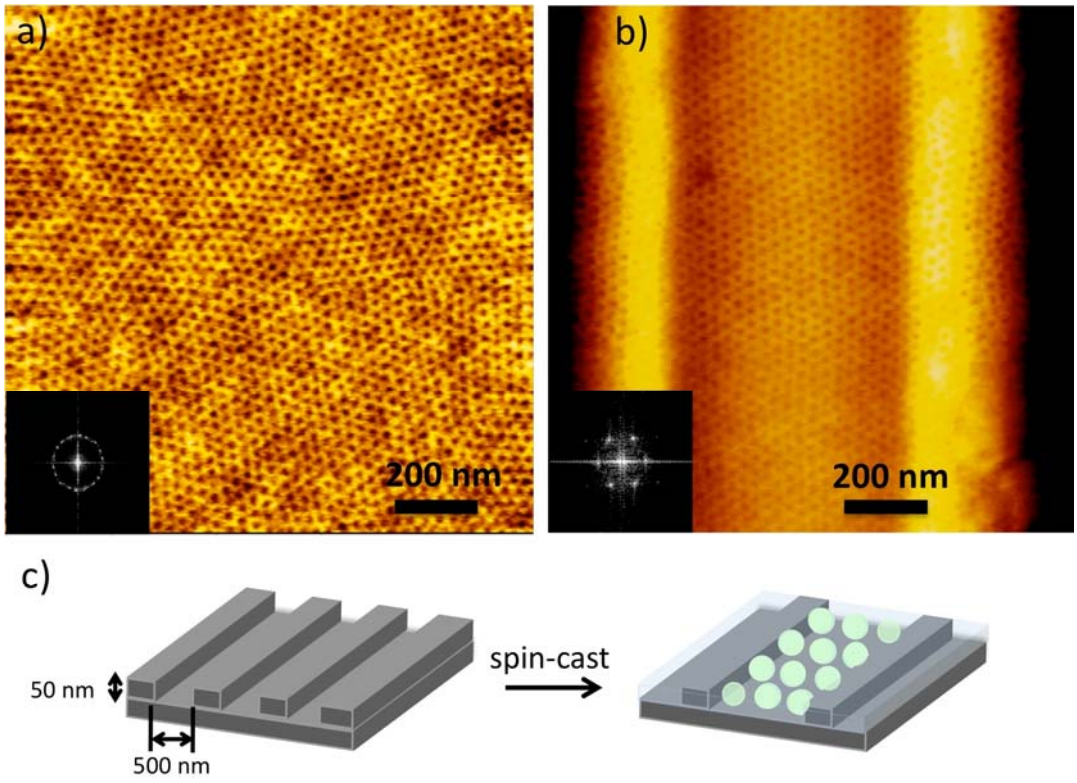


Figure 2-3-12. AFM phase images of PEO-*b*-PMAPOSS thin films prepared by spin-casting under chloroform vapor condition for 90 sec. a) on a flat Si substrate, b) on a trench patterned Si substrate with a 50 nm deep groove having a 500 nm width, c) schematic illustration of trench patterned Si substrate and morphological dot image.

2.4　まとめ

本章では、PEO および PMAPOSS からなるジブロック共重合体の分子設計を行い、PEO マクロイニシエーターを用いて ATRP 法により PEO-b-PMAPOSS を合成した。得られたポリマーは分子量 M_n = 18 600 および分子量分布 M_w/M_n = 1.20 となり、その組成比は PEO:PMAPOSS = 11:89 (vol%)であった。また、得られたポリマーは融点 (T_m = 50 °C)およびガラス転移点 (T_g = 82 °C)を有しており、SAXS 測定および SEM 観察から熱力学的にスフィア構造が安定であることがわかった。

次に、得られた PEO-*b*-PMAPOSS の薄膜を作製し、90 °C で 60 秒間熱アニーリングを行ったところ球状の PEO ドメインが最密六方状に配列したドットナノ構造体が得られた。一方、クロロホルムによる溶媒アニーリングを 120 秒間行ったところ、シリンダー構造に起因するライン構造を形成できることがわかった。これらの知見を基に、アニーリング条件の選択によりドットとライン構造を可逆的かつ迅速に形成できることも見出した。さらに、クロロホルム蒸気で満たしたスピンコーター内で薄膜を作製するだけで、最密六方状に配列したドット構造を簡便に形成できることがわかった。この際、立体的ガイドパターンを有するシリコン基板を用いると、配列・配向性の整ったドット構造を 90 秒以内という短時間で迅速かつ簡便に形成できることも明らかにした。

このように PEO を対セグメントとした PMAPOSS とのブロック共重合体において PEO 鎖は溶融状態において高い運動性を示し、規則的なナノ構造の構築において重要な役割を担っていることが示唆された。このことは、長距離秩序性を有したミクロ相分離構造の制御と可逆的な制御を可能にするブロック共重合体リソグラフィー用ナノテンプレート材料を設計する上で、重要な指針になると考えられる。

2.5 参考文献

[1] Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A., *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1583.

[2] Park. C.; Yonn, J.; Thomas, E. L., *Polymer*, **2003**, 44, 6725.

[3] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L., *Adv. Mater.,* **2006**, 18, 2505.

[4] Park, M; Harison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H., *Science*, **1997**, 276, 1401.

[5] Hawker, C. J.; Russell, T. P., *MRS Bull.* **2005**, 30, 952.

[6] Bang, J.; Jeong, U.; Ryu, D. Y.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4769

[7] Bucholz, T. L.; Loo, Y. L., *Macromolecules*, **2006**, 39, 6075.

[8] Russell, T. P., Hjelm, R. P., Seeger, P. A., *Macromolecules*, **1990**, 23, 890.

[9] Jung, Y. S., Ross, C. A., *Nano Lett.*, **2007**, 7, 2046.

[10] Cheng, J. Y., Ross, C. A., Chan, V. Z. H., Thomas, E. L., Lammetrink, R. G. H., Vansco, G. J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1174.

[11] Lammetrink, R. G. H., Hempenius, M. A., van der Enk, J. E., Chan, V. Z-H., Thomas, E. L., Vansco, G. J., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 98.

[12] Roerdink, M., Hempenius, M. A., Vancso, G. J., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1275.

[13] Hirai, T.; Leolukman, M.; Liu, C. C.; Han, E.; Kim, Y. J.; Ishida, Y., Hayakawa, T.; Kakimoto, M.; Nealey, P. F.; Gopalan, P., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4334.

[14] Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835.

[15] Ishida, Y.; Tada, Y.; Hirai, T.; Goseki, R.; Kakimoto, M.; Yoshida, H.; Hayakawa, T., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2010**, 23, 155.

[16] Tada, Y.; Yoshida, H.; Ishida, Y.; Hirai, T.; Bosworth, J. K.; Dobisz, E., Ruiz, R.; Takenaka, M.; Hayakawa, T.; Hasegawa, H., *Macromolecules*, **2012**, 45, 292.

[17] Iwase, T., Kurihara, M., Hirayama, Y., Negishi, N., Hayakawa, T., Tada, Y., Yoshida, H., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2013**, 31, 041807-1.

[18] Ishida, Y., Hirai, T., Goseki, R., Tokita, M., Kakimoto, M., & Hayakawa, T., *J. Poly. Sci. A, Polym. Chem.*, 49, 2653-2664 (2011).

[19] Kim, G.; Libera, M., *Macromolecules*, **1998**, 31, 2670.

[20] Kim, G.; Libera, M., *Macromolecules*, **1998**, 31, 2569.

[21] Kim, S.; Briber, R. M.; Karim, A.; Jones, R. L.; Kim, H.-C., *Macromolecules*, **2007**, 40, 4102.

[22] Kim, S. H., Minster, M. J., Xu, T., Kimura, M., Russell, T. P., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 226.

[23] Mya, K. Y., Lin, E. M. J., Gudipati, C. S., Shen, L., He, C., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 9119.

[24] Pyun, J., Matyjaszewski, K., Wu, J., Kim, G.-M., Chun, S. B., Mather, P. T., *Polymer*, **44**, 2739-2750 (2003).

[25] Segalman, R. A., Yokoyama, H., Kramer, E. J., *Adv. Mater.,* **13**, 1152-1155 (2001).

[26] Yamaguchi, T., Yamaguchi, H., *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1684-1689.

第三章　POSS 含有 Polymethacrylate-*block*-フェロセン含有 Polymethacrylate ブロック共重合体の合成と薄膜テンプレート材料への展開

3.1 緒言

ミクロ相分離薄膜は、ブロック共重合体のポリマー溶液をキャストするのみで、ナノメートルスケールの規則的な構造体を簡便かつ低コストで作製できることから、幅広く研究されている材料の一つである [1–6]。そのため、様々な機能の発現を目指した、有機、有機金属および無機高分子といった種々のブロックセグメントからなるブロック共重合体が合成されており、リソグラフィー用マスクや機能性薄膜と様々な用途展開に向けたテンプレート材料の開発が盛んに行われている [7–13]。このような観点から、前章では Si 含有化合物である POSS を有するブロック共重合体として PEO-*b*-PMAPOSS を合成し、迅速なミクロ相分離構造の制御に向けた分子設計を提案した。これら POSS 含有ジブロック共重合体は、耐酸素プラズマエッチング特性が炭化水素のみからなる高分子と比較して非常に高く、10 nm 以下の微細なナノパターン構造を構築できることから、構造変化なく安定に微細化シリカパターン構造へと変換できる [14,15]。従って、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体はブロック共重合体リソグラフィー材料として非常に魅力的な材料であることが示されてきた。

このように、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体は POSS の酸素プラズマエッチング耐性を活かしたブロック共重合体リソグラフィー材料用のマスクとして非常に有力であるが、その一方で PMAPOSS とのセグメントを適切に選択すれば、新規のシリカテンプレート材料へ展開していくことも可能であると考えられる。そこで本研究では、PMAPOSS 含有ブロック共重合体材料開発の一環として、ブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造に基づくナノ構造体を利用するパターン化されたシリカ構造体ナノテンプレート材料の開発を目指した。ここでは、このような微細化パターンが求められる材料の一つとして、カーボンナノチューブ (CNT)に着目した [16,17]。CNT はその電気的および力学的特性に加え、化学的安定性といった魅力的な特性を発現することから多種多様なエレクトロニクス分野で大きな注目を集めている材料の一つである [18]。最も期待されている応用例の一つとして、フレキシブル基板用の半導体や電極といった回路部材への利用が挙げられる [19–22]。CNT の特性は、個々の筒の直径や炭素元素の三次元的な配列に大きく依存しており、これらの違いにより電気の導体や半

導体といった特性を示すようになる [23–27]。そのため、回路部材への利用を考えると、望み通りの位置に望み通りの形状や大きさの CNT を配列させ、その特性を制御する必要性が生じる。

CNT を基板上に合成するためには、まず触媒となる金属成分を基板上に準備する必要がある。その方法としては、金属の蒸着や金属微粒子の塗布が挙げられる。その後、炭素源となる原料を添加することで、金属触媒の存在する部分に CNT が合成される。これらの方法を用いて触媒サイズや位置を調製するためには、半導体技術に見られるマスクを用いた蒸着によるパターン化技術や基板上の濡れ性を変化させた表面改質基板を用いることでパターン化が行われている (**Figure 3-1-1**)。しかしながら、これらの技術は現行の光リソグラフィー技術を駆使しているため、CNT のサイズ制御や今後増々求められる回路の微細化に対応できない。そこで、これらの問題を解決する方法が考案され、ミクロ相分離薄膜を用いた触媒の配列化が有力な方法の一つとして注目を集めている。

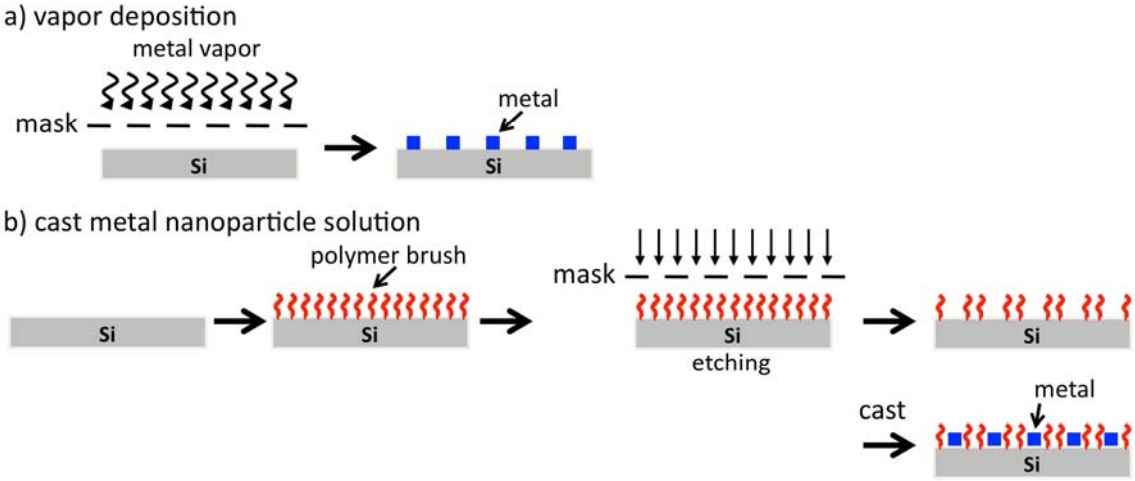


Figure 3-1-1. Preparation of patterned substrate for growth CNT a)vapor deposition method, b)casting method.

Lu らは単層 CNT の合成を目的とし、PS-*block*-poly(ferrocenylsilane) (PS-*b*-PFS) [23] または poly(dimethyl siloxane)-*block*-poly(ferrocenylsilane) (PDMS-*b*-PFS)[28] ブロック共重合体薄膜を利用した CNT の合成を報告している。まず、PS-*b*-PFS 薄膜から鉄触媒の前駆体となる酸化鉄アレイを調製し、水素による還元によりパターン化された鉄触媒を作製している。その後、CNT の合成を行ったが狙いとは異なり単層および多層構造からなる CNT の混合物が得られたことを報告している。一般的に CNT を合成する際、700 °C 以上の高温条件が必要となる。そのた

め、高温条件下では PS-*b*-PFS より作製した鉄触媒同士の凝集が起こり、触媒の大きさが変化したため単層と多層構造の CNT が混在したと彼らは考察している。そこで、彼らは鉄触媒の凝集を防ぐために PDMS-*b*-PFS を新たに設計して、酸化鉄アレイの熱的および構造的安定性の改善を試みた。PDMS は熱的安定性を示すシリカへと変換が可能であり、PFS から得られる酸化鉄とシリカの構造体の周りをシリカでさらに覆うことにより、高温時における鉄触媒の凝集を抑制できると考えた分子設計となっている。その結果、得られた鉄触媒から合成した CNT は単層構造のみになったと報告している。しかしながら、シロキサン骨格からなる PDMS はガラス転移点 (T_g)が-123 °C と低く、表面自由エネルギーが低いため、ミクロ相分離構造を安定に維持することが困難であったことも報告している。そのため、ブロック共重合体より形成されるミクロ相分離構造が制御でき、かつ、そのナノ構造体を安定に維持できる新たな材料の開発が強く求められている。

そこで本章では PDMS の代替材料として PMAPOSS を提案し、フェロセニル基を側鎖に有するブロック成分と PMAPOSS からなる新規ブロック共重合体(PMAPOSS-*b*-PMAHFC)を設計し、その合成および自己組織化構造の解析と CNT の合成を行った。PMAPOSS は PDMS と同様の骨格からなる POSS を含有しているが、POSS-POSS 間の凝集力があるために 80 °C 程度の T_g を示す。そのため、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体より得られるミクロ相分離構造は、PDMS の系に見られるミクロ相分離構造の再構築が生じずに安定となる。従って、このような PMAPOSS の特性を活かした設計を行うことで、新たな材料展開ができると考えた。一方、フェロセニル基を側鎖に有するポリマーの代表例としては、poly(ferrocenyl methylmethacrylate) (PFMMA)や poly(vinyl ferrocene) (PVFc)が挙げられるが、いずれのポリマーも比較的高い T_g を有していることが知られている[29–34](PFMMA T_g: 185 °C, PVFc T_g: 198 °C)。ブロック共重合体薄膜内部に規則的なナノ構造を形成させるためには、一般的に熱や溶媒によるアニーリングなどの配向制御が必要となる。しかし、前章においても記載した通り、ブロック共重合体を構成するセグメント成分が高い T_g を有している場合、ミクロ相分離構造を形成させるのは容易ではない。そこで、PMAPOSS のブロックセグメントに穏和なアニーリング条件によりミクロ相分離構造が形成できる役割を求め、T_g の比較的低いフェロセン含有ポリマー分子設計を行い、テンプレート材料としての展開を行った。

3-2 実験項

3-2-1 試薬及び溶媒

（1）*sec*-ブチルリチウム
関東化学より購入した 1.07 M のヘキサン／シクロヘキサン混合溶液の *sec*-BuLi をそのまま用いた。

（2）ジメチルアミノメチルフェロセン
Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（3）ヨウ化メチル
Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（4）1,6-ジブロモヘキサン
TCI より購入したものをそのまま用いた。

（5）メタクリル酸
Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（6）水素化ナトリウム
TCI より購入したものをそのまま用いた。

（7）3-(3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo-[9.5.1.^{3,9}1.^{5,15}1^{7,13}] octasiloxan-1-yl) propyl methacrylate (MAPOSS)
Hybrid Plastics より購入し、メタノールを用いて再結晶を行い精製したものを用いた。

（8）炭酸水素ナトリウム
高橋藤吉商店より購入したものをそのまま用いた。

（9）1,1-ジフェニルエチレン (DPE)

Aldrich より購入したものに *n*-ブチルリチウムを入れ、系が赤くなったのを確認し、減圧蒸留を行い精製したものを用いた。

（10）塩化リチウム (LiCl)

関東化学より購入したものを真空オーブン内 180 °C で一晩乾燥して用いた。

（11）テトラヒドロフラン (THF)

ダイヤケミカルより購入したものにナトリウムを入れ、窒素下蒸留を行い精製したものを用いた。

（12）ジメチルホルムアミド (DMF)

Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（13）*n*-ヘキサン

ゴードーより購入したものをそのまま用いた。

3.2.2　測定機器

1. NMR スペクトル 測定

日本電子 JEOL FNM-AL 300 (300MHz) NMR スペクトロメータにより測定した。

2. 赤外吸収スペクトル測定 (IR)

日本分光 FT/IR-460plus フーリエ変換赤外分光光度計により測定した。

3. 熱重量分析 (TGA)測定

Seiko SSC/6000 (TG/DTA 6200)により測定した。

サンプルは 5 mg 程度とし、50 mL min^{-1} の窒素気流下で昇温および降温速度は 10 °C min^{-1} の条件で測定を行った。

4. 示差走査熱量 (DSC)測定

Seiko SSC/6000 (DSC 6200)により測定した。

測定条件は TGA と同様。

5. 小角 X 線回折 (SAXS)および広角 X 線回折 (WAXS)測定

台湾 National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC)にて BL17B3 ビームラインを借り測定を行った。Monochromatic X-ray beams of 10.5 keV (λ = 1.1809 Å)

6. 走査型電子顕微鏡観察 (SEM)

Hitachi S-4800 SEM により測定した。

7. 透過型電子顕微鏡観察 (TEM)

JEOL 社製 JEM-200CX にて測定した。

すべてのサンプルは、エポキシ樹脂で包埋しマイクロトームによって 70 nm 切片に切り出したものを使用した。

8. X 線光電子分光測定 (XPS)

XPS は AlKα線 (hν = 1486.6 eV)を光源として測定を行った。

9. 排除体積クロマトグラフィー測定 (SEC)

Shodex GPC-101 により測定した。

検出器として Shodex RI-71 を使用し、Shodex KF-802 および Shodex KF-806M のカラムを用いた。

3.2.3　合成項

3.2.3.1. Hydroxymethylferrocene の合成

ヒドロキシメチルフェロセンは過去の報告に従い合成を行った [35]。撹拌子および滴下ロートを備えた300 mLナスフラスコにヨードメタン 21.9 g (0.155 mol)およびメタノール (25.0 mL)を秤量し、ジメチルアミノメチルフェロセン 25.0 g (0.103 mol)のメタノール溶液 (20.0 mL)をゆっくり滴下し、室温で4時間反応させた。反応後、ジエチルエーテルを加えることで析出した固体をろ別することにより *N,N,N*-trimethylaminomethyl-ferrocene iodine (I)を得た (37.2 g, 94%)。得られた *N,N,N*-trimethylaminomethyl-ferrocene iodine (I) (20.0 g, 0.052 mol)に2N水酸化ナトリウム水溶液 (200 mL)を加え、8時間還流させた。その後、反応混合液をジエチルエーテルで希釈し、有機層を飽和食塩水で3回洗浄を行った。有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、ろ過、減圧留去することにより黄色固体を得た。得られた黄色固体を *n*-ヘキサンを用いて再結晶することで黄色針状結晶の目的物を得た (8.11 g, 72%)。 m.p.; 77−78 °C

^{1}H NMR ($CDCl_3$, r.t): δ = 1.53 (1H, −OH), 4.24 (7H, H), 4.26 (2H, H), 4.32 (2H, −CH_2) ppm.

3.2.3.2. 1-Bromo-6-ferrocenylmethoxy-hexane の合成

撹拌子を備えた100 mLナスフラスコに水素化ナトリウム 0.79 g (0.033 mmol)、THF (10.0 mL)を秤量した後、1,6-ジブロモヘキサン 8.08 g (0.033 mmol)およびヒドロキシメチルフェロセン 7.25 g (0.033 mmol)のDMF/THF (20/20 mL)溶液を窒素気流下0 °Cに保ちながらゆっくり加えた。24時間後、反応混合液を *n*-ヘキサンで希釈し、DMF を除くため飽和食塩水を用いて3回洗浄を行った。その後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去することで、濃赤色液体を得た。得られた濃赤色液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: *n*-ヘキサン)により精製を行い、溶媒を減圧留去することにより、濃赤色液体の目的物を得た (7.20 g, 18.9 mmol, 57%)。

IR (KBr): 3094, 2954, 2867, 1100, 1000, 654 cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, rt): δ 4.89 and 4.26−4.09 (9H, cyclopentadienyl), 3.40 (m, 4H, −CH_2−O−CH_2−ferrocene), 1.84 (m, 2H, Br−CH_2−CH_2−), 1.58 (m, 4H, alkyl chain), 1.38 (m, 4H, alkyl

chain) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, rt):δ 83.6, 77.2, 69.7, 69.4, 69.0, 68.3, 33.9, 32.7, 29.5, 27.9, 25.3 ppm.

3.2.3.3. フェロセン含有モノマー (MAHFC)の合成

撹拌子を備えた 100 mL ナスフラスコに 1-ブロモ-6-フェロセニルメトキシヘキサン 1.50 g (3.95 mmol)、DMF (24.0 mL)、少量のヒドロキノン、および別途調製したメタクリル酸塩 (メタクリル酸 0.68 g (7.90 mmol)および炭酸水素ナトリウム 0.79 g (7.90 mmol)を混合することで調製した)を秤量し、窒素雰囲気下 100 °C の下 6 時間反応を行った。反応終了後、反応混合溶液を *n*-ヘキサンを用いて希釈し、有機層を飽和食塩水で 3 回洗浄した。その後、有機層を硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を減圧留去することにより濃赤色液体を得た。得られた濃赤色液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン)により精製することで、濃赤色液体の目的物を得た (1.31 g, 3.42 mmol, 86%)。

IR (KBr): 3093, 2951, 2869, 1730, 1640, 1100, 1000 cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, rt): δ 6.10 (s, 1H, C=CH_2), 5.56 (s, 1H, C=CH_2), 4.26−4.13 (br, 11H, cyclopentadienyl and −COO−CH_2−), 3.39 (br, 2H, −O−CH_2−ferrocene), 1.95 (s, 3H, −CH_3), 1.54 (m, 4H, alkyl chain), 1.34 (s, 4H, alkyl chain) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, rt): δ 1637.3, 136.3, 127.2, 125.0, 83.5, 79.7, 77.4, 69.6, 69.2, 68.9, 68.2, 64.5, 29.4, 28.4, 25.7, 18.2 ppm.

3.2.3.4. MAHFC のアニオン重合

撹拌子を備えた重合容器に塩化リチウム 15.0 mg (0.36 mmol)、THF (40 mL)を秤量し、アルゴン下-78 °C まで冷却させた。次いで、-78 °C の下、系内がわずかに黄色になるまで *sec*-BuLi を加え、重合容器を室温に戻し、系が無色になるまで静置した。その後、重合容器を再び-78 °C まで戻し、1.07 M の *sec*-BuLi ヘキサン/シクロヘキサン溶液 0.024 mL (0.027 mmol)を加えた。その後、重合容器に DPE 0.025 mL (0.14 mmol)を添加し、系内が赤色に変化することを確認し 30 分反応させた。次に、MAHFC 0.30 g (0.78 mmol)の THF 溶液 (4.0 mL)をキャヌラーを用いて激しく撹拌している重合容器へ投入した。系は赤色からモノマー特有のオレンジ色へと変化した。-78 °C の 8 時間反応を行った後、脱気したメタノールを系内に加えること

で反応を停止させた。その後、反応溶液を大量のメタノールに注ぎ込むことで、重合物を得た (0.28 g, 92%)。
IR (KBr): 3093, 2951, 2869, 1730, 1640, 1100, 1000 cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, rt): δ 4.26−4.13 (br, cyclopentadienyl), 3.89 (br, −O−*CH_2*−ferrocene), 3.40 (br, −O−*CH_2*−CH_2,), 1.85−1.78 (m, main chain), 1.56−1.34 (br, alkyl side chain), 0.85 (m, α*CH_3*) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, rt): δ 177.7, 83.7, 69.8, 69.4, 69.0, 68.44, 68.40, 54.1, 51.8, 44.8, 44.5, 29.6, 28.1, 25.8 ppm.

3.2.3.5. リビングアニオン重合による PMAPOSS-*b*-PMAHFC の合成

撹拌子を備えた重合容器に塩化リチウム 15.0 mg (0.36 mmol)、THF (40 mL)を秤量し、アルゴン下-78 °C まで冷却させた。次いで、-78 °C の下、系内がわずかに黄色になるまで *sec*-BuLi を加えた後、重合容器を室温に戻し、系が無色になるまで静置した。その後、重合容器を再び-78 °C まで戻し、1.07 M の *sec*-BuLi へキサン/シクロヘキサン溶液 0.024 mL (0.027 mmol)を加え、次に重合容器へ DPE 0.025 mL (0.14 mmol)を添加し、系内が赤色に変化することを確認した。30 分間反応させた後に MAPOSS 0.50 g (0.50 mmol)の THF 溶液 (4.0 mL)をキャヌラーを用いて激しく撹拌している重合容器へ投入した。系は赤色から無色へと変化した。8 時間後、MAHFC 0.40 g (0.78 mmol)の THF 溶液 (4.0 mL)をキャヌラーを用いて激しく撹拌している重合容器へ投入した。系は無色からモノマー特有のオレンジ色へと変化した。-78 °C の下 8 時間反応を行った後、脱気したメタノールを系内に加えることで反応を停止させた。その後、反応溶液を大量のメタノールに注ぎ込むことにより、重合物を得た。
IR (KBr): 3094, 2953, 2868, 1730, 1643, 1260, 1100, 1000 cm^{-1}. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, rt): δ 4.25−4.10 (br, ferrocene, PMAHFC), 3.86 (br, −O−*CH_2*−ferrocene), 3.37 (br, −O−*CH_2*−CH_2, PMAHFC), 1.84−1.78 (br, main chain −*CH_2*, −*CH*, PMAPOSS, PMAHFC), 1.53-1.31 (br, alkyl side chain, PMAHFC), 0.98 (br, isobutyl −C(*CH_3*)$_2$, PMAPOSS), 0.81 (m, *αCH_3*, PMAPOSS and PMAHFC), 0.55 (br, -Si*CH_2*, PMAPOSS) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$, rt): δ 177.7, 176.9, 83.7, 69.8, 69.4, 69.0, 68.44, 68.40, 67.2, 54.1, 51.8, 45.2, 44.8, 44.5, 29.6, 28.1, 26.0, 25.8, 25.7, 25.5, 24.0, 23.8, 22.5, 22.4, 21.8, 8.4 ppm.; ^{29}Si NMR ($CDCl_3$, rt): δ −67.6, −67.9 ppm.

3.3 結果と考察

POSS の特性を活かしたジブロック共重合体薄膜のテンプレート材料開発を目的とし、側鎖にフェロセンおよび POSS を有するジブロック共重合体を設計した。一般にフェロセニル基を側鎖に有するポリマーは、ガラス転移点 (T_g)が高いため明確なミクロ相分離構造が形成しにくいとされている。そこで、重合官能基とフェロセニル基の間にアルキル鎖を挟む分子設計を行い、フェロセン含有ポリマーの T_g を下げる設計を行った。これにより、Si および Fe 原子を有するブロック共重合体薄膜よりミクロ相分離構造を形成できるようになり、薄膜テンプレート材料への展開が可能になると考えた。

3.3.1 MAHFC の合成と構造解析

本章で用いるフェロセンを側鎖に有するモノマーは、フェロセニル基および重合性官能基であるメタクリレート基の間にスペーサーとしてアルキル基を挟んだ化合物を用いた。アルキル基としては液晶性物質のスペーサー基として良く用いられるヘキサメチレン基を選択した。設計したモノマーは、ジメチルアミノフェロセンを出発物質として **Figure 3-3-1** に従い合成した。まず、ヒドロキシメチルフェロセンを合成し、得られた化合物と 1,6-ジブロモヘキサンとのエーテル化を行うことで、1-ブロモ-6-フェロセニルメトキシ-ヘキサンを合成した。次にメタクリル酸とのエステル化反応を行い、濃赤色のフェロセン含有メタクリレートモノマー (MAHFC)を得た。得られた化合物の構造解析は ^{1}H、^{13}C NMR および IR スペクトル測定により行った。

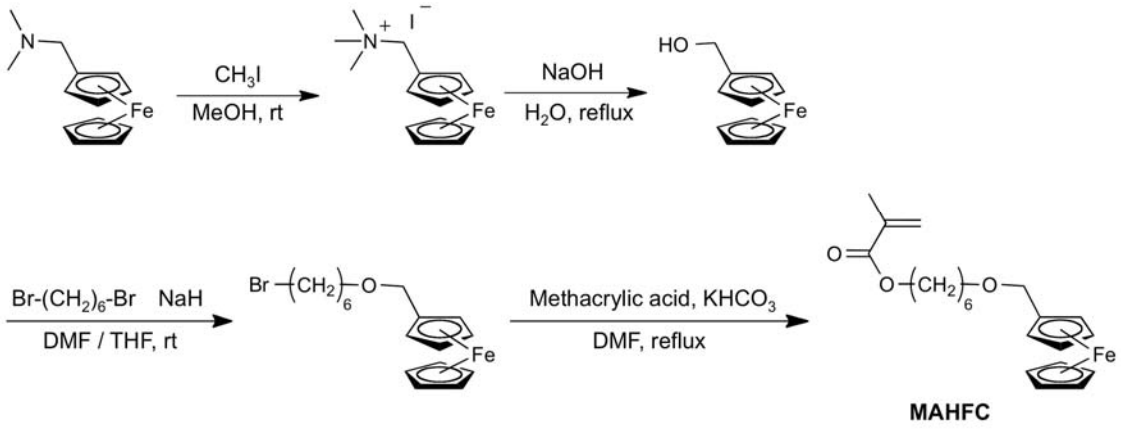


Figure 3-3-1. Synthetic scheme of ferrocene containing monomer (MAHFC).

Figure 3-3-2 に MAHFC の ^{1}H および ^{13}C NMR スペクトル測定の結果を示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果、アルケン (CH_2=C-)に相当する 1, 2 のシグナルが 6.10 および 5.56 ppm に観測されたとともに、フェロセンのシクロペンタジエニルに基づくシグナルが 4.16 から 4.26 ppm に見られた。また、^{13}C NMR スペクトル測定の結果、136.3 および 125.0 ppm に炭素-炭素二重結合由来のシグナルおよび 68.4 から 69.8 ppm にシクロペンタジエニルに基づく 10 本のシグナルが観測された。また、IR スペクトル測定を行った結果、2951 cm^{-1} に C-H 伸縮振動に基づくシグナルが見られ、エステルの C=O 伸縮に基づくシグナルが 1730 cm^{-1} に観測されたとともに、アルケンの C=C 伸縮に相当する 1640 cm^{-1} のシグナルが見られた。以上すべてのシグナルを明確に帰属することができたことから、目的とする MAHFC が得られていることがわかった。

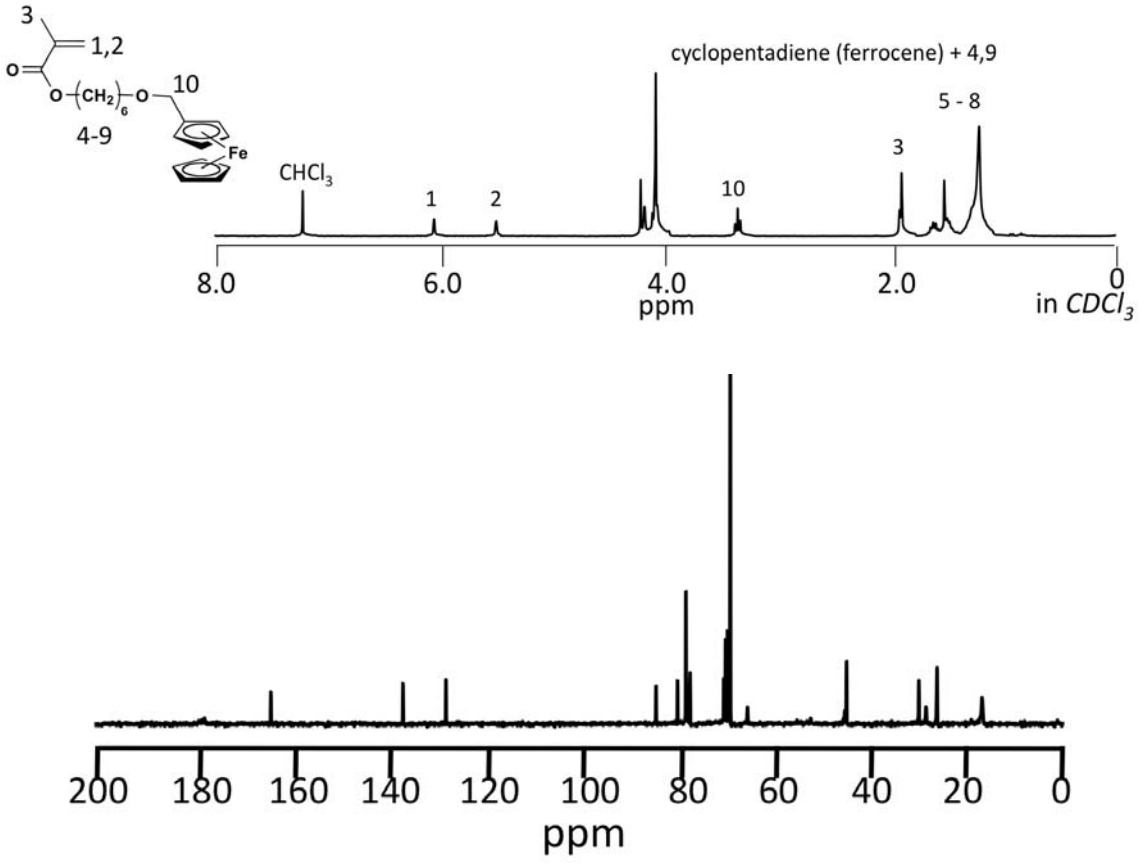


Figure 3-3-2. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of MAHFC in $CDCl_3$.

3.3.2 MAHFC のアニオン重合

MAHFC の単独重合は、分子量および分子量分布の制御が可能なリビングアニ

オン重合法を用いて行った (**Figure 3-3-3**)。

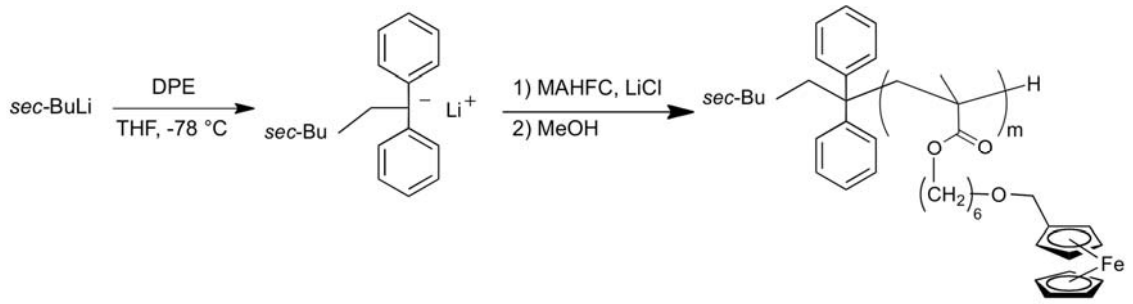


Figure 3-3-3. Synthesis of PMAHFC homopolymer by living anionic polymerization.

sec-BuLi と DPE を反応させることで得られる 1,1-ジフェニル-3-メチル-ペンチルリチウムを開始剤とし、5 倍過剰の LiCl を添加した後、MAHFC の重合を THF 中-78 °C で 8 時間行った。8 時間後、-78 °C の下で少量のメタノールを加え、反応を停止させた。反応停止後、反応溶液を大量のメタノールに注ぎ込み、重合物を沈殿させた。沈殿物は橙色固体であり、ろ液は未反応のモノマーやオリゴマーに起因する着色がなく無色透明であった。また、ポリマー収率は定量的であったことから、重合は定量的に進行していることが示唆された。得られた重合物を精製するため、再度 THF に溶解させ大量のメタノールに注ぎ込むことで再沈殿を 2 度行った。得られた重合物の構造解析は、^{1}H、^{13}C NMR スペクトル測定および IR スペクトル測定により行った。また、分子量 (M_n)および分子量分布 (M_w/M_n)に関する知見を得るため、SEC 測定を行った。重合物の ^{1}H NMR スペクトルを測定した結果、アルケン (CH_2=C-))に相当する 6.10 および 5.56 ppm のシグナルが消失し、4.1-4.3 ppm にはフェロセンに由来するシクロペンタジエニル基のシグナルが観測された (**Figure 3-3-4**)。^{13}C NMR スペクトル測定の結果、アルケンに由来する 136.3 および 127.3 ppm のシグナルが消失し、68.4 から 69.8 ppm にシクロペンタジエニルに基づくシグナルが観測された。^{1}H、^{13}C NMR および IR スペクトル測定における全てのシグナルを明確に帰属することができた。また、SEC 曲線は、狭い単峰性のピークを示しており、M_n および M_w/M_n はそれぞれ 11 000 g mol^{-1} および 1.09 であった (**Figure 3-3-5**)。以上より、MAHFC のアニオン重合を行うことで狙い通りの分子量 (M_{ncalc} = 10 900 g mol^{-1})および狭い分子量分布のポリマーが得られたことから、MAHFC の重合はリビング的に進行していることがわかった。

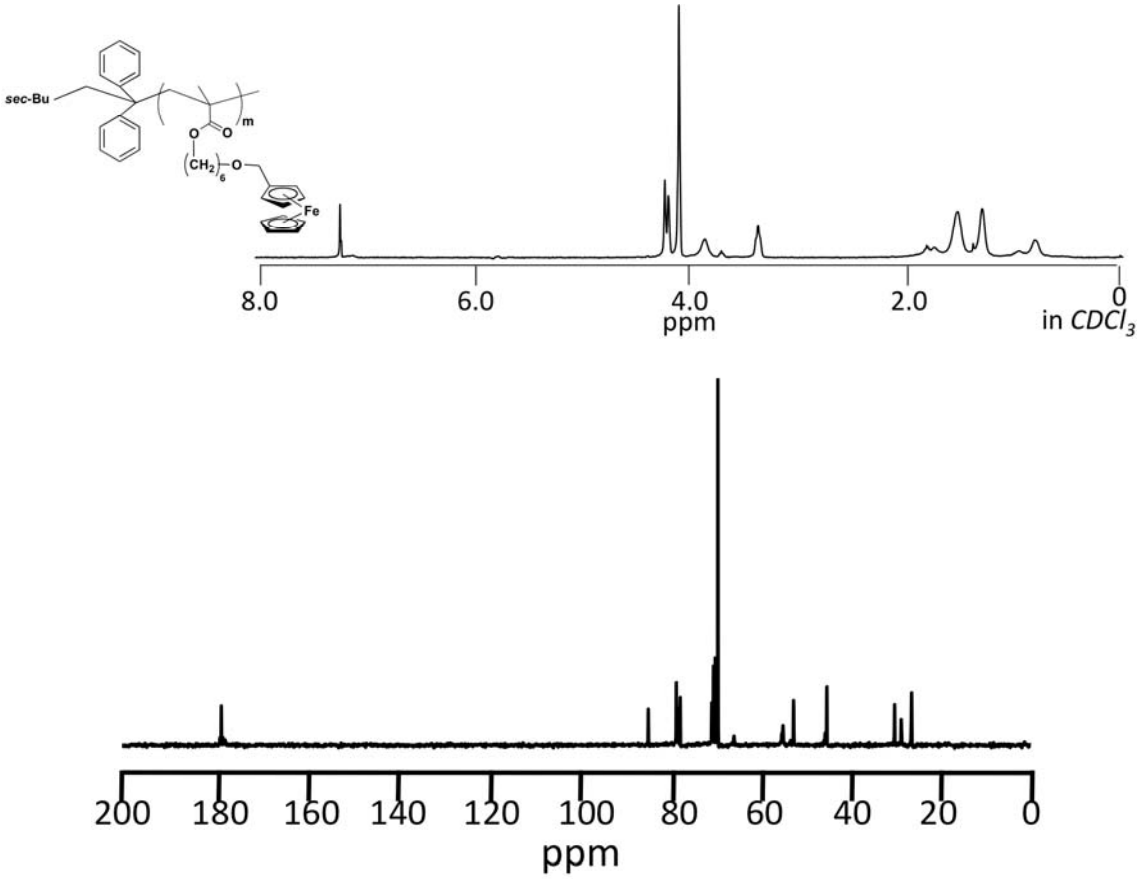


Figure 3-3-4. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of PMAHFC in $CDCl_3$.

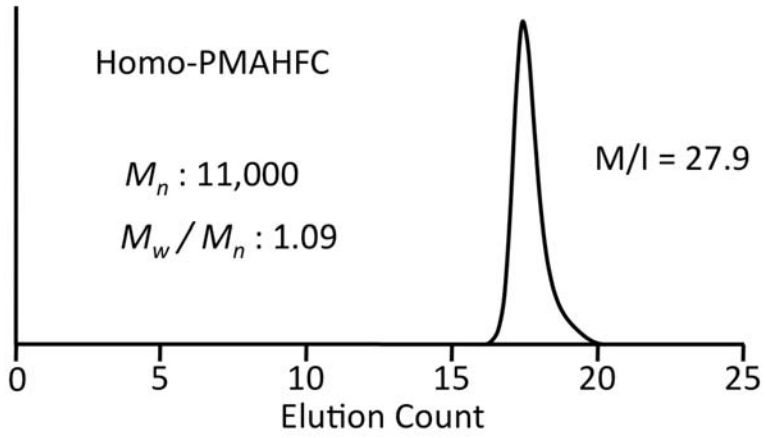


Figure 3-3-5. SEC curve of PMAHFC homopolymer.

3.3.3 PMAHFC-*b*-PMAPOSS の合成および構造解析

次に、MAHFC の単独重合の結果を基に、目的とする PMAPOSS-*b*-PMAHFC

ブロック共重合体の合成を行った (**Figure 3-3-6**)。

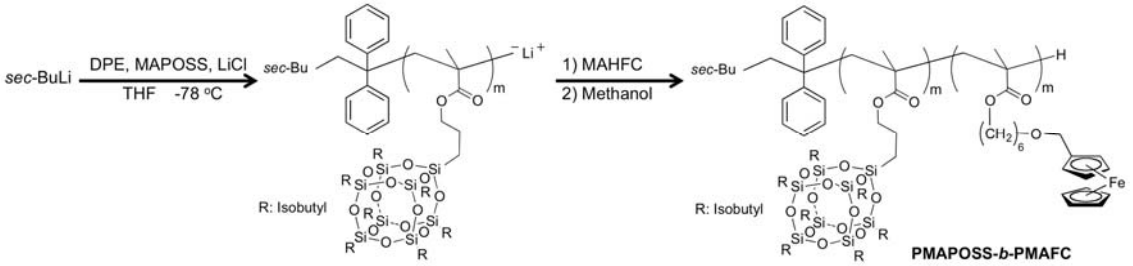


Figure 3-3-6. Synthesis of PMAPOSS-*b*-PMAHFC by living anionic polymerization.

まず 1st モノマーとして MAPOSS の重合を行った後、2nd モノマーとして MAHFC を添加することで、ブロック共重合体の合成を行った。反応は均一系で進行し、反応停止まで沈殿物が生じることはなかった。得られたポリマーの同定は ^{1}H、^{13}C、^{29}Si NMR および IR スペクトル測定を用いて行った。また、分子量に関する知見を得るために SEC 測定を行った。

Figure 3-3-7 に PMAPOSS-*b*-PMAHFC ジブロック共重合体の ^{1}H、^{13}C および ^{29}Si NMR スペクトル測定の結果を示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果から、0.59 ppm に PMAPOSS のメチレン (-OSiCH$_2$)プロトンに起因するシグナルが見られ、4.1-4.3 ppm には PMAHFC のフェロセンに由来するシクロペンタジエニル基のシグナルが観測された。^{13}C NMR スペクトル測定の結果、177.7 および 176.9 ppm にエステルのカルボニルに由来するシグナル、68.4 から 69.8 ppm にシクロペンタジエニルに起因するシグナルおよび 8.2 ppm に PMAPOSS に由来するシグナルをそれぞれ観測することができた。さらに、^{29}Si NMR スペクトル測定を行った結果、-67.6 および-67.9 ppm に PMAPOSS の-Si-O-に基づくシグナルを観測することができた。以上のように、全てのシグナルを明確に帰属することができた。

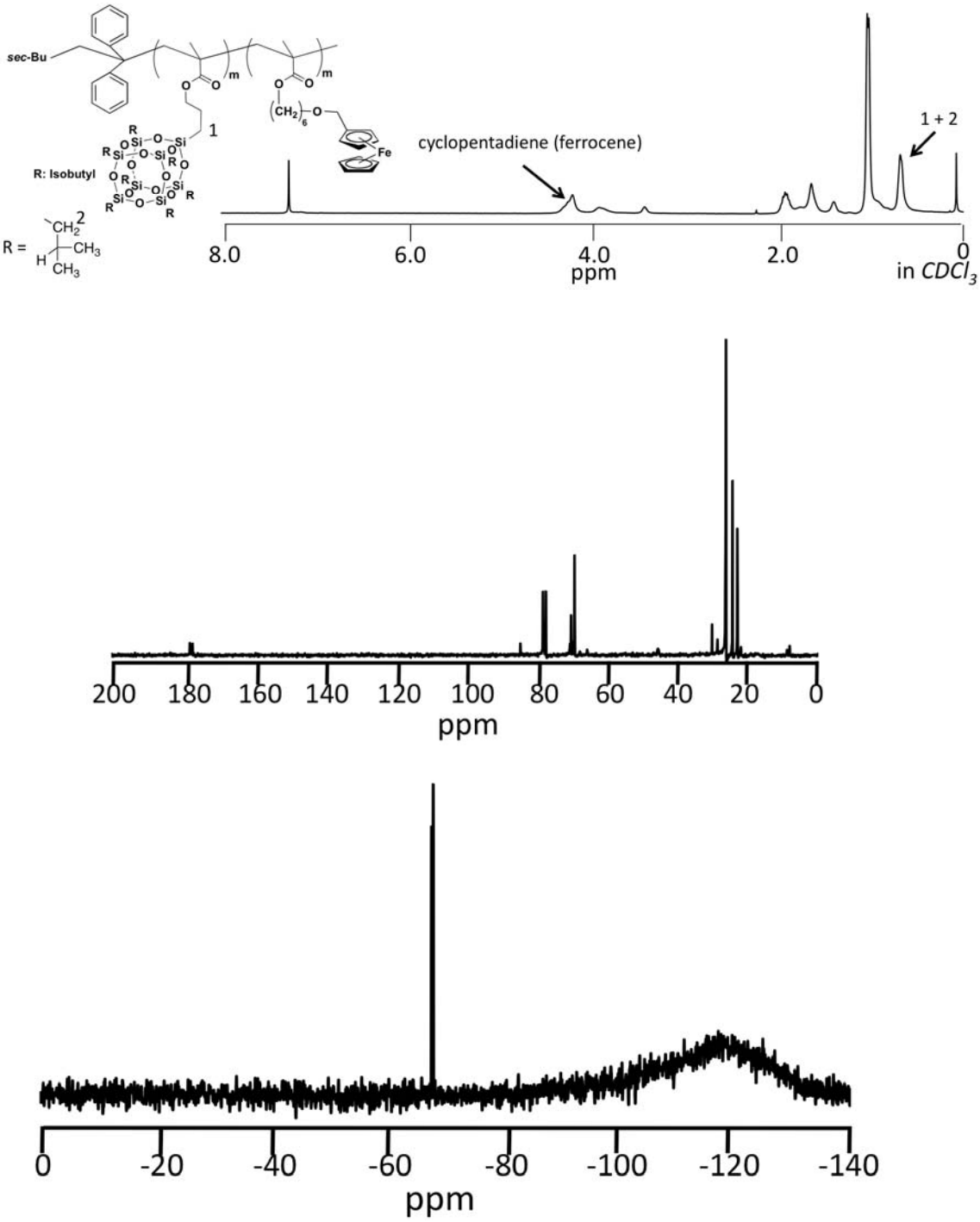


Figure 3-3-7. ^{1}H, ^{13}C, and ^{29}Si NMR spectra of PMAPOSS-*b*-PMAHFC in $CDCl_3$.

また、得られたポリマーの SEC 曲線は前駆体ポリマーである PMAPOSS と比較して高分子量側へと移動していることがわかった (**Figure 3-3-8**)。また、合成したすべてのポリマーの分子量分布は M_w/M_n = 1.08 以下であり、反応はリビン

グ的に進行していることがわかった。PMAPOSS-*b*-PMAHFCs の組成比は、^{1}H NMR スペクトル測定により得られる PMAPOSS の Si 隣接のメチレンプロトン(-Si-C*H*$_2$-)と PMAHFC のシクロペンタジエニルの積分比、および SEC 測定により得られた M_n の値から算出した。

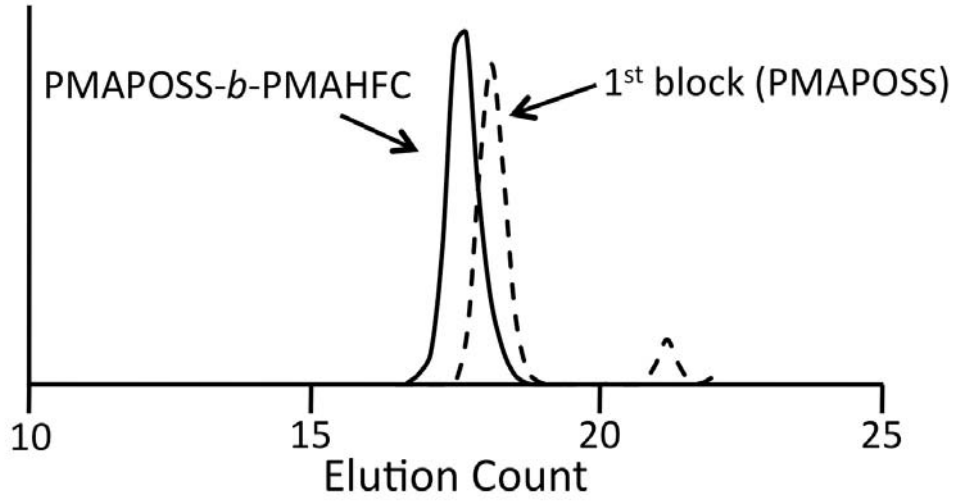


Figure 3-3-8. SEC curves of PMAPOSS-*b*-PMAHFC (solid line) and PMAPOSS (dashed line).

以上の結果から、目的とする PMAPOSS-*b*-PMAHFC が得られていることがわかった。また、本研究では分子量および組成比の異なる PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1**, **2** 及び **3** の合成を行った(**Table 3-3-1**)。

Table 3-3-1. Characteristics of Block Copolymers Based on SEC and ^{1}H NMR Analyses

PMAPOSS-*b*-PMAHFC	M_n[a]	M_w[a]	PDI[a]	wt% PMAPOSS[b]	wt% PMAHFC[b]
1	16,300	17,300	1.06	75	25
2	49,000	52,600	1.07	67	33
3	56,100	60,400	1.08	42	58

[a]Measured by SEC, relative to PS linear standard. [b]The numbers refer to the final composition determined by SEC calibrated against PS linear standard and integrations from ^{1}H NMR spectrum.

次に、得られた PMAHFC および PMAPOSS-*b*-PMAHFC の熱的特性を調べるために、TGA および DSC 測定を行った。TGA チャートからは 300 °C および 382 °C に 2 段階の重量損失が観測され、それぞれ PMAHFC および PMAPOSS の

熱分解開始温度に基づく温度であると考えられる。この結果を基に、DSC 測定を行った。DSC に用いたサンプルは、測定前にサンプルの熱履歴を消すため、10 °C min^{-1} の割合で 200 °C まで昇温し、窒素気流下で 10 分間保持した。その後、-50 °C まで冷却した後、10 °C min^{-1} の昇温速度で 200 °C まで測定を行った。PMAHFC の DSC チャートからは、昇温過程において 13 °C 付近に T_g に基づくベースラインシフトが観測された。この結果から PMAHFC の T_g は、ポリ(フェロセニルメチルメタクリレート)の T_g (185 °C)と比較すると顕著に低下していることがわかった。これは、フェロセンユニットと重合官能基との間にアルキル鎖を導入することにより、側鎖の柔軟性が増加しフェロセン間に働く相互作用が緩和されたため、T_g の低下に繋がったと考える。また、PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** の DSC 測定結果からは、13 °C にベースラインシフトのみが観測された (**Figure 3-3-9**)。

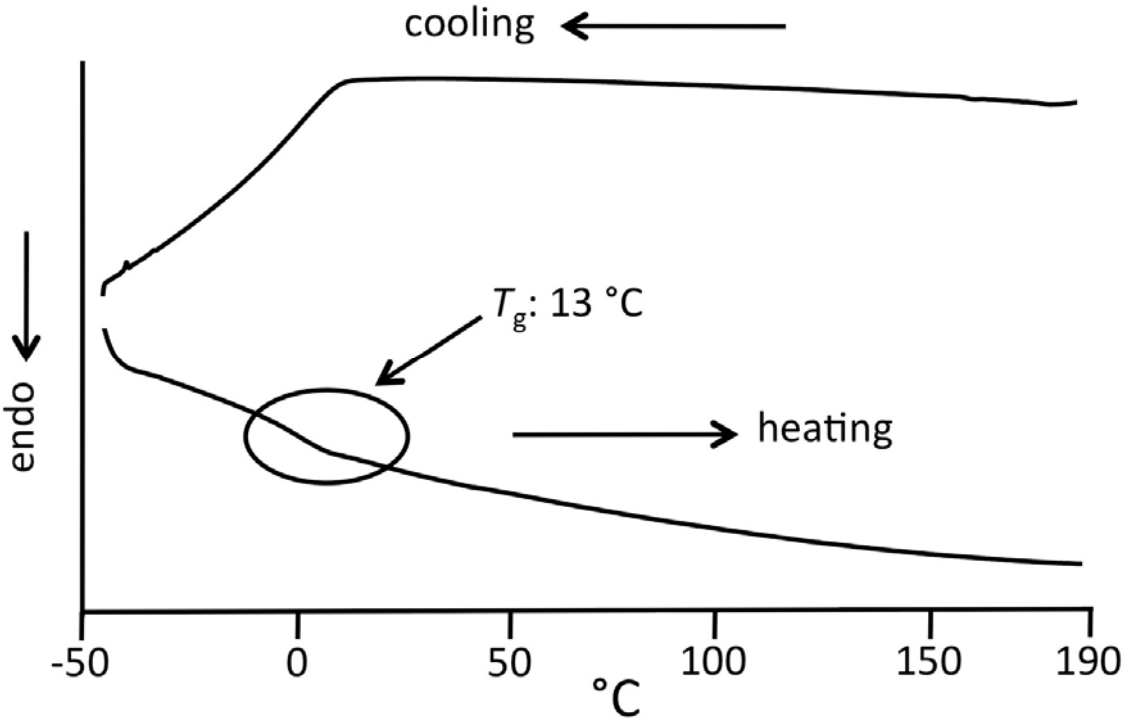


Figure 3-3-9. DSC traces of PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** (from -50 °C to 190 °C).

3.3.4 PMAHFC-*b*-PMAPOSS のバルク構造解析

次に得られたジブロック共重合体がバルク内部に形成するミクロ相分離構造を調べるため、WAXS、SAXS 測定および TEM 観察を行った。測定に用いたサンプルは PMAHFC-*b*-PMAPOSS のクロロホルム溶液を調製し、室温で徐々に溶

媒を揮発させることにより作製した。

Figure 3-3-10 に SAXS および TEM 測定の結果を示す。SAXS 測定の結果、PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1** (PMAHFC = 25 wt%)からは二次の反射が観測され、その割合は 1 : $3^{1/2}$ であった。また、TEM 測定の結果、PMAHFC をマイナードメインとするシリンダー構造が観測され、SAXS 測定の結果を強く指示する結果となった。TEM 観察において、染色処理は行わずに観測している。PMAPOSS-*b*-PMAHFC は Fe および Si 原子を含有しているため、各ブロックセグメントの電子密度の差から PMAHFC セグメントは黒色部位に、PMAPOSS セグメントは白色部位に相当すると考えられる。また、PMAHFC 成分を 33 wt%に増加した PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** の場合、SAXS 測定からはラメラ構造に起因する 1 : 2 : 3 : 4 : 5 の割合となる 5 次の反射が観測され、一次の反射から算出した恒等周期長は 49 nm であった。また、TEM 観察からはラメラ構造が観測され、TEM 像から見積もった周期長は SAXS より算出した値と良い一致を示した。一方、PMAPOSS-*b*-PMAHFC **3** (PMAHFC = 58 wt%)はミクロ相分離構造を形成するのに十分な分子量および組成比であるが、SAXS 測定および TEM 観察からはミクロ相分離構造に起因する明確なミクロ相分離構造は観察されなかった。

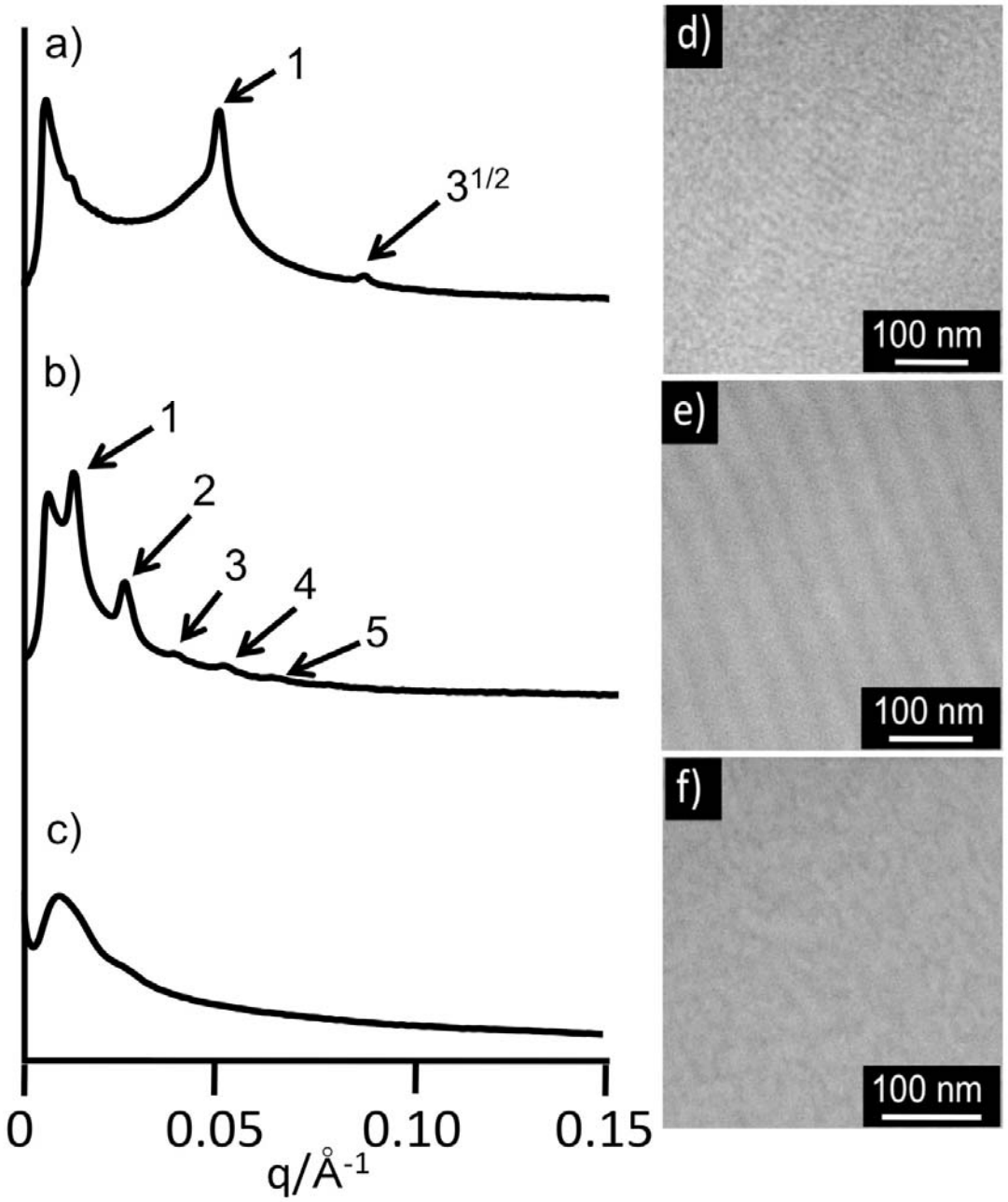


Figure 3-3-10. SAXS profiles (a, b, c) and TEM images (d, e, f) of PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1-3** ;a) and d) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1**, b) and e) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** and c) and f) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **3**.

更なる構造解析を行うため、WAXS 測定を行った (**Figure 3-3-11**)。ブロック共重合体サンプルの WAXS 測定を行った結果、PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1** および **2** からは恒等周期長が 2.5-2.7 nm に相当する回折ピークが観測されたが、**3** から

は反射が観測されなかった。この回折ピークは、PMAPOSS 鎖間の距離に相当する反射であると考えられる [36]。以上の結果から、ブロック共重合体における PMAHFC の体積分率が低い場合、ミクロ相分離および PMAPOSS 成分の凝集が観測された。

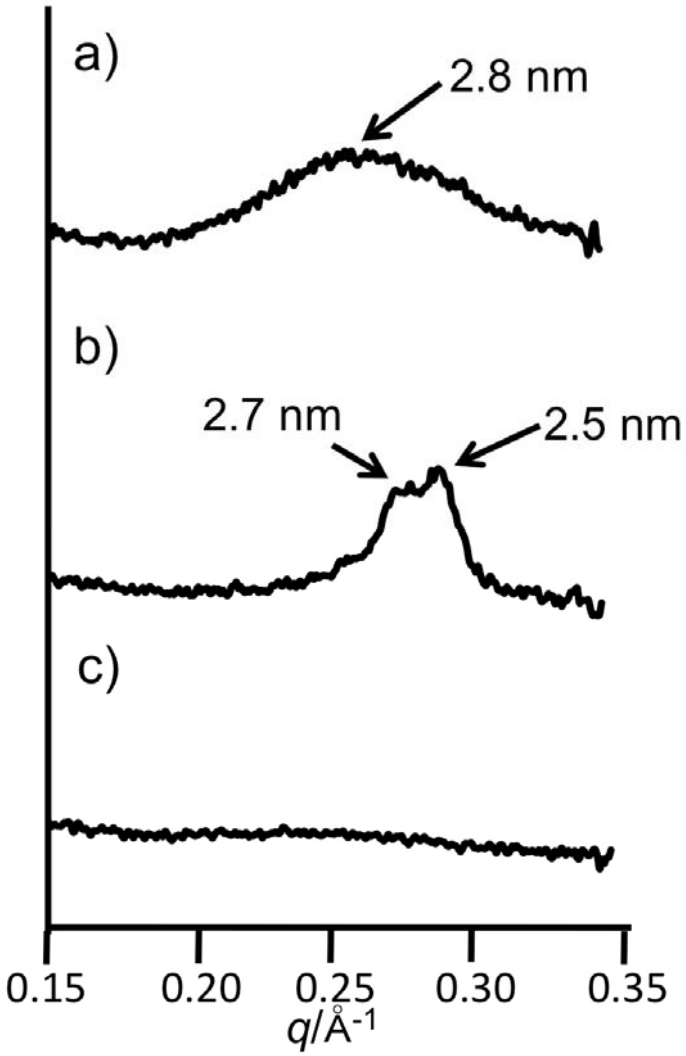


Figure 3-3-11. WAXS profiles of a) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1,** b) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** and c) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **3**.

3.3.5 PMAHFC-*b*-PMAPOSS の薄膜構造解析

次いで、薄膜内部に形成するミクロ相分離構造を調べるため、PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1** および **2** の THF 溶液 (1.0-2.0%, w/w)を Si 基板上にスピンコートし、薄膜を作製した。薄膜作製の前に Si 基板は piranha 溶液 (30% H_2O_2/70% H_2SO_4, v/v)を用いて 110 °C で 2 時間洗浄を行った。洗浄後、蒸留水で

洗浄し、窒素気流により乾燥を行った。ブロック共重合体薄膜の表面構造は、SEM を用いて観察した。また、膜厚はエリプソメトリーを用いて測定した。PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** の THF 溶液をスピンコートすることで作製した as-cast 薄膜からは、明確なミクロ相分離構造を形成していないことが SEM 観察よりわかった。また、得られた薄膜の膜厚は 47 nm であった。次に、ブロック共重合体薄膜内部に規則的なミクロ相分離構造を形成させるため、熱または溶媒アニーリングを行った。まず、PMAHFC の T_g および PMAPOSS の T_m 以上の温度となる 180 °C で熱アニーリングを行ったが、構造に顕著な変化は見られなかった。そこで、溶媒蒸気によるアニーリングを行った。アニーリングには PMAPOSS に対して選択的な溶媒である二硫化炭素 (CS_2) を用いて行った [15]。PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1** および **2** の薄膜サンプルを CS_2 の飽和蒸気にそれぞれ 5 分および 10 分間曝した結果、どちらの薄膜サンプルからもライン状のナノ構造を構築することが SEM 観察によりわかった (**Figure 3-3-12** a,b)。その相間隔は、それぞれ 19 および 46 nm であった。また、この条件下で得られた薄膜は de-wetting 等の膜形状の変化は見られず、平坦な膜を維持していることが SEM 観察よりわかった。PMAPOSS セグメントは Si 原子を含有していることから、PMAHFC セグメントに比べてより二次電子を放出しやすいため、SEM 像における白色部分が PMAPOSS に、黒色部分が PMAHFC に相当する像であると考えられる。

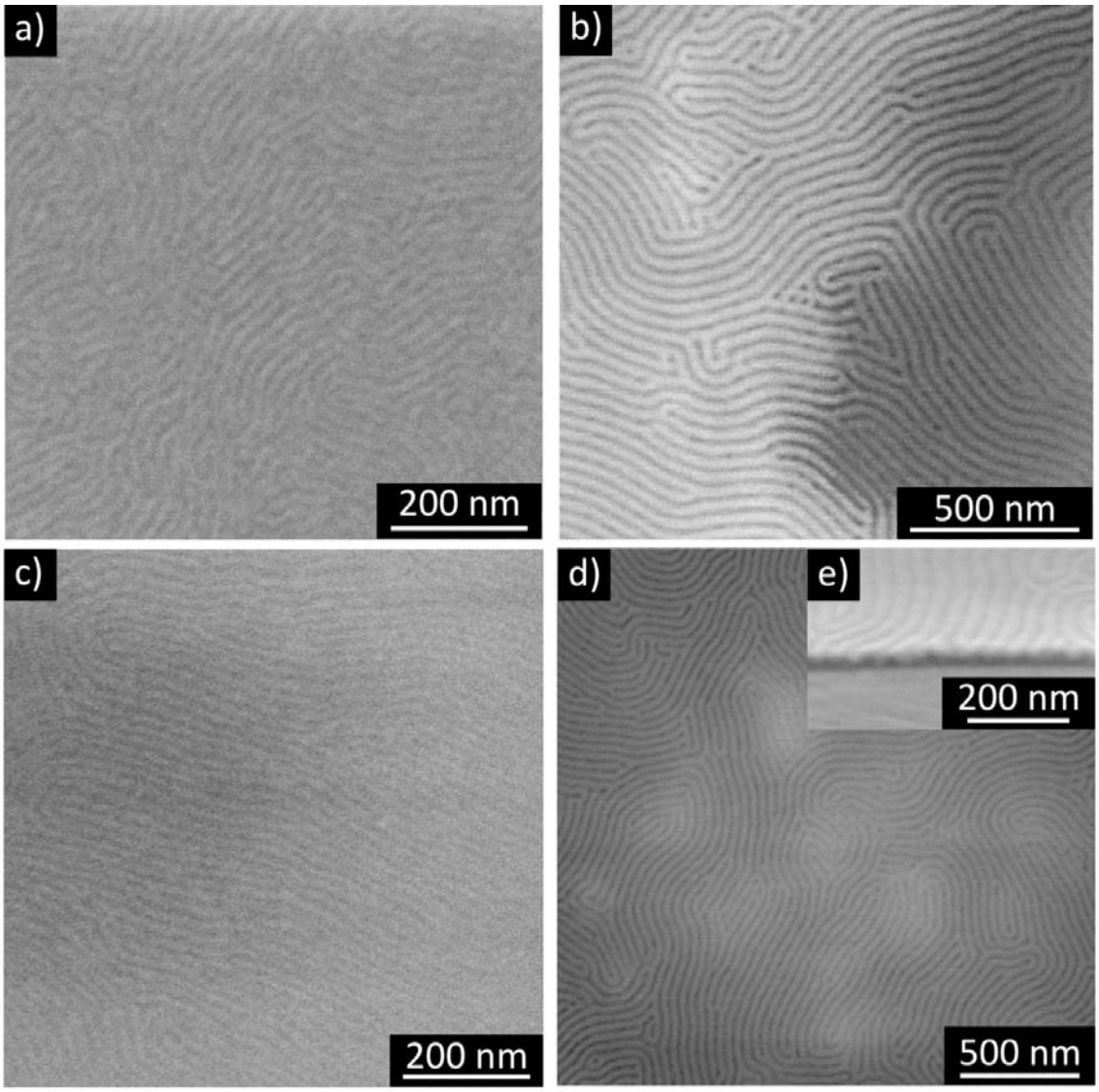


Figure 3-3-12. SEM images of thin films after solvent annealing with CS_2 a) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1**, b) PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2**, c) oxygen plasma treated PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1,** and d) oxygen plasma treated PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2**, the inset e) is the cross-sectional SEM image of d).

次いで、酸化鉄のパターン構造を構築させるため、PMAPOSS-*b*-PMAHFC 薄膜に 30 秒間酸素プラズマエッチング処理を行った。酸素プラズマエッチング処理後の薄膜は、ミクロ相分離構造を維持しており、処理前後による変化は見られなかった (**Figure 3-3-12** c-e)。**Figure 3-3-12** e に PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** 薄膜の断面像を示した。この像から厚み 47 nm で垂直ラメラ構造を形成していることがわかった。また、断面像は平滑ではなく、波打った状態であることが見て

とれる (**Figure 3-3-13**)。無機成分である Si および Fe 原子の含有量を考えると、それぞれ 23.7 %および 14.5 %となることから、PMAPOSS および PMAHFC 成分間の酸素プラズマエッチング耐性が異なり、PMAHFC 成分の膜減少量が大きくなり波打った状態になったと考えられる。

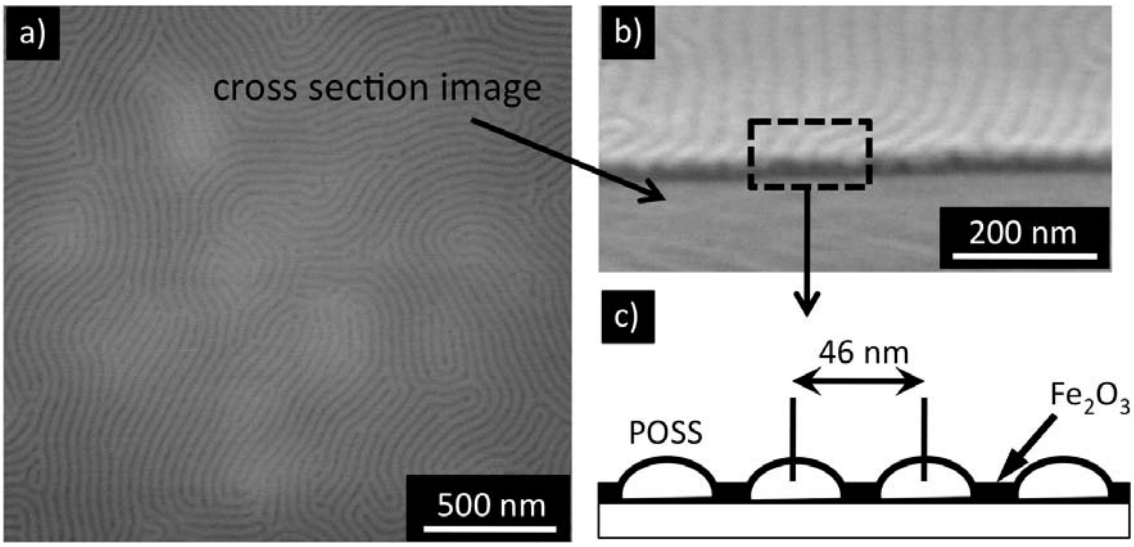


Figure 3-3-13. SEM images of a),b) figure 3-3-12 d) and e), and c) schematic illustration of cross section image of b).

次に、得られた薄膜表面に酸化鉄が形成されているかを調べるために XPS 測定を行った。薄膜サンプル(PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1**)の XPS 測定を行った結果、$Fe_{2p3/2}$ に基づく 711 eV のシグナルが観測された (**Figure 3-3-14**)。これは、ブロック共重合体薄膜表面においてフェロセン部位が酸化され、Fe_2O_3 を形成していることを示している。以上の結果から、明確なミクロ相分離構造を形成した PMAPOSS-*b*-PMAHFC 薄膜に酸素プラズマエッチング処理を行うことで、ミクロ相分離に基づく構造を維持したままライン状のパターン構造からなる酸化鉄アレイが得られることがわかった。

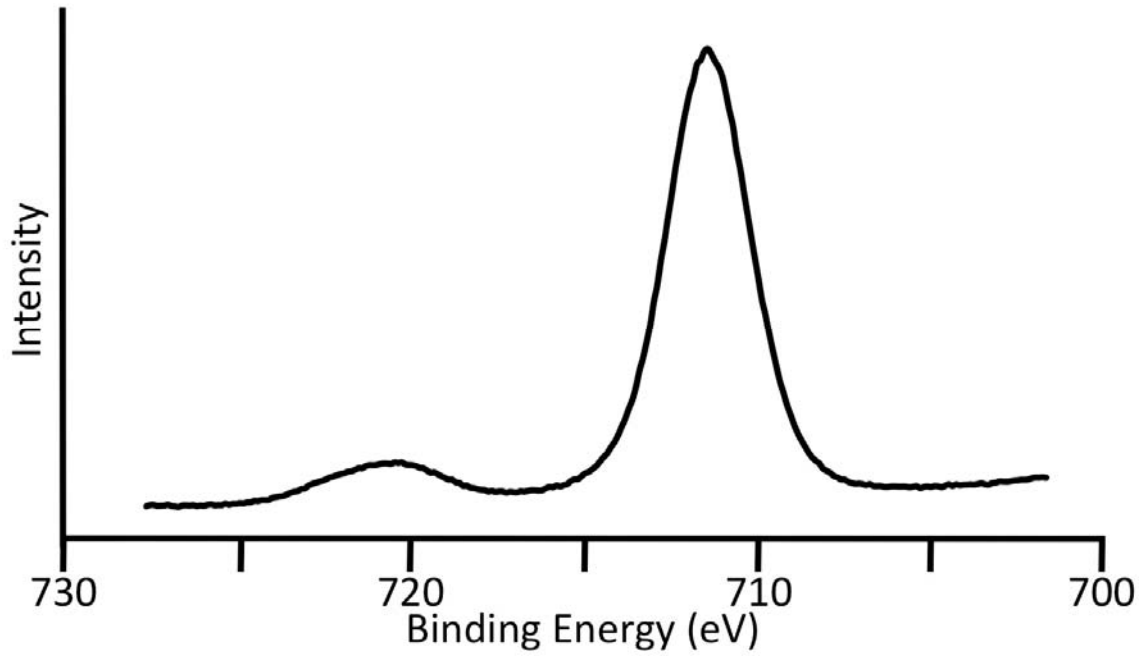


Figure 3-3-14. XPS scan in range of 730-700 eV of oxygen plasma treated PMAPOSS-*b*-PMAHFC **1** thin film.

3.3.6 薄膜テンプレート材料への展開

CNT を生成する代表的な方法に、化学気相成長法 (CVD)がある [37-39]。一般的に CVD 法は様々な物質の薄膜を形成できる蒸着法の一つであり、チャンバー内で加熱した基板上に目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給することで、基板表面または気相中での化学反応により基板上に薄膜を作製できる。この方法において、供給するガスをアセチレン等の炭素源とすることで CNT の合成が可能になる。炭素源を分解する際、その方法の違いにより、Thermal CVD (TCVD)法と Plasma-enhanced CVD (PECVD)法 [40] とに大別される。前者は炭素源の分解を熱エネルギーのみで行う方法であり、後者はプラズマエネルギーで分解を支援する方法となる。また、その両方を組み合せた方法もある。一般的に TCVD 法の装置は簡便でありスケールアップも容易、かつ低コストで大量の CNT を合成できるが、成長方向の制御ができない。一方、PECVD 法は炭素源を電離させ、カーボンや水素などのイオンを基板に衝突させ CNT を成長させるため、イオン衝突により基板表面にダメージを与えてしまうが、CNT の成長方向を制御できる、といった特徴を持つ。

本実験においては、水素、酸素およびアセチレンを供給し、得られた酸化鉄

アレイ基板を触媒金属として TCVD 法または TCVD と PECVD 法を組み合せた方法を用いて CNT の合成を試みた。まず下準備として、酸素プラズマエッチング処理を行った PMAPOSS-*b*-PMAHFC 薄膜 (**Figure 3-3-15**a)を 700 °C まで加熱し、30 分間静置することで余分な炭素源を取り除いた。この際、ある程度の秩序性を持つミクロ相分離構造が SEM 観察によりわかった (**Figure 3-3-15**b)。次に、この基板をチャンバー内に入れ 700 °C の下、水素ガスを供給し 20 分間保持しておくことで、酸化鉄を還元し鉄触媒アレイを作製した。その後、水素および酸素ガスを 100 sccm の流量で流し、プラズマ照射の有無の条件で、アセチレンガスを 25 sccm の流量で 1 分間流した。

その結果、TCVD と PECVD を組み合せた方法からは、CNT が得られなかったが、TCVD 法で行った場合には基板を覆い尽くす程の CNT が得られた。プラズマ照射した場合 CNT は得られなかったが、これは Fe 触媒が発生したプラズマイオンにより削り取られてしまったためであると考えられる。そのため、さらなる厚膜化等により Fe 触媒の絶対量を増やすことで改善できるようになると考える。一方、TCVD 法を用いた場合、基板上に CNT が生成したが SEM 観察によりブロック共重合体のミクロ相分離構造を反映した形で CNT を得ることはできなかった (**Figure 3-3-15** c,d)。PECVD での結果を鑑みると、生成した Fe 触媒は非常に微細かつ微量であると思われる。一般的に受け入れられている CNT の成長機構としては、まず分解された炭素が基板上の金属ナノ微粒子中に溶解し、過飽和になった後に析出し成長していくと考えられている [41,42] (**Figure 3-3-16**)。そのため、CNT サイズと金属触媒サイズには相関があるとされている。実際に SEM 像より CNT の直径を見積もると、その大きさは 4 nm 程度であることから Fe 触媒のサイズも 4 nm 程度であると考えられる。これらの結果から、TCVD 法を用いた場合、Fe 触媒は微細であり活性表面積が大きいことから、非常に触媒活性が高くなり基板を覆い尽くす程の CNT が生成したと考えられる。

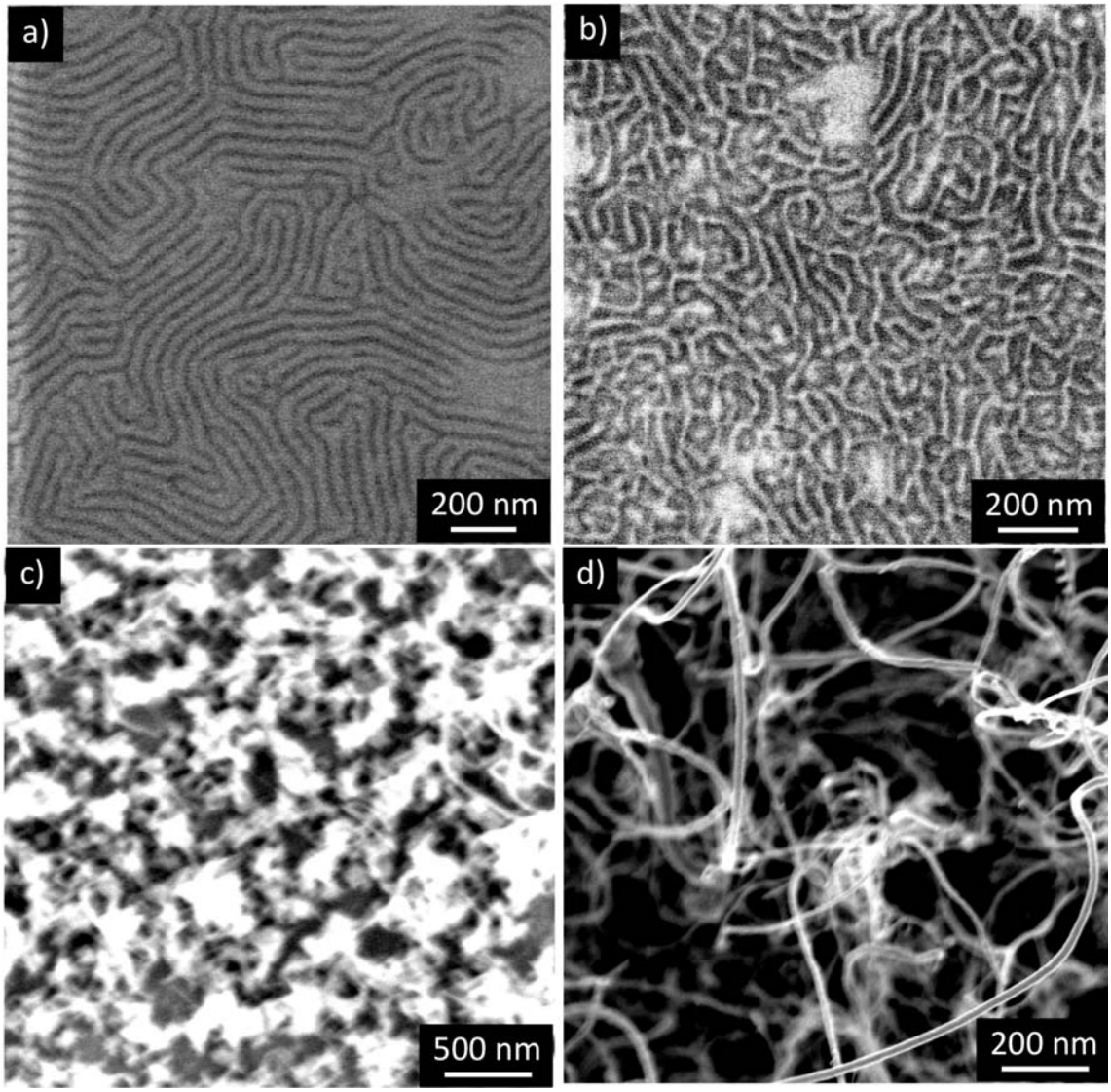


Figure 3-3-15. SEM images of PMAPOSS-*b*-PMAHFC **2** thin films a) oxygen plasma treated, b) thermal treated at 700 °C, c) after growth CNT by TCVD method**,** and d) high magnification image of c).

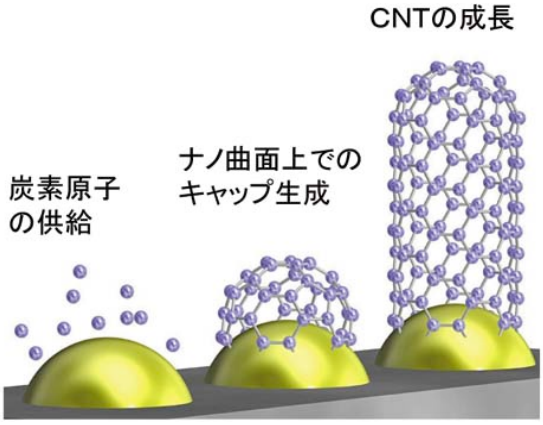


Figure 3-3-16. Schematic illustration of growth CNT on matal catalyst.
JST H.P.より抜粋 http://www.jst.go.jp/kisoken/nano/fruit/contents/article/1a-11.html

以上のことから、PMAPOSS-*b*-PMAHFC ジブロック共重合体を用いたミクロ相分離薄膜より、4 nm 直径の CNT を合成できることがわかった。この結果は、PMAPOSS-*b*-PMAHFC ブロック共重合体薄膜は CNT 合成の基板材料として潜在的な機能を備えていることが示唆された。そのため、膜厚を制御しプラズマ照射に耐え得る触媒量の Fe 層を形成することにより、POSS 含有ジブロック共重合体のテンプレート材料は CNT を合成する機能を十分に発現できる可能性が示された。得られた CNT は、形成させたミクロ相分離薄膜の構造を反映していなかったが、ブロック共重合体薄膜の配向・配列制御を進めることでこれらの課題は解決できると考えられる。

3-4 まとめ

PMAPOSS ジブロック共重合体を用いた薄膜テンプレート材料への展開を目的とし、フェロセンおよび POSS を側鎖に有するメタクリレート誘導体からなる組成を変化させた 3 種のブロック共重合体 (PMAHFC-*b*-PMAPOSS)をリビングアニオン重合により合成した。得られたポリマーは狙い通りの分子量と狭い分子量分布を有しており、リビング的に重合が進行することがわかった。また、PMAHFC の含有率が 33 wt%以下である場合、PMAHFC-*b*-PMAPOSS より明確なミクロ相分離構造が見られることがわかった。

得られた PMAHFC-*b*-PMAPOSS 薄膜に対して、180 °C で熱アニーリングを行った場合にはミクロ相分離構造を観察できなかったが、CS_2 溶媒アニーリングを 10 分程度行うことで明確なライン構造が得られた。また、ライン構造を形成し

たミクロ相分離薄膜に対して酸素プラズマ照射を行うことで、構造を維持したままライン状の酸化鉄アレイを作製できることがわかった。これらの結果を基に、ナノテンプレート材料として CNT の合成を行ったところ、ミクロ相分離構造を反映した CNT の成長はできなかったものの、直径数 nm 程度の単層 CNT が得られることがわかった。

以上のことから、PMAPOSS の特徴とフェロセン含有ポリマーを組み合せることで、安定なミクロ相分離構造を形成させることが可能となり PMAPOSS のガイドラインに沿った Fe 触媒アレイが作製でき、CNT 合成テンプレート材料としての可能性を示すことができた。

3.5 参考文献

[1] Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A., *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1583.

[2] Park. C.; Yonn, J.; Thomas, E. L., *Polymer*, **2003**, 44, 6725.

[3] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L., *Adv. Mater.,* **2006**, 18, 2505.

[4] Park, M; Harison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H., *Science*, **1997**, 276, 1401.

[5] a) Hawker, C. J.; Russell, T. P., *MRS Bull.* **2005**, 30, 952. b) Bang, J.; Jeong, U.; Ryu, D. Y.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4769.

[6] Ruzette. A. V.; Leibler, L., *Nat. Mater.,* **2005**, 4, 19.

[7] Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I. *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ 2007.

[8] Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*, VCH, Weinheim, Germany 2004.

[9] Wohrle, D.; Pomogailo, A. D.; *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2003.

[10] Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheats, J.; Zeldin, M. *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*, Wiley, New York 2003.

[11] Rehahn, M. "Organic-Inorganic Hybrid Polymers," in: *Synthesis of Polymers: A Volume of the Materials Science and Technology Series*, A.-D. Schluter, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1999.

[12] Nguyan, P.; Gomez-Elipe, P.; Manners, I., *Chem. Rev.* **1999**, 99 (6), 1515.

[13] Manners, I., *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 179.

[14] Hirai, T.; Leolukman, M.; Liu, C. C.; Han, E.; Kim, Y. J.; Ishida, Y., Hayakawa, T.; Kakimoto, M.; Nealey, P. F.; Gopalan, P., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 4334.

[15] Tada, Y.; Yoshida, H.; Ishida, Y.; Hirai, T.; Bosworth, J. K.; Dobisz, E., Ruiz, R.; Takenaka, M.; Hayakawa, T.; Hasegawa, H., *Macromolecules*, **2012**, 45, 292.

[16] DeHeer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D., *Science*, **1995**, 270, 1179.

[17] Tens, S. J.; Vershueren, A. R. M.; Dekker, C., *Nature*, **1998**, 393, 49.

[18] Lee, D. H.; Shin, D. O.; Lee, W. J.; Kim, S. O., *Adv. Mater.,* **2008**, 20, 2480.

[19] Javey, A.; Dai, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11942.

[20] Li, Y.; Kim, W.; Zhang, Y.; Rolandi, M.; Wang, D.; Dai, H., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105 (46), 11424.

[21] Cheung, C.; Kurtz, A.; Park, H.; Lieber, C. M., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2429.

[22] An, L.; Owens, J. M.; McNeil, L. E.; Liu, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13688.

[23] Lu, J. Q.; Kopley, T. E.; Moll, N.; Roitman, D.; Chamberlin, D.; Fu, Q.; Liu, J.; Russell, T. P.; Rider, D. A.; Manners, I.; Winnik, M. A., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2227.
[24] Lu, J.; Yi, S. S.; Kopley, T.; Qian, C.; Liu, J.; Gulari, E., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (13), 6655.
[25] Lastella, S.; Jung, Y. J.; Yang, H. C.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Ryu, C. Y.; Rider, D. A.; Manners, I., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1791.
[26] Temple, K.; Kulbaba, K.; Power-Billard, K. N.; Manners, I.; Leach, K. A.; Xu, T.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 297.
[27] Hinderling, C.; Keles, Y.; Stockli, T.; Knapp, H. F.; de los Arcos, T.; Oelhafen, P.; Korczagin, I.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; Pugin, R.; Heinzelmann, H., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 876.
[28] Lu, J. Q.; Rider, D. A.; Onyegam, E.; Wang, H.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Cheng, Q.; Fu, Q.; Liu, J., *Langmuir*, **2006**, 22, 5174.
[29] Pittman, C. U.; Hirao, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **1997**, 15, 1677.
[30] Higashihara, T.; Faust, R., *Macromolecules*, **2007**, 40, 7453.
[31] Yan, F.; Higashihara, T.; Mosurkal, R.; Li, L.; Yang, K.; Faust, R.; Kumar, J., *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **2008**, 45, 910.
[32] Yang, Y.; Xie, Z.; Wu, C., *Macromolecules*, **2002**, 35, 3426.
[33] Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M., *Macromo. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1463.
[34] Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M., *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 889.
[35] Lindsay, J. K.; Hauser, C. R., *Org. Chem.*, **1957**, 22, 355.
[36] Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835.
[37] Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N., *Science*, **1998**, 282, 1105.
[38] Rizzo, A.; Rossi, R.; Signore, M. A.; Piscopiello, E.; Capodieci, L.; Pentassuglia, R.; Dikonimos, T.; Giorgi, R., *Diamond. Relat. Mater.*, **2008**, 17, 1502.
[39] Zaretskiy, S. N.; Hong, Y. K.; Ha, D. H.; Yoon, J.-H.; Cheon, J.; Koo, J.-Y., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 300.
[40] Fan, S.; Chapline, M. G., Franklin, N. R.; Tombler, T. W., Cassell, A. M.; Dai, H., *Science*, **1999**, 283, 512.

[41] Jourdain, V.; Kanzow, H.; Castigonolles, M.; Loiseau, A.; Bernier, P, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 364, 27.
[42] Choi, G. S.; Cho, Y. S.; Hong, S. Y.; Park. J. B.; Son, K. H.; Kim, D. J., *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 3847.

第四章 POSS 含有トリブロック共重合体の合成と機能化薄膜材料への展開

4.1 緒言

序論から本章に至るまで POSS 含有ジブロック共重合体の自己組織化に基づくナノ構造を利用したブロック共重合体リソグラフィーやテンプレート材料に関して述べてきた。本章では、複雑な構造[1-21]や特性[22-26]を発現できる ABC トリブロック共重合体に着目し、ABC トリブロック共重合体の構造に基づく特性を踏まえて、機能性ポリマーである PMAPOSS を導入した設計を行い、新規薄膜材料の創製を目的とした。分子設計としては、とりわけ B セグメントに注目し、①PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS、②PS-*b*-PMMA-*b*-PMAPOSS の二つを設計し、得られるポリマーのミクロ相分離構造の調査を行った。

下記に分子設計指針に関して述べる。

①PS-*b*-PMAPOSS は、2 章でも述べたように、POSS 間の凝集力の高さから迅速なミクロ相分離構造の形成が困難となっている。PI は PB と同様、ガラス転移点が低く、表面エネルギーが低い。そのため、PS-PMAPOSS 間に PI を組み合せれば、得られるポリマー鎖全体の運動性が増し迅速なミクロ相分離構造の形成が期待できる。また、PI の表面エネルギーは PS に比べて低いため、基板に対してミクロ相分離構造が垂直配向できるようになると考えた。その際、薄膜材料への展開を考慮し、トリブロック共重合体の分子量は 30 000 程度とし、PS シリンダー構造となる組成比を狙い、PI 成分の分子量は小さくなるように設計した。

配向制御が可能になるという考えは、Stocker らによっても報告されている。彼らは、B 成分に A、C 成分よりも低い表面エネルギーの成分を導入し、ガラス基板上の膜内部に形成するミクロ相分離を調査した[27,28]。その A、B、C 成分としては、PS、ポリブタジエン(PB)、PMMA を選択している。また、B セグメントからの影響を調べるために、B セグメントの分子量は小さく設計されていた (M_{ntotal} = 225 000, A/B/C (wt%) = 0.45/0.06/0.49)。膜はポリマーのクロロホルム溶液 (10 wt%)をキャストし、1 週間かけて溶媒を揮発させ、さらに 100 °C で 24 時間熱アニーリングして作製している。その結果、ガラス基板上に PS-PMMA のラメラ構造が垂直配向し、PS 層内部に PB のスフィア構造が PMMA に沿うようなミクロ相分離構造を観察している。PB は表面エネルギーが他の二成分に比べ低

いため、空気表面に析出しやすい。そのため、PB が表面へ偏析すると共に共有結合している PS および PMMA セグメントも基板表面に析出し、垂直配向したラメラ構造が得られるようになったと考察している (**Figure 4-1-1**)。

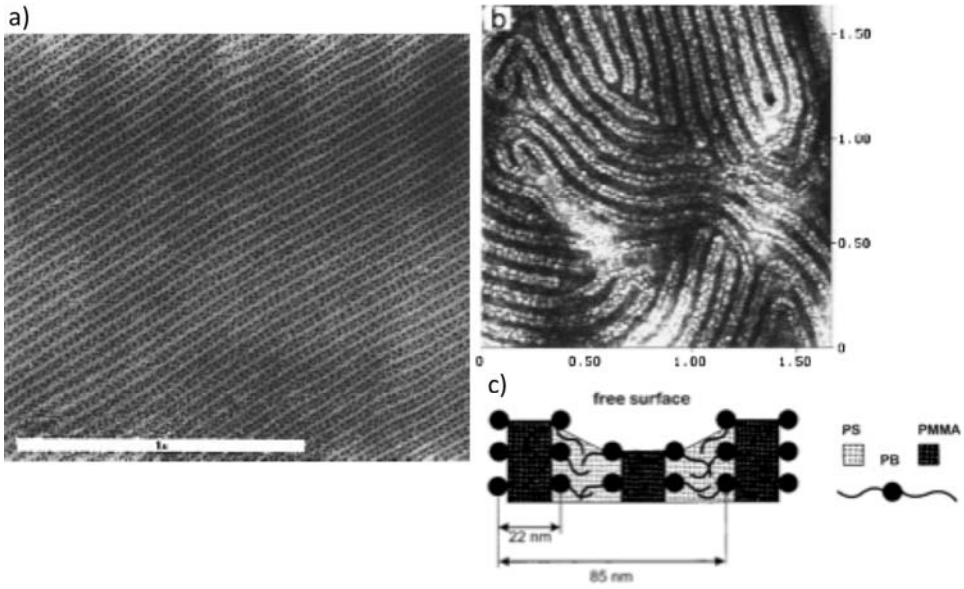


Figure 4-1-1. Microphase separated structure of PS-*b*-PB-*b*-PMMA a) TEM image stained with OsO_4 (white phase: PMMA, gray phase: PS, dark phase: PB), b) SFM image (height image), and c) structural model of the surface structured morphology.

②PS-*b*-PMMA のミクロ相分離挙動は数多くの研究者達により研究がなされており、熱アニーリング等によって容易に垂直配向のラメラやシリンダー構造を形成できることが知られている [29,30]。また、PMAPOSS は PS や PMMA に対して高い偏析を示すことが知られている。そのため、PMAPOSS セグメントをミドルセグメントに設計すれば、PMAPOSS の体積分率つまり分子量を低下させても、PS や PMMA と相溶することなくミクロ相分離が形成されると期待できる。その結果、得られる PS-PMMA のミクロ相分離構造内に極微細な PMAPOSS の構造体が形成されると考えた。例えば、PS-PMMA 間でラメラ構造を発現させれば、必然的に PS-PMMA 界面に存在する PMAPOSS も同時にラメラ構造が形成されると考えられる (**Figure 4-1-2**)。

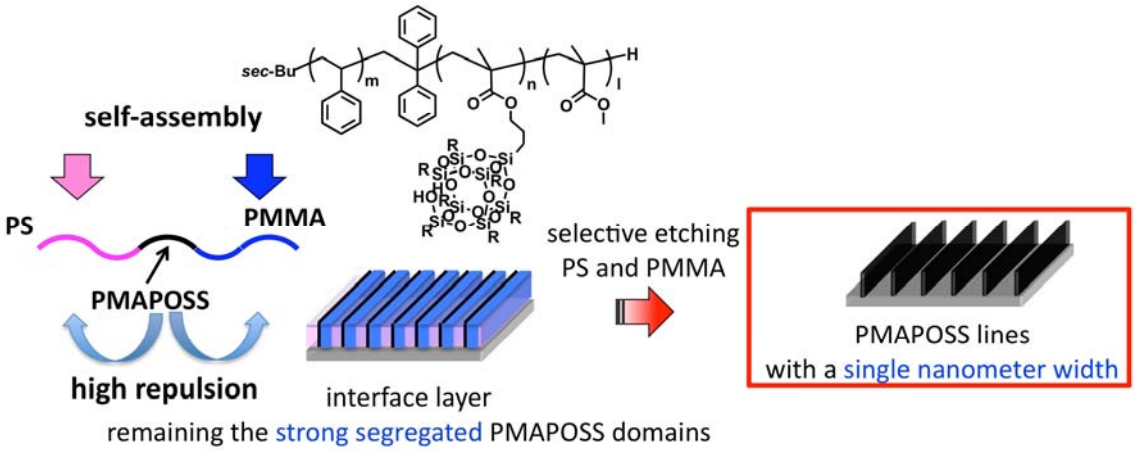


Figure 4-1-2. Strategy for creating ultra narrow line pattern.

A-*b*-PMAPOSS (A = PS や PMMA)を用いてこのような構造を形成させることを考えると、微細な PMAPOSS 成分を作製するために両成分の分子量を低下させればよいが、多くの場合、分子量の低下とともに相溶する可能性が高くなる。また、MAPOSS 成分の分子量のみを低下させると、重量分率が小さくなりスフィア等の構造体が形成されるようになる。よって、このような極微細な構造体をジブロック共重合体から形成させるのは容易でないと考えられる。従って、このような微細な構造体を形成させるための分子設計を打ち立てることは、従来にはない考え方の新規提案であり、新しい機能化材料の創製に繋がると考えられる。

4.2 実験項

4.2.1 試薬及び溶媒

（1）スチレン (St)

Aldrich より購入したものを水酸化ナトリウムで洗浄し、その後水素化カルシウム (CaH_2)存在下、減圧蒸留を行った。さらに、高真空下ジブチルマグネシウム (Bu_2Mg)を添加し、蒸留精製したものを用いた。

（2）3-(3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo-[9.5.1.^{3,9}1.^{5,15}1^{7,13}] octasiloxan-1-yl) propyl methacrylate (MAPOSS)

Hybrid Plastics より購入し、メタノールを用いて再結晶を行い精製したものを用いた。

（3）メタクリル酸メチル (MMA)

Aldrich より購入したものに CaH_2 を入れ、一晩撹拌した後、減圧蒸留を行い精製した。さらに、高真空下でトリエチルアルミニウム ($Al(Et)_3$)を加え、わずかに黄色に呈色したのを確認した後、蒸留したものを用いた。

（4）ジブチルマグネシウム

Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（5）1,1-ジフェニルエチレン (DPE)

TCI より購入したものに *n*-ブチルリチウムを加え、系が赤くなったのを確認し、減圧蒸留により精製したものを用いた。

（6）テトラヒドロフラン (THF)

ダイヤケミカルより購入したものにナトリウムを入れ、窒素下蒸留を行い精製したものを用いた。

（7）水素化カルシウム (CaH_2)

ナカライテスクより購入したものをそのまま用いた。

（8）*sec*-ブチルリチウム

関東化学より購入した 1.07 M (ヘキサン/シクロヘキサン混合溶液)の *sec*-ブチルリチウムをそのまま用いた。

（9）塩化リチウム

関東化学より購入したものを、真空オーブン内 180 °C で一晩乾燥したものを用いた。

（10）イソプレン

TCI より購入したものに CaH_2 を添加し、減圧蒸留により精製したものを用いた。

4.2.2　測定機器

1. NMR スペクトル 測定

Bruker DPX300 (300MHz)NMR スペクトロメータにより測定した。

2. 排除体積クロマトグラフィー測定 (SEC)

Asahi Techneion (AT-2002)により測定した。

検出器として Viscotek TDA model 302 triple detector を使用した。

3. 熱重量分析 (TGA)測定

Seiko SSC/6000 (TG/DTA 6200)により測定した。

サンプルは 5 mg 程度とし、50 mL min^{-1} の窒素気流下で昇温および降温速度は 10 °C min^{-1} の条件で測定を行った。

4. 示差走査熱量 (DSC)測定

Seiko SSC/6000 (DSC 6200)により測定した。

測定条件は TGA と同様。

5. 広角 X 線測定 (WAXS)

Bruker NanoSTAR により測定した。

6. 小角 X 線測定 (SAXS)

Bruker NanoSTAR により測定した。

7. 原子間力顕微鏡 (AFM)

Seiko SPA-400 により測定した。

8. 透過型電子顕微鏡観察 (TEM)

JEOL JEM-1010BS により測定した。

すべてのサンプルは、エポキシ樹脂で包埋しマイクロトームによって 70 nm 切片に切り出したものを使用した。

4.2.3　合成項

4.2.3.1 重合に関して

全ての重合は高真空下 (10^{-6} Torr)、ブレークシール法を用いて行った。重合反応前には全ガラス製の反応容器を 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム存在のヘプタン溶液を用いて洗浄を行った。

各段階の重合反応前に、必ず少量のサンプルを採取し M_n および M_w/M_n を決定した。モノマーおよび開始剤の濃度は 0.4-0.8 および 0.02-0.11 M として重合に使用に使用した。典型的な合成例を下記に示す。

4.2.3.2 PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.096 mmol)のヘプタン溶液 (1.60 mL)にスチレン (9.79 mmol)の THF 溶液 (12.1 mL)を-78 °C の下で加えることにより橙色へと変化することを確認し、10 分間反応させた。その後、イソプレン (11.2 mmol)の THF 溶液 (13.01 mL)を-20 °C の下で加えることにより黄色へと変化することを確認し、6 時間反応させた。反応後、DPE (0.163 mmol)の THF 溶液 (2.03 mL)を-78 °C の下で加えることにより濃赤色へと変化することを確認して 30 分反応させた。その後、LiCl (0.259 mmol)の THF 溶液 (2.61 mL)を加え、次に激しく撹拌しながら MAPOSS (1.03 mmol)の THF 溶液 (12.7 mL)を-78 °C の下で加え、6 時間反応させた。6 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに反応溶液を注ぎ込むことで再沈殿を行った。析出した白色固体をろ過し、ろ物を THF およびメタノールを用いて 2 度再沈殿を行い、精製した。その後、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことにより目的物を得た (収量 2.33 g、収率 87%)。

IR (KBr, cm^{-1}): 3078, 3026, 2954, 2871, 2850, 1942, 1733, 1642, 1601, 1492, 1454, 1411, 1375, 1332, 1231, 1105, 906, 886, 836, 745, 698. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.07 (m, aromatic, PS), 6.64 (m, aromatic, PS), 5.82-5.65 (m, -C=CH_2, PI), 5.10-4.73 (m, -C=C*H*CH_2-, -CCH_3=CH_2, PI), 3.87 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.12-1.66 (m, main chain -CH_2, -C*H*, (PMAPOSS, PS, PI), isobutyl -C*H*, (PMAPOSS), -CH_3, (PI)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.95 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 177.8, 149.5, 147.5, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 135.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 124.5, 110.9, 67.2, 47.8, 45.2, 42.4, 41.8, 41.0, 38.2, 39.7, 30.4, 29.5, 26.2, 24.3, 21.9, 19.5,

18.8, 17.4, 8.6.

4.2.3.5　PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.096 mmol)のヘプタン溶液 (1.60 mL)にスチレン (19.0 mmol)の THF 溶液 (22.3 mL)を-78 °C の下で加えることにより橙色へと変化することを確認し、10 分間反応させた。その後、DPE (0.301 mmol)の THF 溶液 (2.01 mL)を-78 °C の下で加えることにより濃赤色へと変化することを確認し、30 分反応させた。反応後、LiCl (0.359 mmol)の THF 溶液 (3.61 mL)を加え、次いで激しく撹拌しながら MAPOSS (0.50 mmol)の THF 溶液 (5.70 mL)を-78 °C の下で加え、6 時間反応させた。6 時間後、さらに MMA (19.1 mmol)の THF 溶液 (21.3 mL)を激しく撹拌しながら加え、30 分間重合を行った。その後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに反応溶液を注ぎ込むことで再沈殿を行った。析出した白色固体をろ過し、ろ物を THF およびメタノールを用いて 2 度再沈殿を行い、精製した。その後、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことにより目的物を得た (収量 4.03 g、収率 93%)。
IR (KBr, cm^{-1}): 3082, 3060, 3025, 3000, 2951, 2924, 2849, 1731, 1601, 1493, 1452, 1366, 1270, 1231, 1167, 1115, 1028. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ppm): δ 7.06-7.03 (m, aromatic, PS), 6.57-6.36 (m, aromatic, PS), 3.81 (br, -OCH_2, PMAPOSS), 3.59 (br, -OCH_3, PMMA), 2.06-1.72 (m, isobutyl –CH (PMAPOSS), main chain -CH_2, -CH, PS, PMAPOSS, PMMA), 1.4-1.39 (m, main chain –CH_2, PS), 1.01-0.94 (br, isobutyl –C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.84 (m, α CH_3, PMMA), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 178.0, 177.7, 176.9, 145.9, 145.5, 145.2, 144.9, 127.8, 127.5, 127.2, 125.5, 125.3, 54.0, 52.3, 51.7, 45.3, 44.7, 44.4, 43.6, 42.5, 40.2, 25.5, 23.7, 22.3, 22.2, 18.5, 16.3, 8.3 ppm. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$): δ -67.5, -67.8 ppm.

4.3 結果と考察

本章では、PMAPOSS 含有トリブロック共重合体を用いた機能性材料の創製を視野に入れ、PS、PI や PMMA セグメントと PMAPOSS の組み合わせによるトリブロック共重合体を合成し、得られるトリブロック共重合体から形成されるミクロ相分離構造を調べた。

4.3.1 PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体の合成

表題のトリブロック共重合体は、アニオン重合法により合成した。*sec*-BuLi を開始剤とし、THF 中-78 °C の下で各モノマーを逐次的に添加することで合成を行った。まず、スチレンの重合を行い、その後イソプレンを重合し、次いで DPE および LiCl を添加した後 MAPOSS の重合を行うことで PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体を合成した (**Figure 4-3-1**)。

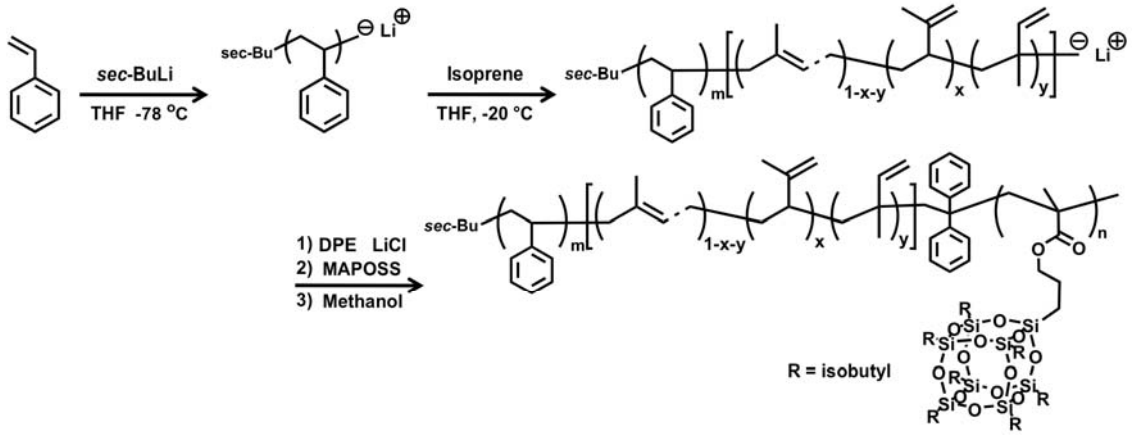


Figure 4-3-1. Synthetic scheme of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS triblock terpolymer.

得られたトリブロック共重合体の一次構造は ^{1}H、^{13}C NMR および IR スペクトル測定により同定を行った。**Figure 4-3-2** に ^{1}H NMR スペクトル測定の結果を示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果、PMAPOSS のメチレン基 (-OSiCH$_2$)に基づくシグナルが 0.60 ppm に観測され、PI のアルケン部位に由来するシグナルが 4.73-5.10 および 5.63-5.97 ppm に見られ、PS の芳香環に由来するシグナルが 7.06-6.36 ppm に観測することができた。^{13}C NMR スペクトル測定から 127-145 ppm に PS の芳香環に由来するシグナル、146-150 ppm に PI のビニル基に起因するシグナルおよび 178 ppm に PMAPOSS のカルボニルに由来するシグナルと 8.6 ppm に PMAPOSS の-Si-CH$_2$-に基づくシグナルをそれぞれ観測した。また、各段

階において得られるポリマーの SEC 測定を行ったところ、順次モノマーを添加することで SEC チャートは高分子量側へと移動していることが見てとれた。合成したすべてのトリブロック共重合体の SEC 解析の結果、分子量分布はすべて M_w/M_n = 1.06 以下の分子量分布の狭いポリマーが定量的に得られていることがわかった。以上のことから、逐次的にモノマーを添加することで副反応なく目的とする PMAPOSS 含有トリブロック共重合体が得られることがわかった。

また、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS の組成比は、^{1}H NMR スペクトル測定の結果から各ポリマーセグメントに特徴的なピークの積分比および SEC より算出した分子量より見積もった。合成したそれぞれのポリマーの解析結果を **Table 4-3-1** に示す。

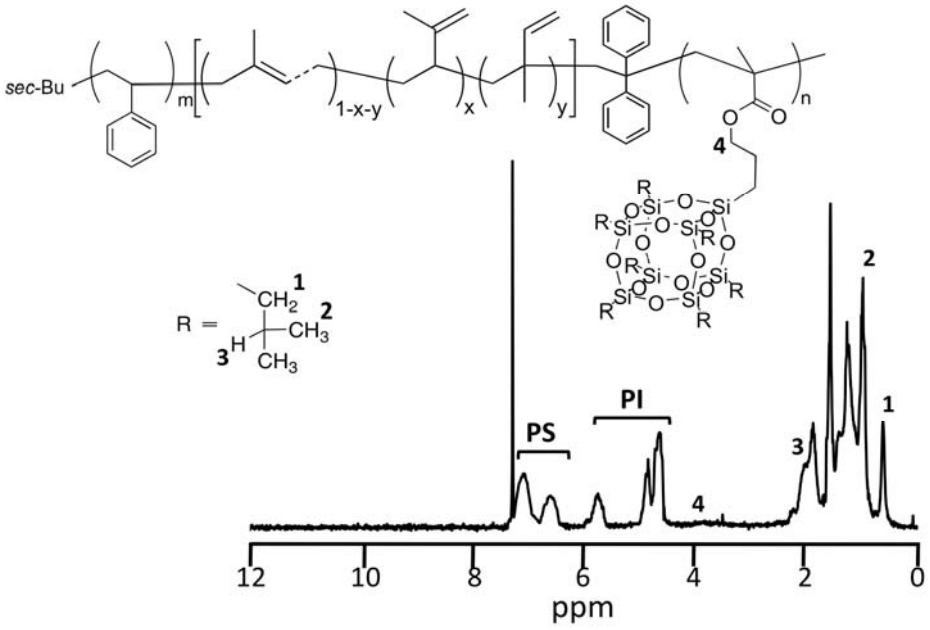


Figure 4-3-2. ^{1}H NMR spectrum of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS triblock terpolymer in $CDCl_3$.

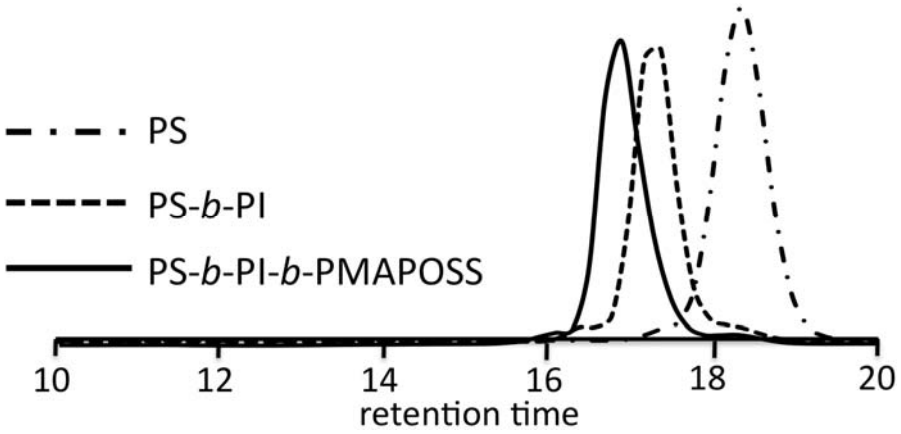


Figure 4-3-3. SEC curves of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS (solid line), PS-*b*-PI (doted line), and PS (dashed line).

Table 4-3-1. Polymerization Results of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS Based on SEC and ^{1}H NMR Analyses.

Run	M_n [a)]	M_w [a)]	M_w/M_n [a)]	wt% PS [b)]	wt% PI [b)]	wt% PMAPOSS [b)]
1	28 800	30 000	1.04	30	20	50
2	19 000	20 000	1.05	27	10	63
3	24 000	26 000	1.08	19	8	73
4	46 000	51 000	1.07	7	1	92

[a]Detarmined by SEC, calibrated against PS linear standard with THF. [b]Determined by integration from ^{1}H NMR spectra.

4.3.2. PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体のバルク構造解析

次に PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS トリブロック共重合体がバルク内部に形成するミクロ相分離構造を調べるため、SAXS 測定および TEM 観察を行った。サンプルは、ポリマーのクロロホルム溶液を調製後、室温で徐々に溶媒を揮発させることで作製し、その後、真空オーブン内 180 °C で 24 時間熱処理を行った。

Figure 4-3-4 に PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS の SAXS 測定および TEM 観察の結果を示した。用いたすべてのサンプルから、ミクロ相分離構造に由来する反射が観測された。PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **1** からは $1:3^{1/2}:4^{1/2}:9^{1/2}$ の比率となる 4 次の反射が観察され、シリンダー構造を形成していることが示唆された。PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **2** からは $1:2^{1/2}:3^{1/2}:4^{1/2}$ の比率からなる 4 次の反射が観測された。また、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **3** からは $1:3^{1/2}:4^{1/2}$ の比率からなる 3 次の反射、

PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **4** からは 1:$6^{1/2}$ の比率からなる 2 次の反射が観測された。それぞれ、シリンダー構造およびスフィア構造に基づく反射であることが示唆された。次に、SAXS 測定の結果を基に TEM 観察を行った。TEM 測定においてすべてのサンプルは染色を行っておらず、黒色部分が PMAPOSS 成分で、白色部分が PS または PI 成分であると考えられる。

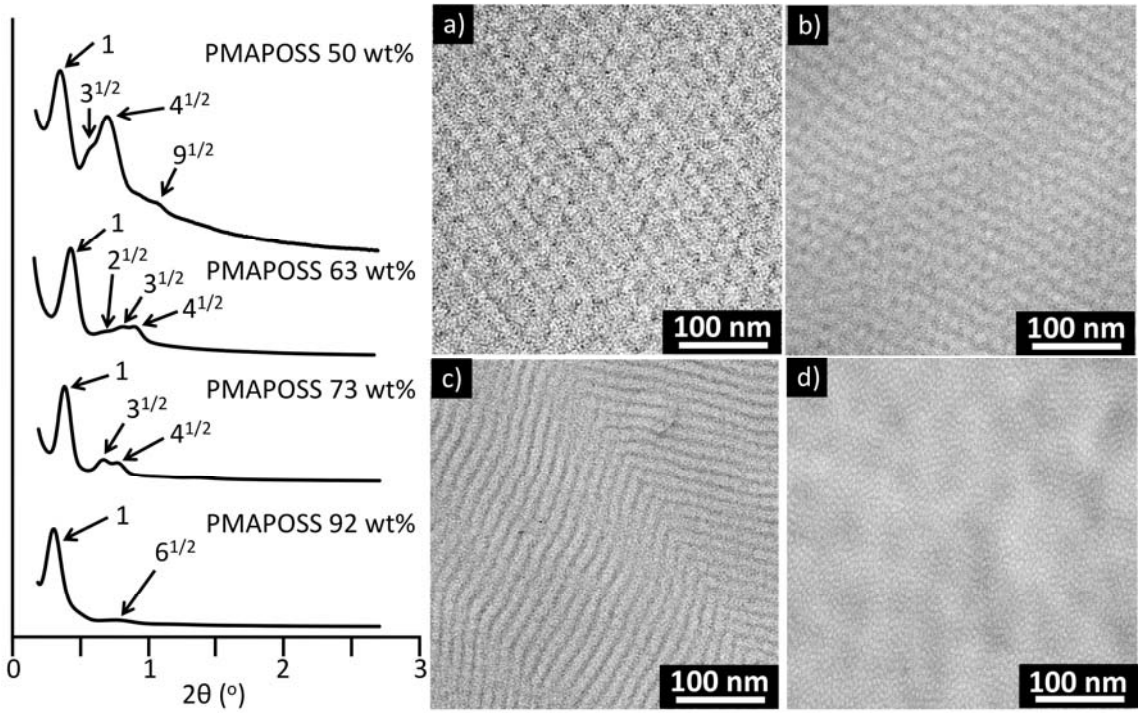


Figure 4-3-4. SAXS and TEM results of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSSs ($S_xI_yM_z$ x,y,z = wt%); TEM images a)$S_{0.3}I_{0.2}M_{0.5}$, b)$S_{0.27}I_{0.1}M_{0.63}$, c)$S_{0.19}I_{0.08}M_{0.73}$, and d)$S_{0.07}I_{0.01}M_{0.92}$.

Figure 4-3-4a および b に見られるように、SAXS 測定よりシリンダー構造に起因する反射が観測された PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **1** および **2** からは、通常観測されるシリンダー構造とは異なる特異的な構造になっていることが見て取れる。組成比から考えると、PS および PMAPOSS のラメラ構造内に PI のスフィア構造が形成される sphere-at-wall と呼ばれる構造を形成している可能性がある。RuO_4 や I_2 による染色を行い、さらなる構造解析が必要になると考えられる。一方、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **3** からは、AB ジブロック共重合体に見られるような明確なシリンダー構造が観測された。このシリンダー構造は PMAPOSS 成分をマトリックスとした PS および PI をマイナー成分とする構造を形成していると考えられる。体積分率を考慮すると、PI 成分が最も低い (8 vol%)ために PS 成分と相溶

していると考えられる。また、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS **4** からは SAXS 測定の結果を強く指示するスフィア構造が観測された。それぞれの組成比から考えると、白色のドット構造は PS および PI がそれぞれ相溶してできており、その周りを連続相である PMAPOSS 成分が覆っている構造であると考えられる。

次に、これらバルク内部でのミクロ相分離構造解析結果を基に、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS 薄膜が形成するミクロ相分離構造を調べた。薄膜作製用のサンプルは、シリンダー構造を形成する PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS**3** を選択した。これを用いることで、PS-*b*-PMAPOSS との薄膜内部に形成するミクロ相分離挙動の違いを調査することができると考えた。薄膜は PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS**3** のトルエン溶液（1.0 wt%)を調製し、シリコン基板上にスピンコートすることで作製した。薄膜作製前にシリコン基板は piranha 溶液（30% H_2O_2/70% H_2SO_4, v/v)を用いて 110 °C で 2 時間洗浄を行った。洗浄後、蒸留水で洗浄し、窒素気流により乾燥を行ったものを使用した。得られた薄膜の表面構造は、SEM を用いて解析した。スピンコートすることにより得られた as-cast 薄膜は、膜厚が均一ではないまたは部分的にポリマーが剥離していることが SEM 観察より考えられる (**Figure 4-3-5**)。そこで、THF やクロロホルム、シクロヘキサン等の溶媒を用いて、薄膜の作製を試みたが、同様の構造が観測された。

これを改善するためには、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS の濡れ性を調製できる Si 基板表面の改質等が考えられるが、表面改質を行うと基板表面から受ける影響が異なるため、PS-*b*-PMAPOSS 薄膜との実質的な比較ができないと考えられるため、これ以上の検討は実施しなかった。

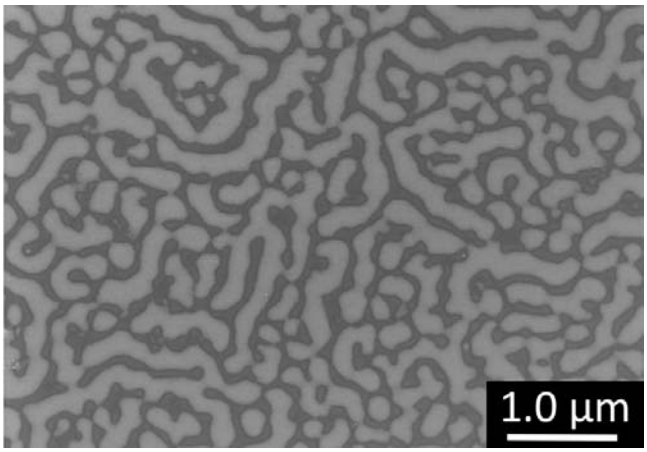


Figure 4-3-5. SEM image of PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS thin film.

4.3.3 PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の合成

表記のトリブロック共重合体は、リビングアニオン重合法により合成した。*sec*-BuLi を開始剤とし、THF 中-78 °C の下で各モノマーを逐次的に添加することで重合を行った。まず、スチレンの重合を行い、次に DPE および LiCl を添加した後 MAPOSS の重合を行い、最後に MMA を添加することで PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体を合成した (**Figure 4-3-6**)。

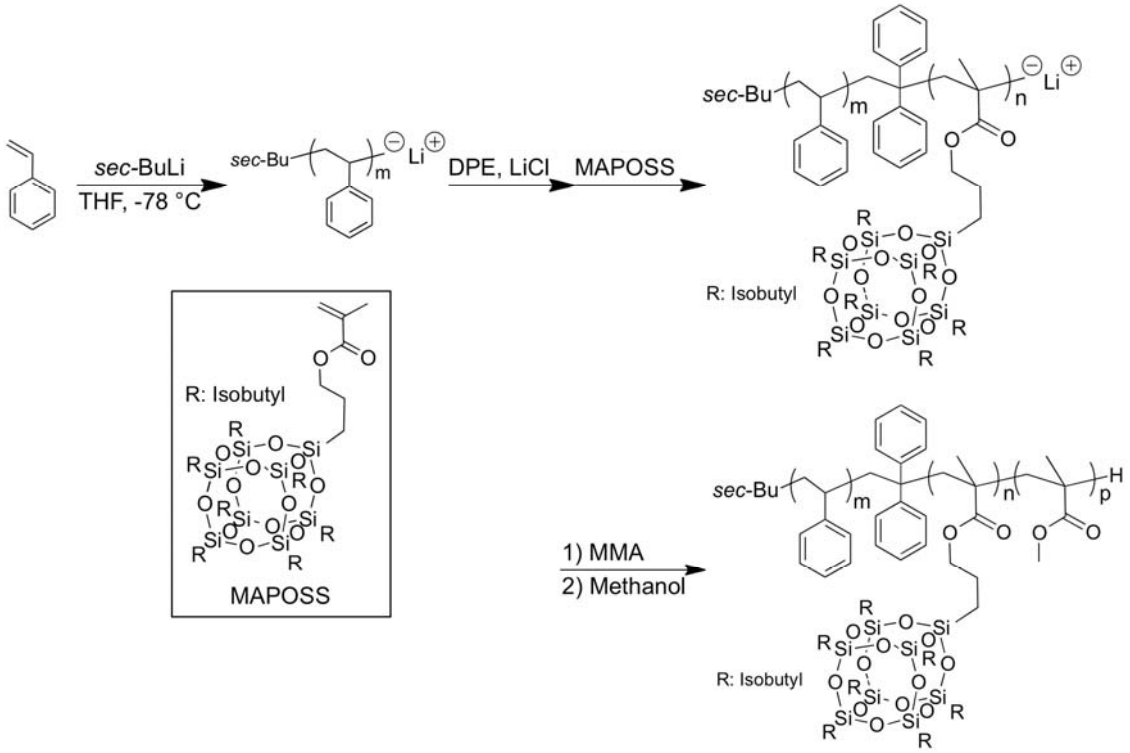


Figure 4-3-6. Synthetic scheme of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA triblock terpolymer by living anionic polymerization.

得られた重合物の化学構造は ^{1}H、^{13}C および ^{29}Si NMR および IR スペクトル測定により同定を行った。また、分子量に関する知見を得るため、SEC 測定を行った。**Figure 4-3-7** に ^{1}H および ^{13}C NMR スペクトル測定の結果を示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果から、PMAPOSS のメチレン基 (-OSiCH_2)に基づく 0.60 ppm のシグナルが見られ、PS の芳香環に由来する 6.36-7.06 ppm のシグナルが観測され、また、PMMA のメチル基に帰属される 3.84 ppm のシグナルをそれぞれ確認することができた。^{13}C NMR スペクトル測定からは、178.0 および 177.7 ppm にカルボニル基に由来するシグナル、125.3-145.9 ppm に PS の芳香環に基づくシ

グナル、51.7 ppm に PMMA の-OMe 基に起因するシグナルおよび 8.3 ppm に PMAPOSS の-Si-CH_2-基に基づくシグナルがそれぞれ観測された。また、各段階における重合物の SEC 測定を行ったところ、モノマーを順次添加することにより SEC チャートは高分子量側へと移動していることが観測された。SEC 解析の結果、分子量分布は $M_w/M_n = 1.06$ 以下のポリマーであることがわかった (**Figure 4-3-8**)。

PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA の組成比は、^{1}H NMR スペクトル測定の結果から各ポリマーセグメントに特徴的なピークの積分比および SEC より算出した分子量より見積もった。また、体積分率に関しては、各ポリマーの密度 (PS (1.05 g cm^{-3})、PMAPOSS (1.14 g cm^{-3})、PMMA (1.15 g cm^{-3}))[31] と ^{1}H NMR スペクトルの解析結果および各セグメントの分子量により算出した。合成結果を **Table 4-3-2** に示す。

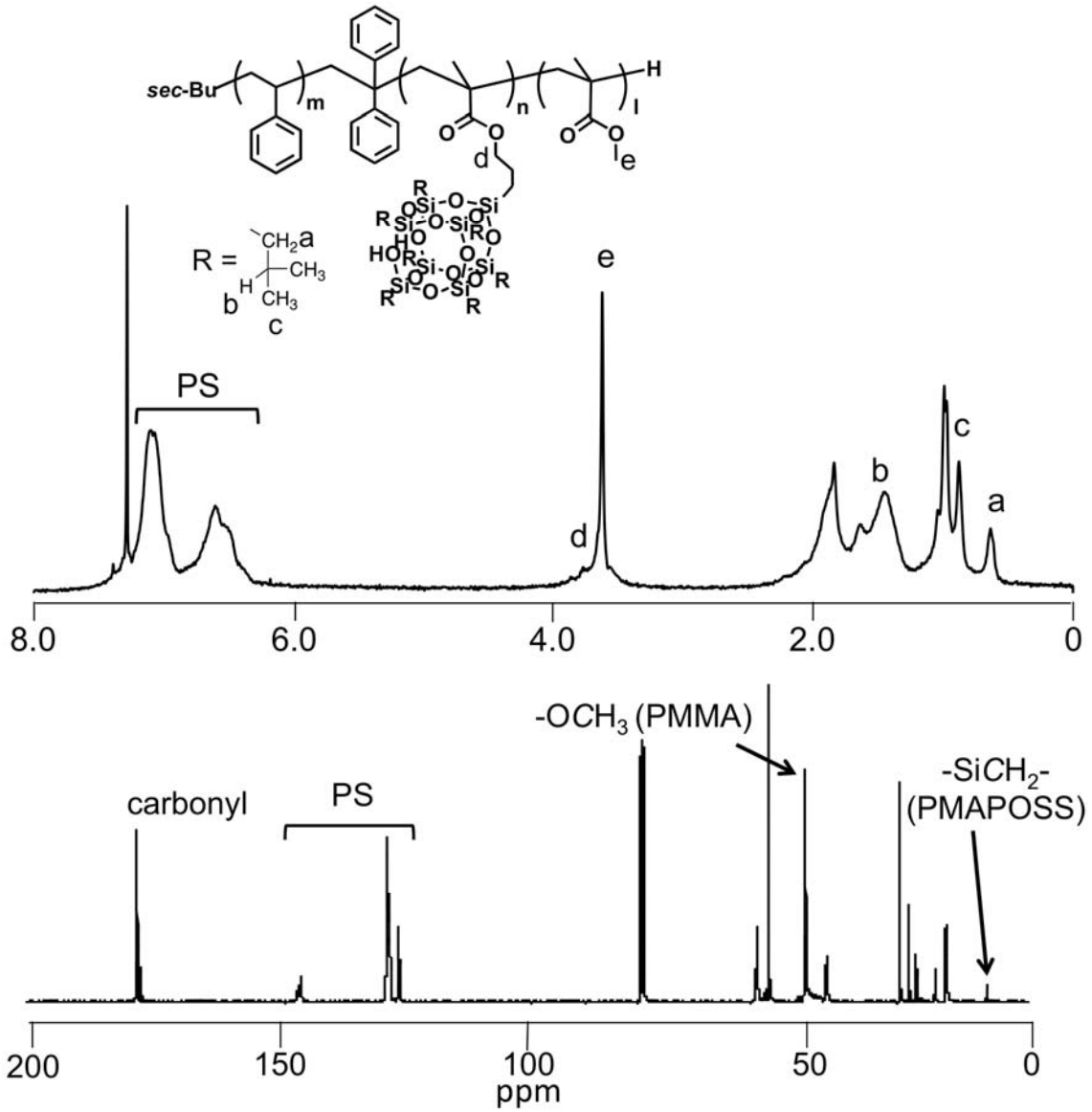


Figure 4-3-7. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA triblock terpolymer in $CDCl_3$.

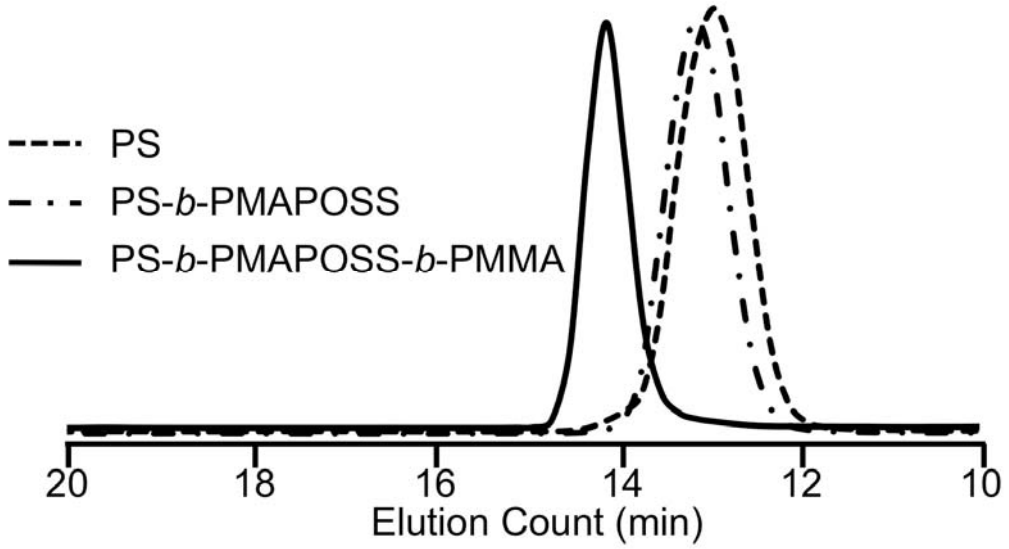


Figure 4-3-8. SEC curves of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA (solid line), PS-*b*-PMAPOSS (meshed line), and PS (dashed line).

Table 4-3-2. Polymerization Results of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA Triblock Terpolymers

PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA	M_n[a]	M_w/M_n[a]	wt% (PS/PMAPOSS/PMMA)[b]	vol.%[c]
1	47 100	1.03	30 / 43 / 27	30 / 42 / 26
2	58 800	1.04	28 / 12 / 60	30 / 12 / 58
3	45 000	1.04	34 / 17 / 49	36 / 17 / 47
4	82 000	1.05	32 / 23 / 45	34 / 22 / 44
5	56 000	1.06	31 / 28 / 42	33 / 27 / 40

[a]Measured by SEC, relative to PS linear standards in THF. [b]The numbers refer to the final composition determined by SEC calibrated against PS linear standard and integrations from ^{1}H NMR spectrum. [c]Estimated by using the density of PS (1.05 g cm^{-3}), PMAPOSS (1.14 g cm^{-3}), and PMMA (1.15 g cm^{-3}).

4.3.4 PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の熱的性質

得られた PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の熱的性質は TGA および DSC を用いて解析した。TGA 測定を行った結果、300 °C 以下では顕著な重量減少は観測されなかった。この結果を基に DSC 測定を行った。DSC 測定に用いるサンプルは、まずポリマーの熱履歴を消去するため、10 °C min^{-1} の割合で

200 °C まで昇温し、10 分間保持した後に昇温速度と同様の速度で室温まで冷却したものを用いた。トリブロック共重合体の DSC 曲線からは、2 度目の昇温過程において 87 °C および 99 °C に明確なベースラインシフトが観測された。これらはそれぞれ、相当する PMMA および PS の T_g に基づく変化であると考えられる。しかし、PMAPOSS の T_g に基づくベースラインシフトは観測されなかった。PMAPOSS の分子量が 10 000 以下であるために T_g が観測されなかったか、相溶したためであると考えられる。

4.3.5 PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体のバルク構造解析

PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体がバルク内部で形成するミクロ相分離構造を SAXS 測定および TEM 観察により調べた。サンプルは、ポリマーのクロロホルム溶液を調製後、室温で徐々に揮発させることにより作製し、その後、真空オーブン内 180 °C で熱処理を行った。

まず、PS-*b*-PI-*b*-PMMA や PS-*b*-PI-*b*-PEO 等の炭化水素系ポリマーにおいて三層ラメラ構造を形成すると報告されている組成比と同程度である PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA **1** のミクロ相分離構造を確認した [32,33]。SAXS 測定の結果、**Figure 4-3-9**a に見られるように 4 次の反射が確認され、その比率は 1:2:3:5 であった。また、TEM 観察の結果を **Figure 4-3-9**b に示す。TEM 像からは、特異的なラメラ構造体が観測された。TEM 測定においてサンプルは RuO_4 で染色を行っている。そのため、RuO_4 により PS および PMAPOSS 成分は染色され TEM 像において暗視野となる。よって、最も明部のドット状部位は PMMA 成分に基づく構造であることが予測される。また、各ブロック成分の体積分率を基に得られた構造体を考えると、最も組成比が小さい PMMA 成分がドット状の核となり、その周りを PMAPOSS 成分が取り囲むようにして層を形成していると考えられる。さらに、この層と PS 層とがラメラ構造を形成した構造体であると考えられる (**Figure 4-3-9**c)。

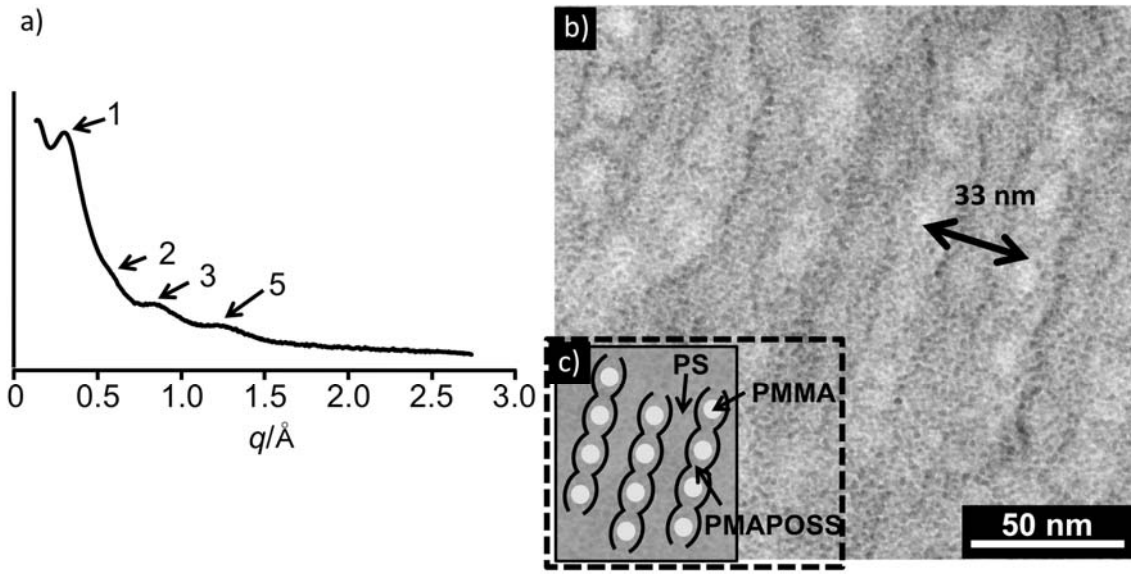


Figure 4-3-9. SAXS and TEM results of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA **1**, a)SAXS profile, b)TEM image, and c) schematic illustration of microphase separated structure.

この結果を受け、PMAPOSS を含有するトリブロック共重合体は炭化水素系のみからなるトリブロック共重合体とは異なるミクロ相分離挙動を示すことが示唆された。これは、POSS 成分が 1.2 nm スケールとかさ高い成分であるため各セグメントの占有体積に差が生じ、得られるミクロ相分離構造に違いが生じたと考えられる。そのため、PMAPOSS セグメントの体積分率を減少させた PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA **2-4** のサンプル (PMAPOSS vol% = 12~23)を用いてミクロ相分離構造の調査を行った。SAXS 測定を行った結果、いずれのサンプルからもラメラ構造に基づく反射が観測された。これらのサンプルの TEM 像を観察した結果、SAXS 測定の結果を強く反映するラメラ構造体が全てのサンプルから観測された (**Figure 4-3-10** に代表として PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**3** の測定結果を示す)。**Figure 4-3-10**a は無染色条件の TEM 観察結果であり、明確な明暗のコントラストからなる 2 相系のラメラ構造が観測された。暗部は PS または PMAPOSS セグメントに起因し、明部は PS または PMMA セグメントに基づいていると考えられる。そのため、三成分間に十分なコントラストが生じていない、もしくは相溶してしまっているかを判断するために、熱アニーリング時間を延長したサンプルの TEM 観察と RuO_4 染色を行ったサンプルの TEM 観察を行いそれぞれの比較を行った。

まず、熱アニーリングを 48 時間まで延長したサンプルの TEM 測定を行った

(**Figure 4-3-10**b)。その結果、アニーリング時間によらず明確な 2 層のラメラ構造が観測された。得られた像の相間隔に変化は見られなかったことから、2 層のラメラ構造が熱力学的に安定な構造であることがわかった。また、RuO_4 染色を行ったサンプルの TEM 像を **Figure 4-3-10**c に示す。得られた TEM 像からは明暗コントラストの反転や相間隔などの大きな変化が見られなかった。RuO_4 は PS および PMAPOSS を染色することから、暗部は PS および PMAPOSS が相溶した像となり、明部の PMMA と相分離していると考えられる。従って、PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**2-4** は AB ジブロック共重合体に見られるラメラ構造とほぼ同様のミクロ相分離構造を形成していることがわかった。

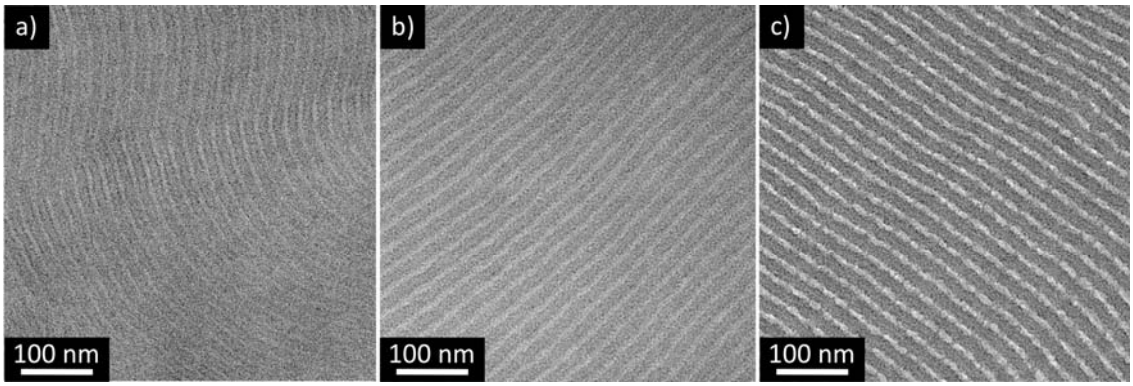


Figure 4-3-10. TEM images of a)PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA **3**, b)thermal annealed at 180 °C for 48 h, and c)stained with RuO_4 (bright phase PMMA).

これらの結果から、三相のラメラ構造体を形成させるため、さらに PMAPOSS の体積分率を 22 vol%から 47 vol%以下になるように増加させた PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**5** (PMAPOSS vol% = 27)を合成し、SAXS 測定および TEM 観察を行った。SAXS 測定の結果、先程と同様にラメラ構造に起因する 1:2:4:5:7 の 5 次の反射が観測された。また、TEM 像からは、これまでとは異なり三相に分離したラメラ構造が観測された。TEM 観察を行ったサンプルは染色していないため、白色部位が PMMA、灰色部分が PS、そして黒色部位が PMAPOSS に相当する像だと考えられる。得られたラメラ構造の相間隔は 34 nm であり、SAXS 測定の結果(33.2 nm)と良い一致を示した。また、PMAPOSS に由来する黒色部分の線幅を TEM 像より見積もると、その長さは 4 nm と極めて微細であった。このラメラ構造は**Figure 4-3-11**b に示したように-PS-PMAPOSS-PMMA-PMAPOSS-の繰り返しから構成されていると考えられる。このように極めて微細な PMAPOSS 層が形

成できたのは、高偏析の PMAPOSS セグメントをトリブロック共重合体のミドルセグメントに導入することで、各鎖末端に結合している両セグメントに対して強い斥力相互作用を示したためだと考えられる。この結果から、POSS の特性とトリブロック共重合体の特徴的な構造を活かした一次構造の設計を行うことで、従来のジブロック共重合体からは得られない微細な線幅からなる PMAPOSS ラメラ構造を構築できることを見出した。

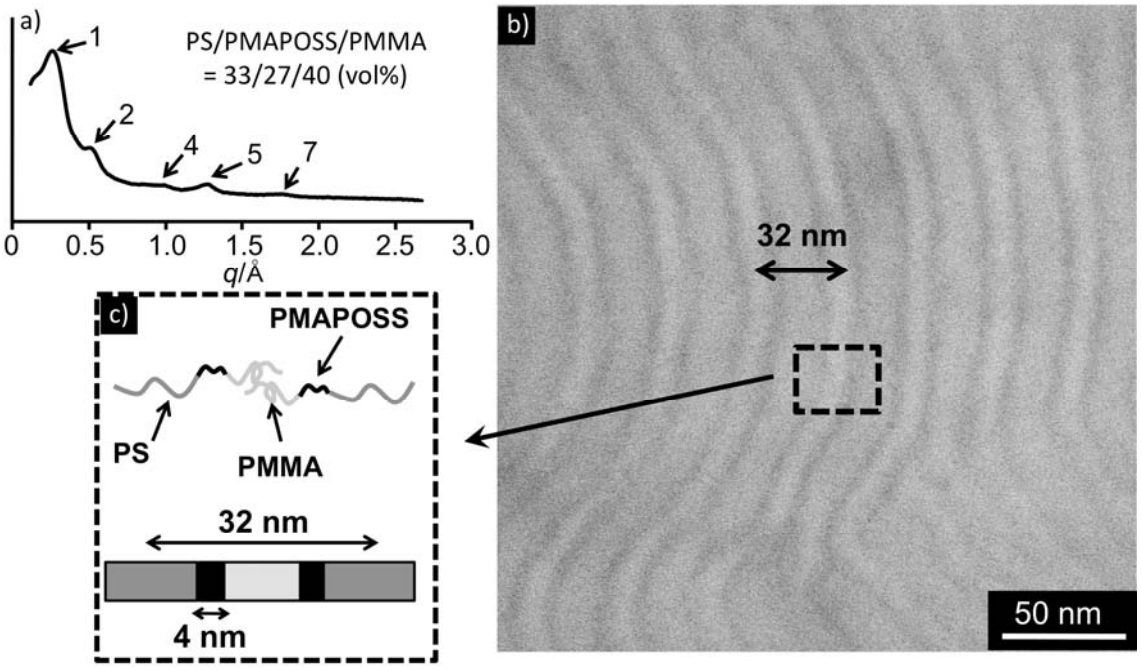


Figure 4-3-10. SAXS profile, TEM image and schematic illustration; a)SAXS profile of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**5**, b)TEM image of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**5**, and c)schematic illustration of three-domain layered lamellae.

4-3-6 PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA トリブロック共重合体の薄膜構造解析

次に、これらバルク内部でのミクロ相分離構造解析結果を基に、PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA 薄膜が形成するミクロ相分離構造を調べた。薄膜は PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**5** のシクロヘキサノン溶液 (1.0 wt%)をシリコン基板上にスピンコートすることで調製した。薄膜作製前にシリコン基板は piranha 溶液 (30% H_2O_2/70% H_2SO_4, v/v)を用いて 110 °C で 2 時間洗浄を行った。洗浄後、蒸留水で洗浄し、窒素気流により乾燥を行ったものを使用した。得られた薄膜の表面構造は、AFM を用いて観察した。スピンコートすることで得られた as-cast 薄膜からは、明確なミクロ相分離構造を形成していないことが AFM 観察よりわ

かった (**Figure 4-3-11**a)。次に、ブロック共重合体薄膜内部に規則的なミクロ相分離構造を形成させるため、熱および溶媒アニーリングを行った。熱アニーリングは、PS および PMMA の T_g 以上かつ PMAPOSS の融点以上の温度になる 180 ℃ で行ったが、明確なミクロ相分離構造を形成しないことがわかった (**Figure 4-3-11**b)。また、熱アニーリングにより平滑な薄膜が、terrace 構造へと変化していることが見てとれた。PS-*b*-PMMA 系において、Si 基板の表面を同組成比のランダム共重合体 (PS-*ran*-PMMA)で表面改質した基板を用いることで、基板に対して垂直配向したラメラ構造を熱アニーリングにより得られることが知られている [29,34]。今回用いた Si 基板は、表面修飾は行っておらず、基板の表面エネルギーと用いたトリブロック共重合体の表面エネルギーに差異があり、熱アニーリングではミクロ相分離構造の形成には到らなかったと考えられる。また terrace 構造は、膜厚 (D)がミクロ相分離構造の相間隔 (L_0)の整数倍になっていない時 ($D \neq nL_0$)に、アニーリング等によって構造の再編成が生じ、膜厚が nL_0 に平均化するように terrace 構造が生じる [35]。これらのことから、表面改質および膜厚の制御を行うことで熱アニーリングによるミクロ相分離構造を形成できる可能性があると考えられる。

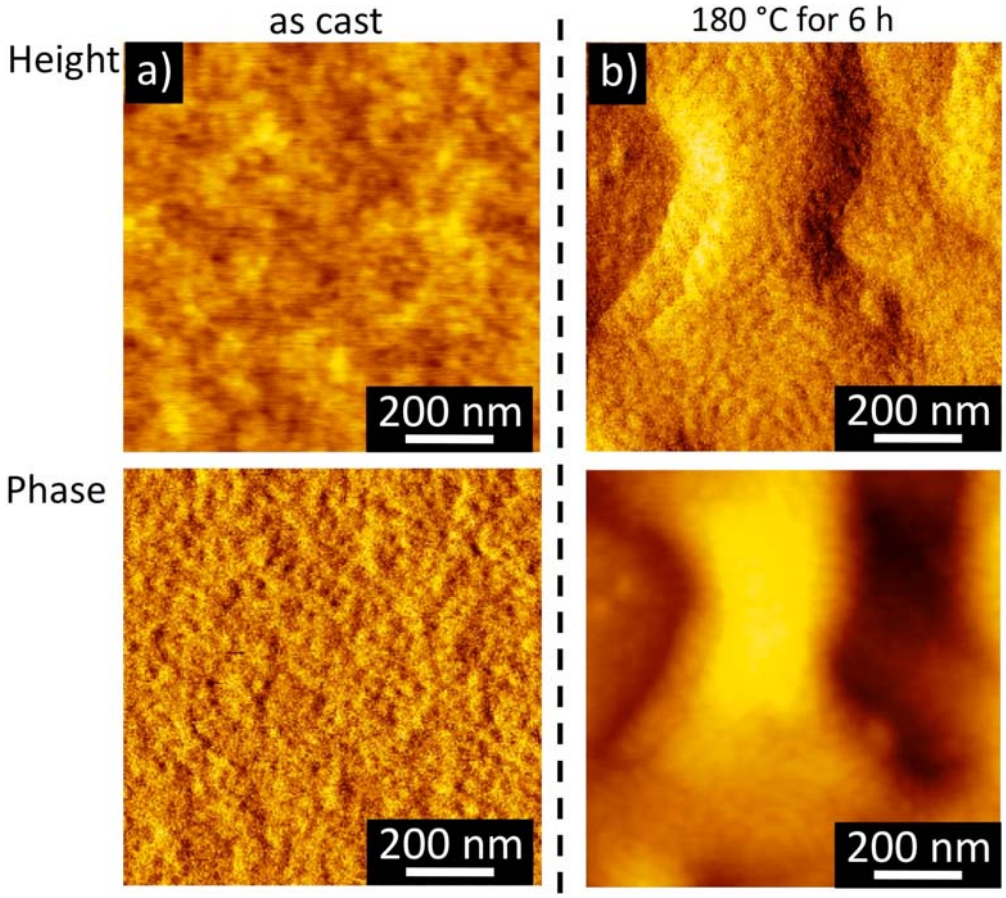


Figure 4-3-11. AFM images of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA thin film a) as-cast, and b) after thermal annealing at 180 °C for 6 h.

一方、溶媒アニーリングには PMMA に対して選択的な溶媒となるアセトン、または、PS および PMAPOSS に対して選択的な溶媒となる二硫化炭素 (CS_2)を用いて行った。PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA**5** の薄膜に対して 5 分、15 分および 30 分間アセトンの溶媒蒸気に曝した。その結果、溶媒アニーリングを 15 分間行うことで明確ではないが、ライン状の構造体を形成していることが観測された。しかし、蒸気に曝す時間を 30 分に延長した結果からは、明確なミクロ相分離構造を観察するには至らなかった (**Figure 4-3-12**a-c)。このように、アセトンはミクロ相分離構造を形成させる効果を垣間見ることができたが、30 分間溶媒アニーリングを行うと、ポリマーの膨潤に伴う構造変化が生じ、ミクロ相分離構造の形成には至らなかった。また、30 分以上アニーリングを行うと、ポリマー薄膜は基板上から剥離する現象が見られた。なお、得られた AFM 像の明部は PS または PMMA、暗部は PMAPOSS に由来していると考えられる。一方、CS_2 を

用いて溶媒アニーリングを行った結果、**Figure 4-3-13** に示すように明確なミクロ相分離構造の形成には至らないことがわかった。しかし、as-cast 膜の形状(**Figure 4-3-10**a)と比較すると、凸型ドット状の部分が目立つようになっている。このことから PS または PMAPOSS セグメントが選択的に膨潤し、ドメイン変化が生じたと考えられる。

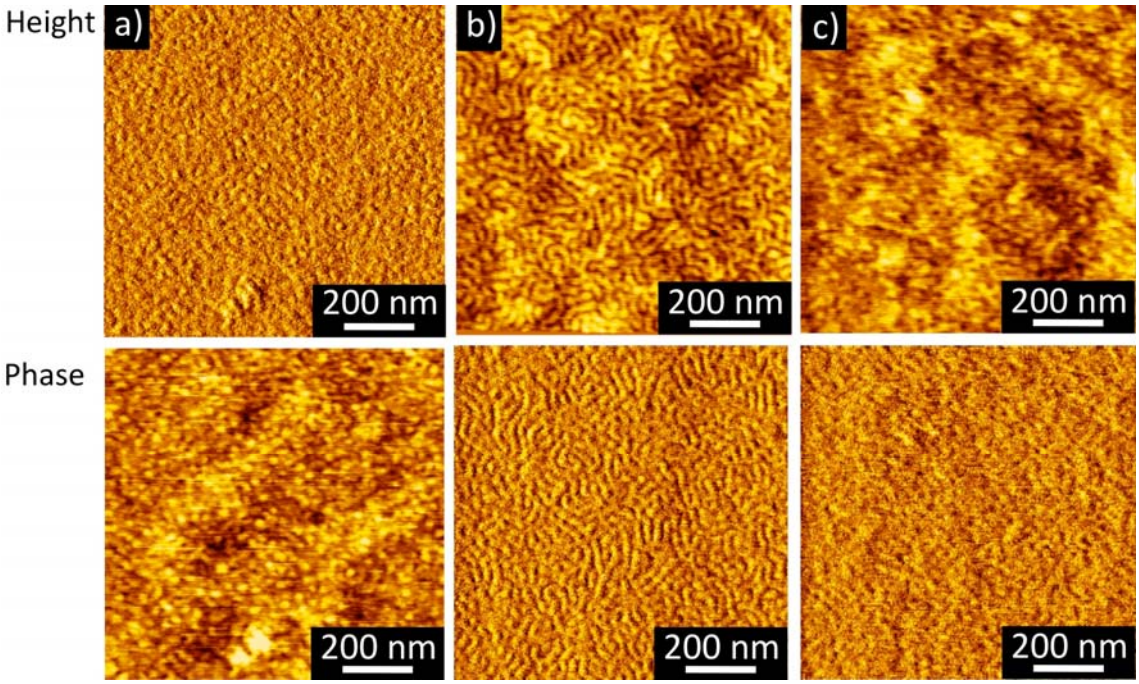


Figure 4-3-12. AFM images of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA thin film after acetone annealing for a) 5min, b) 15 min and c) 30 min (upper: height image, below: phase image).

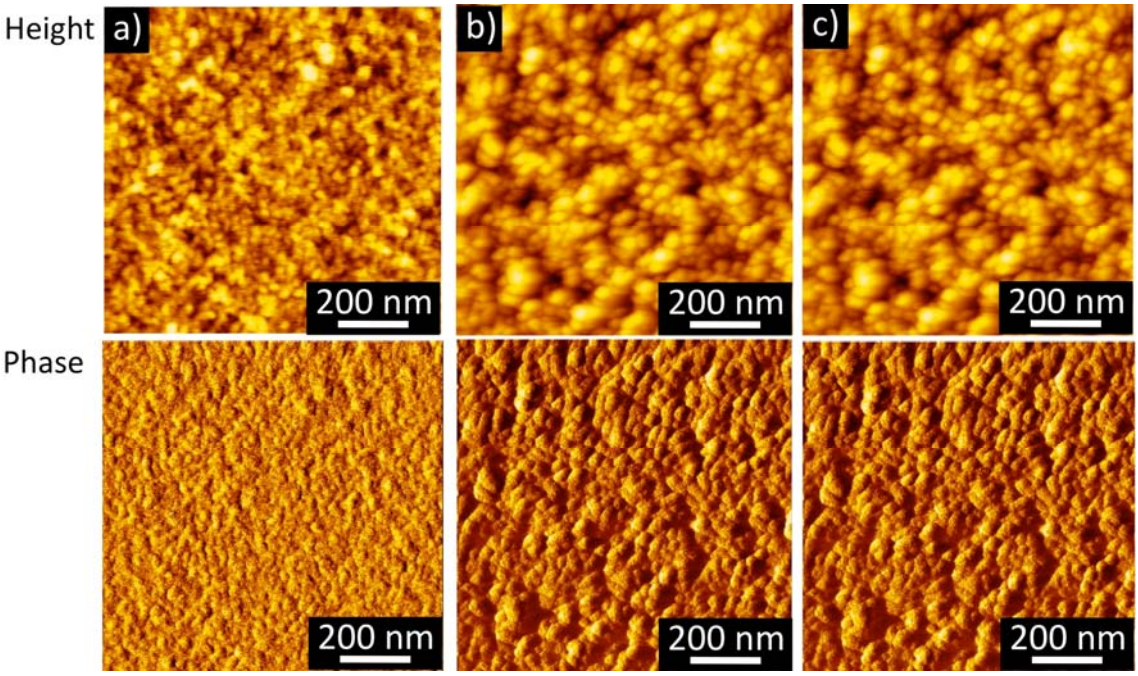


Figure 4-3-13. AFM images of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA thin film after CS_2 annealing for a) 5 min, b) 15 min, and c) 30 min (upper: height image, below: phase image).

次に、これらの結果を基にアセトンと CS_2 の混合溶媒を用いて、ミクロ相分離構造の形成を試みた。混合溶媒の比率は、先に行った各溶媒アニーリングの結果から、ミクロ相分離構造の形成に効果的であると考えられるアセトンの比率を高く設定し、7:3 (アセトン:CS_2)とした。この混合溶媒を用いて、溶媒アニーリングを 10 分間行った結果、**Figure 4-3-14** に示すようにライン構造を形成することがわかった。得られたライン構造の相間隔を AFM 像から見積もった結果、その長さは 28 nm 程度であり、先に測定した SAXS 測定や TEM 像から観測した恒等周期長 (34 nm)よりも短くなっていた。また、黒色部分の長さはおよそ 5 nm 程度であった。PMAPOSS に起因すると考えられる暗視野部分のドメインサイズは先の TEM 像とおよそ一致していることから、得られたミクロ相分離構造は三相ラメラ構造を形成していると考えられる。しかし、これを断定するためには、さらなる溶媒アニーリングの検討や断面像の解析、さらに酸素プラズマによるエッチング等を行う必要があると考える。また、規則構造の恒等周期長は、理論値よりも短くなっていたが、これは各溶媒により PS および PMMA セグメントが膨潤した結果だと考えている。**Figure 4-3-14** height 像からわかるように、明

暗のコントラスト、つまり高低差に基づく変化が生じている。これは、PS およびPMMA セグメントが各溶媒雰囲気下で空気界面に向かって膨張した結果であると考えられ、そのため恒等周期長に変化が見られたと考えられる。

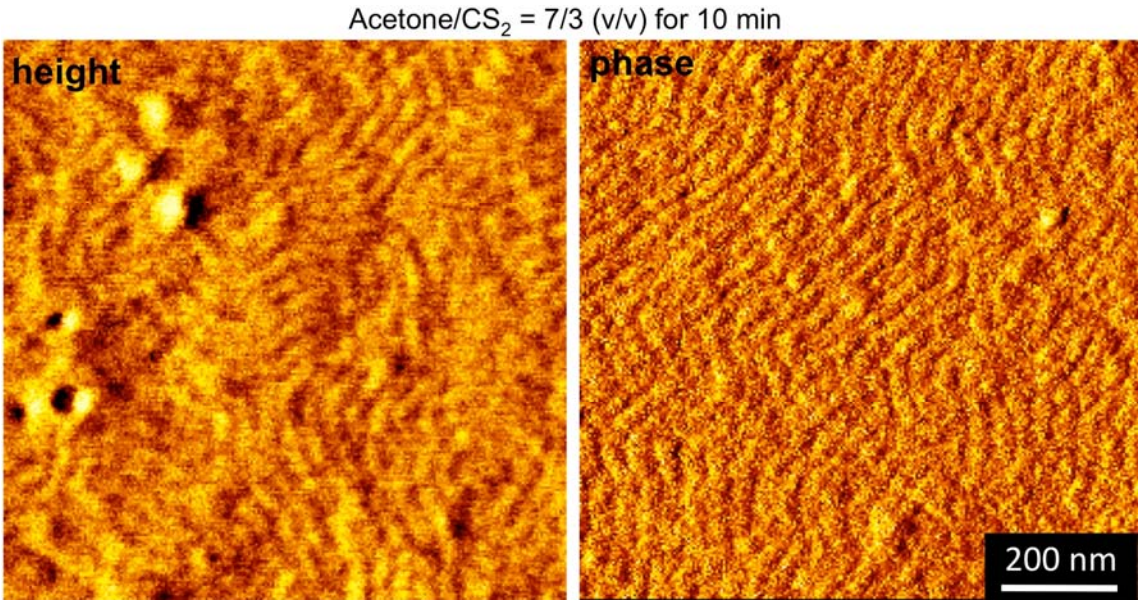


Figure 4-3-14. AFM images of PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA thin film after acetone/CS_2 mixed solvent annealing for 10 min.

以上のことから、高偏析を示す PMAPOSS 成分をトリブロック共重合体のミドルセグメントに導入することにより、ジブロック共重合体からは得られないトリブロック共重合体特有の微細な線幅からなる PMAPOSS ラメラ構造を薄膜内部にも構築できることが示唆された。

4.4　まとめ

POSS の特性とトリブロック共重合体の構造に基づく特性を活かした機能性材料への展開を目的とし、PS、PI および PMMA と PMAPOSS の組み合わせからなるトリブロック共重合体 (PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS および PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA)をリビングアニオン重合法により合成した。どちらのトリブロック共重合体からも、バルク内部に明確なミクロ相分離構造を形成できることがわかった。PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA からは、従来のジブロック共重合体からは得られない 5 nm 程度の微細な線幅からなる PMAPOSS のラメラ構造を構築できることがわかった。また、得られたトリブロック共重合体薄膜のミクロ相分離構造解

析を行った。PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS 薄膜からは、膜厚が均一ではないまたは部分的にポリマーが剥離してしまい、ミクロ相分離構造の解析には至らなかった。一方、PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA 薄膜からは、バルクで観測された 5 nm 幅の PMAPOSS ライン構造を、10 分間のアセトン/CS_2 溶媒アニーリングにより作製できる可能性が示された。

以上のことから、POSS の特徴とトリブロック共重合体の構造特性を組み合せることで、従来のポリマーからは得られないようなミクロ相分離構造の形成が可能になることを示すことができた。

4.5 参考文献

[1] Quir, R. P. IV. In *Anionic Polymerization: Principles and Applications*; Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., Eds.; Marcel Dekkeer: New York, NY, USA, 1996; pp. 307-331.

[2] Hamley, W. In *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: New York, NY, USA, 1998;

[3] Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer*, **2003**, 44, 6725.

[4] Mori, H.; Müller, A. H. E., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1403.

[5] Adhikari, R.; Michler, G. H. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 949.

[6] Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1491.

[7] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 189, 725.

[8] Abetz, V.; Simon, P. F. W. *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 189, 125.

[9] Anderson-Wile, A. M.; Edson, J. B.; Coates, G. W. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 267.

[10] Yu, C. Y.; Turner, M. L. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 3777.

[11] Higashihara, T.; Ueda, M. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 395.

[12] Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Sakellariou, G.; Hadjichristidis, N. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 461.

[13] Whittell, G. R.; Gwyther, J.; Rider, D. A.; Manners, I. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.;

John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 491.

[14] Kuo, C. C.; Liu, C. L.; Chen, W. C. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 593.

[15] Lecommandoux, S. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 623.

[16] Yokoyama, H.; Sugiyama, K. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 717.

[17] Chavis, M. A.; Schwartz, E. L.; Ober, C. K. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, Y., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp. 763.

[18] Kahveci, M. U.; Yagci, Y.; Avgeropulos, A.; Tsitsilanis, C. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands, 2012; Vokume 6, pp. 455.

[19]Buchmeiser, M. R. In *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*; Schülter, D., Hawker, C. J., Sakamoto, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012; Volume 2, pp. 547.

[20] Barner-Kowollik, C.; Blinco, J. P.; Perrier, S. In *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*; Schülter, D., Hawker, C. J., Sakamoto, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012; Volume 2, pp. 601.

[21] De, P.; Faust, R. In *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*; Schülter, D., Hawker, C. J., Sakamoto, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012; Volume 2, pp. 775.

[22] Son, J. G.; Gwyther, J.; Chang, J.-B.; Berggren, K. K.; Manners, I.; Ross, C. A. *Nano Lett.*, **2011**, 11, 2849.

[23] Olayo-Valles, R.; Lund, M. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2729.

[24] Kubo, T.; Parker, J. S.; Hillmyer, M. A.; Leighton, C. *Appl. Phys. Lett.*,

2007, 90, 233113.

[25] Lin, Z.; Kim, D. H.; Wu, X.; Boosahda, L.; Stone, D.; LaRose, L.; Russell, T. P. *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1373.

[26] Bang, J.; Kim, S. H.; Drockenmuller, E.; Minsner, M. J.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. J. *Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7622.

[27] Stocker, W.; Bechmann, J.; Stadler, R.; Rabe J. P. *Macromolecules*, **1996**, 29, 7502.

[28] Stocker, W. *Macromolecules*, **1998**, 31, 5536.

[29] Huang, E.; Russell, T. P., Harrison, C.; Chaikin, P. M., Register, R. A.; Hawker, C. J.; Mays, J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 7641.

[30] Huang, E.; Rockford, L.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., *Nature*, **1998**, 395, 757.

[31] Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835.

[32] Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules*, **27** (1994), 6755.

[33] J. Chatterjee, S. Jain, F. S. Bates, *Macromolecules*, **40** (2007), 2882.

[34] Ryu, D. Y.; Shin, K.; Drockenmuller, E.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Science*, **2005**, 308, 236.

[35] Green, P. G.; Limary, R. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 94, 53.

第五章　POSS 含有 Polymethacrylate セグメントを含有する星型ブロック共重合体の精密重合法の開発と POSS ナノシリンダー構造の構築

5.1　緒言

本章に至るまで、PMAPOSS セグメントを含有するジブロックおよびトリブロック共重合体の合成と高次構造、さらにはこれらを利用した応用展開を示してきた。前章では、機能性官能基である POSS の特性とトリブロック共重合体の性質を活かすことで、ミクロ相分離構造の多様化が実現できる可能性を示してきた。ポリマーの性能は、ポリマーを構成する一次構造や成分に大きく依存している。従って、新規機能性材料の創製という観点から、ポリマーの構造に基づく構造特性を活かすことが今後増々重要になってくると考えられる。

有機-無機ハイブリッド材料である POSS はナノメートルオーダーの特徴的なかご型構造を有していることに加え、高い溶解性を示すことから光学やバイオ等の材料分野において積極的に導入検討がなされている機能性分子である [1-3]。POSS は一般的なモノマー分子や機能性官能基と比較して非常にかさ高いため、polyphenylenevinylene や polyfluorene といったπ共役系高分子の鎖末端に POSS を導入すると、かさ高い POSS によってこれら高分子間の凝集が抑制されるようになる。その結果、エレクトロルミネッセンスの輝度の増加や量子収率といった性能の向上ができたという報告がある [4-6]。しかしながら、このようにかさ高いという性質から得られる利点がある一方で、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体からは汎用的な高分子からなるジブロック共重合体とは異なるミクロ相分離挙動が観測されている。これまでに PMAPOSS と汎用的な高分子からなる様々なジブロック共重合体が合成され、そのミクロ相分離構造が確認されてきた。そこでは、スフィア、シリンダー、ラメラ構造が観測されているものの、PMAPOSS セグメントをマイナードメインとするシリンダー構造のみが得られないということが観察されている。一般的に A-B ジブロック共重合体がミクロ相分離構造を形成する場合、A および B セグメントの密度の一様性と、各ブロック密度が対応するホモポリマーの密度と等しくなる非圧縮性の原理により説明されている。A と B の組成比が対称であれば、各々のドメイン密度が等しくなりラメラ構造を形成するようになる。また、A と B の組成比が非対称な場合、平坦な界面では各々のドメイン密度が異なる。このような場合、A 鎖が界面に対して垂直方向に伸張すれば一様な密度となるが、A 鎖の形態エント

ロピーが減少することになり不安定となる。そのため多くの場合、A-B 間での密度差を一様にするように A-B 界面で屈曲が生じることになる。結果として、組成比の小さい B ドメインは球やシリンダーを形成するようになる (**Figure 5-1-1**)。

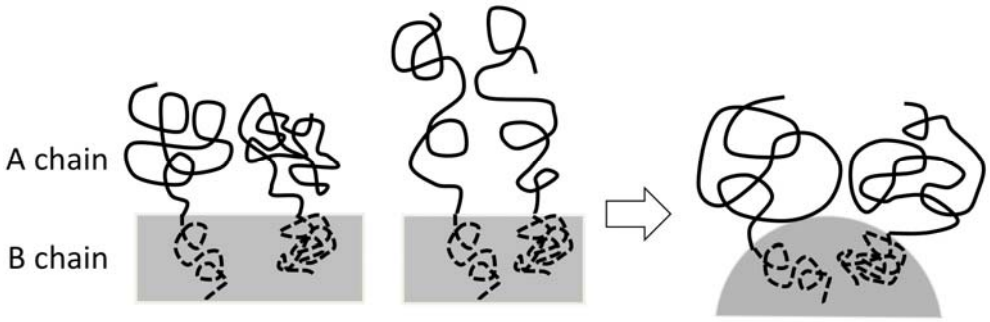


Figure 5-1-1. Schematic illustration of cylindrical structure of A-B diblock copolymer.

従って、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体より PMAPOSS シリンダーが形成されないのは、POSS 分子がかさ高いためにバルク内での PMAPOSS 占有体積が大きくなり、PMAPOSS 界面を屈曲させるだけの密度差が汎用ポリマー-PMAPOSS 間に生じていないことが主な原因であると考えられる。

このような相分離挙動は、rod-coil 型と呼ばれるブロック共重合体において観測される挙動と非常に類似している[7-24]。Rod-coil ジブロック共重合体において、Rod セグメントは一般的に立体的にかさ高い分子であり、結晶、液晶性やπ共役系の高分子が分類され、coil セグメントとしては汎用的な高分子である PS や PB、PI、PMMA 等がそれに相当する。このような rod-coil 型ブロック共重合体が、汎用的な高分子からなる coil-coil 型ブロック共重合体とは異なる相分離挙動を示す理由としては、以下のことが主な原因であると考えられている。①rod-rod セグメント間に働く水素結合や液晶-液晶またはπ-π相互作用といった強い相互作用と②伸びきり鎖となる rod セグメント長と coil セグメントの回転半径鎖長間でその相対的な長さが異なるために 3 次元的な占有体積が大きく異なる、といった点である。その結果として rod 成分が屈曲した rod シリンダー構造は、形成されにくいと考えられている。このようなことからも、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体から PMAPOSS シリンダーが形成されない原因は、POSS 分子の性質つまりかさ高さから生じていると推測できる。従って、このかさ高い成分の界面を屈曲させるだけの密度差を生じさせられるかが、

PMAPOSS 系ブロック共重合体さらには rod-coil 系ブロック共重合体の構造制御に繋がると考えられる。

これを実現させるためには rod 成分の分子量を減少させ、嵩高い rod 成分の占有体積を減少させることが最も容易な方法として考えられる。実際に Segalman らは、rod 成分である oligo(3-hexylthiophene)を含む polyisoprene もしくは poly(methyl methacrylate)とのジブロック共重合体を用いて、rod 成分をマイナードメインとするシリンダー構造の構築に成功している [20,23]。しかしながらこの方法では、rod 成分は分子量 M_n = 5 000 程度のオリゴマーでありポリマーとしての性能を十分に引き出すことができておらず、また、高分子の性能とナノ構造間の相関関係を明らかにするためにも、十分に高い分子量の rod 成分からなる rod-coil 型ブロック共重合体の構造制御が強く望まれる。また、PMAPOSS からなるシリンダー構造が形成できれば、これまでに得られていないような凸型のドットパターンや高解像度のラインパターンを形成できるようになると考えられ、リソグラフィーやテンプレート材料としての更なる発展にも繋がると考えられる。さらに、高分子の分子設計と発現されるモルホロジーの制御が実現できれば、科学的にも非常に興味深い知見が得られることになる。

このような観点から、PMAPOSS 含有ブロック共重合体に生じるブロックセグメント間の大きな密度差を補うためには、一次構造を設計する必要があると考えられ、分岐型構造、とりわけ A_nB 星型ポリマーに着目した。分岐構造を有するポリマーとしては、dendrimer-linear 型ポリマーや A_nB 星型ポリマーなどがある。これらのポリマーは、直鎖セグメントまたは B セグメントの鎖末端に分岐状分子または複数の A セグメントが結合した構造になる。そのため、linear-dendrimer または A-B ドメイン界面には、分岐構造に基づき屈曲性が生じると考えられる。従って、このような構造特性を利用すれば、かさ高い成分との界面間に屈曲性が生じることになり、ミクロ相分離構造の制御に繋がると考えられる。実際に、このような構造特性を有する分岐型ポリマーは、対応する AB ジブロック共重合体とは異なる相分離挙動が確認されている [25-31]。そのため、dendrimer-linear 型ポリマーも分子設計の候補となるが、十分に高い分子量の dendrimer を合成するには、多段階反応が必要となり現実的ではない [32-34]。一方で、星型ポリマーは十分な分子量からなる PMAPOSS セグメントを有する星型ポリマーの合成が期待できる。

しかしながら、PMAPOSS を含有する A_nB 星型や ABC 星型のような異なる腕

セグメントからなる mixed arm や miktoarm と呼ばれる非対称星型 (以下、本章ではμスターと記載する)ポリマーの合成は未だ報告例がない。このような分岐ポリマーは、分岐によって流体力学半径が制限され、ポリマー鎖同士の絡み合いが少なくなるため、低粘性、低ガラス転移点、良溶解性といった直鎖型ポリマーとは大きく異なる性質を発現する[35-39]。さらに、異なるセグメント間で形成するミクロ相分離により、様々な機能を発現する多層系ポリマーが得られると期待される[40,41]。また、近年 Matsushita らによって、ABC3 本鎖μスターポリマーが形成するミクロ相分離構造の系統的な調査が行われ、対応するトリブロック共重合体からは形成し得ない非常に様々なミクロ相分離構造を形成することが見出されてきた[42] (**Figure 5-1-2**)。さらに、ごく最近ではμスターポリマーから得られるミクロ相分離薄膜を利用した材料への展開が報告された[43]。Ross および Manners らは 3 本鎖 ABC PS-PI-ポリフェロセニルシラン (PFS)μスターポリマー (各成分 20K)を合成し、PS のホモポリマーのポリマーブレンドを行うことで、薄膜内部に形成するミクロ相分離構造を系統的に調査し、特異的なミクロ相分離構造の形成ならびにパターニング転写に成功している。この報告のように、母体となる ABC 星型ポリマーの合成が可能となれば、ポリマーブレンドにより任意の構造を形成できる薄膜材料へ展開できることが示された。そのため、機能性官能基を有する星型ポリマーなどの特殊な構造高分子を合成できれば、様々な形態のミクロ相分離構造を形成できることから、星型ポリマーの材料としての価値が見出されて初めてきた。そのため、分子の一次構造やミクロ相分離に基づく秩序構造の特徴を利用する新しい材料を開発していくためにも、積極的に機能性官能基を導入したポリマーを創製し、材料化への展開を図ることが重要になると考えられる。従って、かさ高く凝集力の強い POSS 成分が導入された、スターポリマーから発現するミクロ相分離構造等は学術的にも興味深く、さらにブロック共重合体リソグラフィー材料開発の一助となることが期待される。

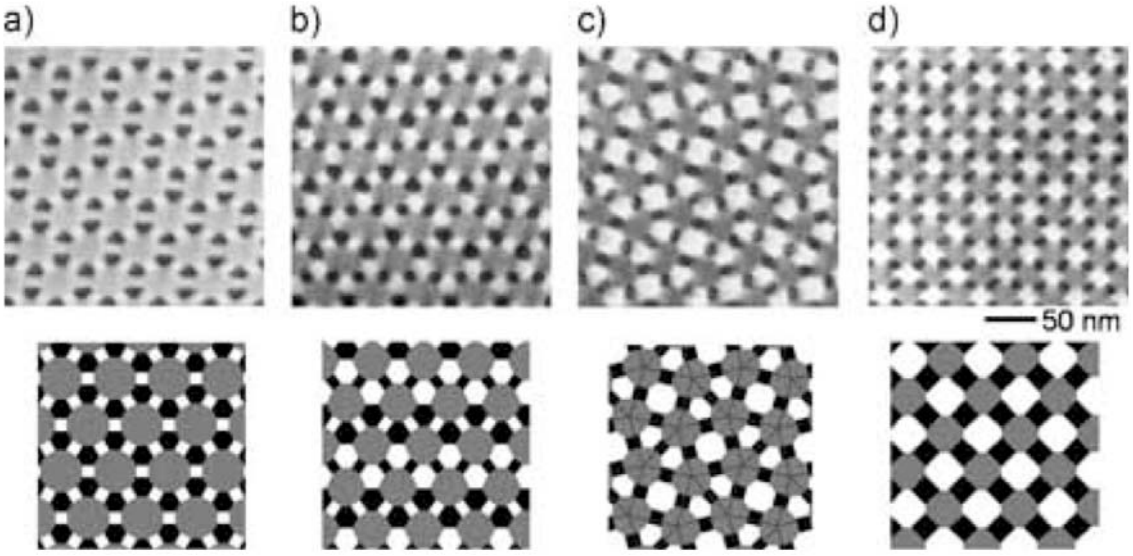


Figure 5-1-2. TEM images of 3-arm polyisoprene-polystyrene-poly(2-vinylpyridine) (ISV) μ-star polymer a) $I_{1.0}S_{1.3}P_{2.0}$, b) $I_{1.0}S_{1.6}P_{2.0}$, c) $I_{1.0}S_{2.3}P_{2.0}$, and d) $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.0}$.

このような構造の明確なμスターポリマーの合成には、リビングアニオン重合を利用した方法が系統的に確立されており、多数のセグメントと様々な種類のポリマーの合成が可能になっており、非常に有用な方法であると考えられる[44-58]。アニオン重合を用いた方法の一つとして、近年 Hirao らは、様々なポリマーアニオンと定量的な反応が可能なα-フェニルアクリロイル (PA)基と二つのシリル保護基 (trimethylsilyl (TMS)および *tert*-butyldimethylsilyl (TBDMS))を有する 1,1-ジフェニルエチレン誘導体 (**1**)を用いることで、広範なモノマー種 (スチレン類、ビニルピリジン、メタクリレート類)からなるμスターポリマーの合成に成功している[59,60]。その合成方法は以下に示す通りである (**Figure 5-1-3**)。まず、TMSOM および TBDMSOM を鎖末端に有するポリマー (A)を合成する。TMSOM 基はメタノール中 K_2CO_3 と反応させることによって選択的にヒドロキシル基へと脱保護が可能であり、その後 PA 基へと変換し、B リビングポリマーとの結合反応を行う。次に、TBDMSOM 基を Bu_4NF による脱保護および PA へと官能基変換反応を行い、**1** と *sec*-BuLi との 1:1 付加体を反応させることで、これらの官能基をポリマー鎖中に再導入する。このようにして合成した AB ポリマーは出発物質であった A ポリマーと同じ官能基を有することになる。そのため、再度上述した反応を繰り返すことが可能となる。得られた鎖中に TMSOM および TBDMSOM 基を有する A-*block*-B ポリマーは上述した一連の反応を行うこと

で、TMSOM 基のみを PA 基に官能基変換し、C リビングポリマーと結合反応が可能になる。結果として、鎖中に TBDMSOM 基を有する 3 本鎖 ABC μ スターポリマーが得られることになる。引き続き TBDMSOM 基の官能基変換反応と二官能性 DPE アニオンとの反応を行うことで、TMSOM 基および TBDMSOM 基の再導入を行う。同様にしてこれら一連の反応を二度程繰り返すことで、4 本鎖 ABCD、続いて 5 本鎖 ABCDE μ スターポリマーの合成に成功したことを報告している。このようにして、構造が明確なメタクリレート類のみからなる 5 本鎖にもおよぶ μ スターポリマーの合成に成功している。

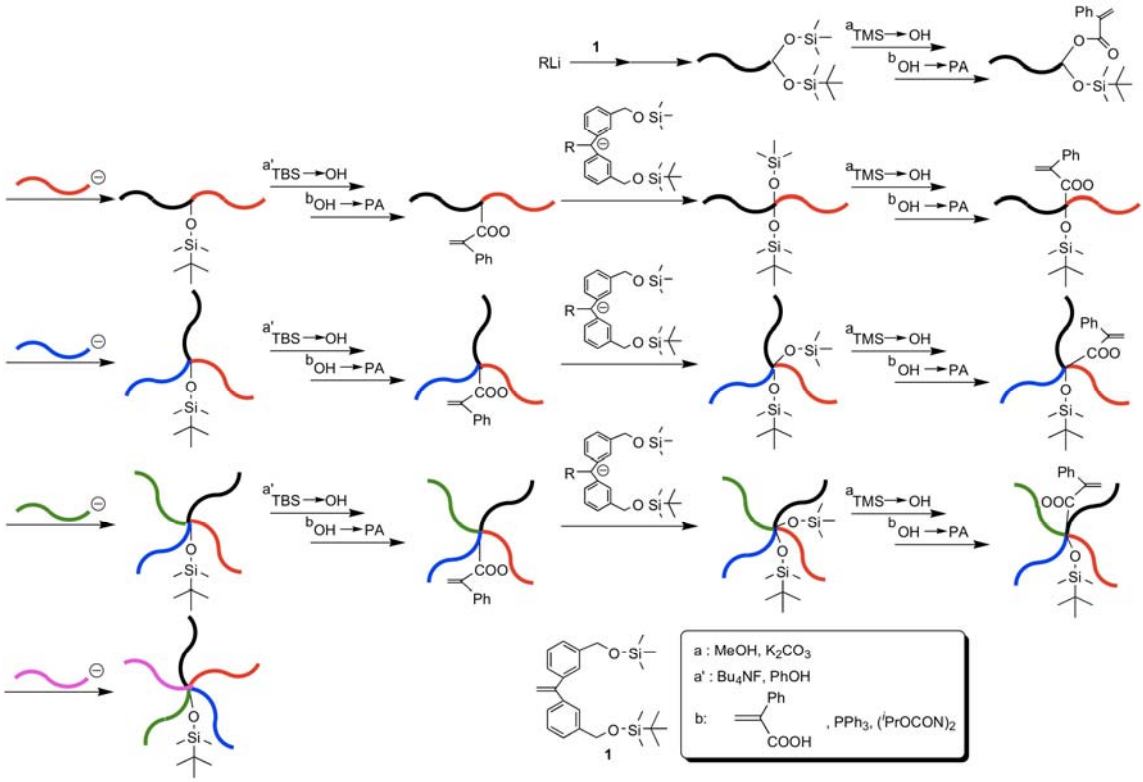


Figure 5-1-3. Synthetic outline of ABCDE 5-arm μ-star polymer by means of living anionic polymerization utilized DPE derivative **1**.

上述した方法はヒドロキシル基の保護基の安定性の違いを巧みに利用した設計になっており、各官能基変換反応は穏和な条件で進行可能な反応を用いている。しかしながら、この方法を用いて、機能性ポリマーである PMAPOSS を μ スターポリマーへ導入することを考えると、途中段階で TBDMSOM 基の脱保護に Bu_4NF を使用するため、POSS を形成する-Si-O-結合の断裂が懸念される [61]。一方、これ以前に系統的開発がなされてきたアニオン重合法に注目すると、ベ

ンジルブロミド (BnBr)基を用いたμスターポリマーの合成方法がある。この方法では、BnBr 基を創出させるため Me_3SiBr 等を用いた強い酸性条件下でヒドロキシル基の官能基変換を行っている[62,63]。しかし、POSS は酸性条件において十分に安定ではなく、POSS 1.0 g 当り塩酸 0.5 mL の THF/水 (75 mL/21 mL)混合溶液中で 1 日撹拌すると、加水分解することが報告されている[64]。従って、POSS は酸性条件において、十分に安定ではない可能性がある。

そこで本章では、PMAPOSS セグメントを含有するμスターポリマーの合成方法の開拓を確立し、PMAPOSS 含有ブロック共重合体のミクロ相分離構造の制御、特に PMAPOSS シリンダーの形成を目的とした。合成方法として、アニオン重合法をベースとした新たな経路を提案し、実施した。また、PMAPOSS をマイナードメインとするミクロ相分離構造を発現させるため、ポリスチレン (A)および PMAPOSS (B)からなる A_2B および A_3B 星型ポリマーを設計し、得られるポリマーのミクロ相分離構造の解析を行った。

5.2 実験項

5.2.1 試薬及び溶媒

（1）メチルメタクリレート (MMA)

Aldrich より購入したものに水素化カルシウム (CaH_2)を入れ、一晩撹拌した後、減圧蒸留を行い精製した。さらに、高真空下で 3~5 mol%のトリエチルアルミニウム ($Al(Et)_3$)を加え、わずかに黄色に呈色したことを確認した後、蒸留したものを用いた。

（2）*tert*-ブチルメタクリレート (^{t}BMA)

アルドリッチより購入したものを 5% NaOH 水で洗浄し、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$)で乾燥後、CaH_2 を入れ一晩撹拌し減圧蒸留を行った。さらに、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、次いで 1~3 mol%のトリオクチルアルミニウム ($Al(Oct)_3$)を加え、わずかに黄色に呈色したことを確認した後、蒸留したものを用いた。

（3）アリルメタクリレート (AMA)

TCI より購入したものを 5% NaOH 水で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥後、CaH_2 を入れ一晩撹拌し減圧蒸留を行い精製した。さらに、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、次いで 1~3 mol%の $Al(Oct)_3$ を加え、わずかに黄色に呈色したことを確認した後、蒸留したものを用いた。

（4）ベンジルメタクリレート (BnMA)

TCI より購入したものに CaH_2 を入れ、一晩撹拌した後、減圧蒸留を行い精製した。さらに、高真空下で $Al(Oct)_3$ を加え、わずかに黄色に呈色したことを確認した後、蒸留したものを用いた。

（5）2-メトキシエチルメタクリレート (MEMA)

TCI より購入したものをヘキサン/酢酸エチル (10/1, v/v)混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、CaH_2 と少量のメチレンブルー存在下で一晩撹拌し減圧蒸留を行なった。さらに、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、次いで 1~3 mol%の $Al(Oct)_3$ を加え、わず

かに黄色に呈色したことを確認した後、蒸留したものを用いた。

(6) ヒドロキシエチルメタクリレート
TCI より購入したものをそのまま用いた。

(7) 3-(3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo-[9.5.1.^{3,9}1.^{5,15}1^{7,13}]octa-siloxan-1-yl) propyl methacrylate (MAPOSS)
Hybrid Plastics より購入し、メタノールを用いて再結晶を行い精製したものを用いた。

(8) 4-シアノ-ビフェノール
TCI より購入したものをそのまま用いた。

(9) 1,6-ジブロモヘキサン
Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

(10) メタクリル酸
TCI より購入したものをそのまま用いた。

(11) テトラヒドロフラン (THF)
ダイヤケミカルより購入したにナトリウムを入れ、窒素下蒸留を行い精製した。

(12) 塩化メチレン
旭硝子より購入したものに CaH_2 を加え、一晩撹拌した後、窒素下蒸留を行い精製したものを用いた。

(13) 塩化チオニル
TCI より購入したものをそのまま用いた。

(14) トロパ酸
Aldrich より購入したものをそのまま用いた。

（15）ジメチルアミノピリジン (DMAP)

TCI より購入したものをそのまま用いた。

（16）1,1-ジフェニルエチレン（DPE）

TCI より購入したものに *n*-ブチルリチウムを加え、系が赤くなったのを確認し、減圧蒸留により精製したものを用いた。

（17）スチレン（St）

Aldrich より購入したものを水酸化ナトリウムで洗浄し、その後 CaH_2 存在下、窒素下で減圧蒸留を行った。さらに、高真空下ジブチルマグネシウム（Bu_2Mg)を添加し、蒸留精製したものを用いた。

（18）イソプレン

TCI より購入したものに CaH_2 を添加し、蒸留により精製した。その後、高真空下で 1 mol%の nBuLi 存在下で蒸留したものを用いた。

（19）α-フェニルアクリル酸およびα-フェニルアクリル酸クロリド

どちらの化合物も既報に従い合成を行った[65]。

（20）6-[4-(4'-シアノフェニル)フェノキシ]ヘキシルメタクリレート (CPPHMA)

既報に従い合成を行った[66]。

（21）2-(*tert*-ブチルジメチルシリロキシ)エチルメタクリレート (Si-HEMA)

既報に従い合成を行った[67]。

（22）トリメチルシリルブロミド

TCI より購入したものをそのまま用いた。

（23）アセトニトリル

TCI より購入したものに CaH_2 を入れ、一晩乾燥させた後、窒素下蒸留を行い精製したものを用いた。

（24）1,1-ビス[3-(*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル)フェニル]エチレン
既報に従い合成した[63]。

5.2.2　測定機器

1. NMR スペクトル 測定
   Bruker DPX300 (300MHz)NMR スペクトロメータにより測定した。

2. 排除体積クロマトグラフィー測定 (SEC)
   Asahi Techneion (AT-2002)により測定した。
   検出器として Viscotek TDA model 302 triple detector を使用した。

3. 広角 X 線測定 (WAXS)
   Bruker NanoSTAR により測定

4. 小角 X 線測定 (SAXS)
   Bruker NanoSTAR により測定

5. 透過型電子顕微鏡観察 (TEM)
   JEOL JEM-1010BS により測定
   すべてのサンプルは、エポキシ樹脂で包埋しマイクロトームによって 70 nm 切片に切り出したものを使用した。

5.2.3　合成項

5.2.3.1 重合および結合反応に関して

脱保護およびエステル化反応を除き、全ての重合とポリマーの結合反応は高真空下(10^{-6} torr)の下、ブレークシール法を用いて行った。重合反応前には全ガラス製の反応容器を 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム存在のヘプタン溶液を用いて洗浄を行った。MMA、BnMA、AMA、CPPHMA および Si-HEMA のリビングポリマーは、LiCl 存在下 (開始剤に対して 3~5 等量)1,1-diphenyl-3-methylpentyllithium を開始剤として THF 中-78 °C で 20 分から 1 時間、対応するモノマーを重合することによって調製した。なお、^{t}BMA は 5 時間、MAPOSS は 6 時間重合を行ない、対応するリビングポリマーを調製した。

すべてのμスターポリマーは多段階合成法によって合成を行った。典型的な合成例を本章では示す。結合反応を行う場合、α-フェニルアクリレート (PA)基に対して 3 倍過剰のリビングポリマーを用い、ベンジルブロミド (BnBr)およびホルミル基に対しては 2 倍過剰のリビングポリマーを用いた。4 本鎖、5 本鎖μスターポリマーを合成する際は、完全に反応を進行させるため、5 倍過剰のリビングポリマーを用いた。ポリメタクリレート類を用いた結合反応は-40 °C で 20 時間行い、P^{t}BMA および PMAPOSS を用いる場合は-25 °C で 10 時間反応を行った。また、ポリスチレンまたはポリイソプレン-DPE アニオンを用いた結合反応は、-78 °C で 20 時間行った。反応の停止には、少量の脱気したメタノールを用い、ポリマー溶液をメタノールに再沈殿させることでポリマーを得た。結合反応後、分別沈殿法または分取 SEC を用いて単離し、単離効率は 30~70%程度であった。単離したポリマーは ^{1}H NMR, SEC および SEC-RALLS を用いて構造解析を行った。官能基変換反応を除き、全ての重合とポリマーの結合反応は高真空下 (10^{-6} Torr)の下、ブレークシール法を用いて行った。また、重合反応および結合反応を行う前に、必ず少量のサンプルを採取し M_n および M_w/M_n を決定した。St および開始剤の濃度は 0.4-0.8 M および 0.02-0.11 M に調製したものを用いた。重合反応前には手製の反応容器を 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム存在のヘプタン溶液を用いて洗浄を行った。

5.2.3.2 1-[3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル]-1-フェニルエチレン (DOL-DPE)の合成

DOL-DPE は、前駆体として過去に報告されている 1-(3-ホルミルフェニル)-1-フェニルエタノールを用いて合成した[68]。

Dean-Stark 装置を備えた 200 mL ナスフラスコに 1-(3-ホルミルフェニル)-1-フェニルエタノール 7.89 g (34.9 mmol)、エチレングリコール 4.05 g (62.3 mmol)、触媒量のトシル酸・一水和物、トルエン 60 mL を秤量し、4.5 時間還流を行った。その後、反応溶液に $NaHCO_3$ 飽和水溶液を注ぎ込み中和し、洗浄を 2 度行った。有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、減圧留去した後、CaH_2 存在下から減圧蒸留を行い無色透明液体の目的物を得た (収量: 5.59 g (23.7 mmol), 収率: 64.4%)。その後、さらに高真空下、10 mol%の Bu_2Mg 存在下から蒸留を行い精製したものを用いた。^{1}H NMR (C_6D_6): δ 7.77−7.08 (m, 9H, Ar), 5.70 (s, 1H, Ar−C*H*−O−), 5.38 (s, 2H, CH2=C-Ar), 3.50 (m, 4H, -O-C*H*$_2$C*H*$_2$-O-) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6): δ 150.2, 142.1, 141.7, 138.3, 129.7, 128.7, 128.2, 126.9, 126.3, 115.2, 104.2, 65.8 ppm.

5.2.3.3. 鎖末端にホルミル基を有する PMMA の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.425 mmol)のヘプタン溶液 (1.20 mL)を加えた後、-78 °C で DPE-DOL (0.570 mmol)の THF 溶液 (2.10 mL)を加え、-78 °C で 30 分間反応を行った。その後、-78 °C で LiCl (1.12 mmol)の THF (12.5 mL)溶液を加え、さらに MMA (56.5 mmol)の THF (54.5 mL)溶液を添加することで重合を行った。30 分後、脱気したメタノールを加えることで重合を停止し、メタノールに再沈殿することで重合物を得た。

その後、再度 THF に溶解させメタノールに再沈殿をすることで精製を行った。得られた重合物をベンゼンに溶解させ 24 時間凍結乾燥を行うことで、鎖末端に DOL 基を有する PMMA (5.20 g)を収率 92%で得た ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.32−6.71 (m, aromatic), 5.76 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), (4.08 and 4.00 (d, −OC*H*$_2$−C*H*$_2$−O−), 3.80−3.51 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.22-1.71 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.2-0.8 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC) = 13.4 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

ナスフラスコに得られた鎖末端に DOL 基を有する PMMA (5.20 g, 0.388 mmol)、THF (40 mL)、2N 塩酸 (1.00 mL)をそれぞれ秤量し、室温で 12 時間反応させた。反応終了後、この反応溶液を大量のメタノールを用いて再沈殿を行った。その後、析出した重合物をろ過し、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うこと

で目的物を得た (5.04 g, 0.376 mmol, 97%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.86 (s, −C*H*O), 7.32−6.73 (m, aromatic), 3.81−3.53 (m, −COO-C*H*$_3$), 2.23−1.74 (m, −C*H*$_2$−C(C*H*$_3$)−), 1.21-0.84 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC) = 13.3 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.4 鎖末端にヒドロキシルおよびDOL基を有するPMMAの合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi のヘプタン溶液 (0.566 mmol, 2.01 mL)にDOL-DPEのTHF溶液 (0.778 mmol, 3.56 mL)を-78 °Cの下で加えることにより濃赤色へと変化することを確認し、30 分間反応させた。反応後、先に合成した鎖末端にCHO基を有するPMMAのTHF溶液(5.04 g, 0.376 mmol for the formyl function, M_n (SEC-RALLS) = 13.3 kg/mol, 40.2 mL)を-78 °Cの下で加え、12時間反応させた。12時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに反応溶液を注ぎ込むことで再沈殿を行った。析出した白色固体をろ過し、ろ物をTHFおよびメタノールを用いて2度再沈殿を行い、精製した。その後、得られた白色固体をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで、目的物を得た (4.73 g, 0.356 mmol, 94%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.31−6.75 (m, aromatic), 5.76 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 5.54 (s, −C−C*H*(Ar)−OH), 4.09 and 4.02 (d, −O−C*H*$_2$−C*H*$_2$−O−), 3.81-3.50 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.21−1.73 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.21-0.83 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 13.3 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.5 鎖末端にPAおよびDOL基を有するPMMAの合成

100 mLナスフラスコに鎖末端にOH-およびDOL-基を有するPMMA (1.82 g, 0.137 mmol for the hydroxyl group)、塩化メチレン (10.0 mL)およびDMAP (4.93 mmol)を秤量し、0 °Cに保ちながらα-phenylacryloyl chloride (0.68 g, 4.11 mmol)の塩化メチレン溶液 (10.0 mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、反応溶液を40 °Cまで昇温させ、そのまま 6 時間、窒素気流下で反応させた。反応終了後、反応溶液を大量のメタノールを用いて再沈殿を行い、析出した白色沈殿物をろ別し、THFおよびメタノールを用いて2度再沈殿を行うことで、精製を行った。その後、得られた白色固体をベンゼンに溶解させ、凍結乾燥を行うことで、目的物を得た (1.75 g, 0.131 mmol, 97%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.32−6.73 (m, aromatic), 6.15 (s, C*H*$_2$=C(Ph)−COO−), 5.76 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 5.70 (s, C*H*$_2$=C(Ph)−COO−), 4.09 and 3.98 (d, −O−CH$_2$−CH$_2$−O−), 3.82-3.55 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.22-1.74 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.21-0.84 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 13.4 kg/mol. M_w/M_n = 1.04.

5.2.3.6 鎖中に DOL 基を有する PMMA-*block*-PCPPHMA の合成

高真空下、事前に重合を行った PCPPHMA アニオン (0.061 mmol, M_n (SEC-RALLS) = 10.6 kg/mol) in THF (12.1 mL)に鎖末端に PA および DOL 基を有する PMMA の THF 溶液 (0.201 g, 0.0193 mmol for the PA reaction site, M_n (SEC-RALLS) = 10.4 kg/mol, 5.04 mL)を-78 °C の下で加えた。その後、反応液を -40 °C まで昇温させ 20 時間反応を行った。20 時間後、反応液に脱気したメタノールを加え反応を停止させ、大量のメタノールに注ぎ込み再沈殿を行った。目的物は分取 GPC を用いて単離を行い、再沈殿により析出した白色固体にベンゼンを加え凍結乾燥を行い精製した (0.202 g, 0.00953 mmol, 51%)。 ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 5.76 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 4.04-3.98 (m, −O−C*H*$_2$−C*H*$_2$−O−, −COO−C*H*$_2$−CH$_2$−, PCPPHMA), 3.82−3.51 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.03-1.72 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.71-1.41 (m, −CH$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−CH$_2$−), 1.21-0.82 (m,−CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 21.2 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.7. 核に DOL 基を有する PMMA, PCPPHMA, および PMAPOSS からなる 3 本鎖μスターポリマーの合成

ナスフラスコに先に合成した、鎖中に DOL 基を有する PMMA-*block*-PCPPHMA (0.200 g, 0.0094 mmol for the DOL function, M_n (SEC-RALLS) = 21.2 kg/mol)、THF (10.0 mL)および 2N HCl (1.00 mL)を秤量し、室温で 12 時間反応させた。反応後、大量のメタノールに注ぎ再沈殿を行い、析出した白色固体をろ別し、THF およびメタノールを用いて再沈殿を 2 度行った。その後、得られた白色固体をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで、目的物を得た (0.19 g, 0.00896 mmol, 95%)。 ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.86 (s, −C*H*O), 7.81-6.73 (m, aromatic), 3.98 (m, −COO−C*H*$_2$−CH$_2$−, PCPPHMA), 3.82−3.51 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.03-1.72 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.71-1.41 (m, −CH$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−CH$_2$−), 1.21-0.82 (m,−CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 22.0 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi のヘプタン溶液 (0.0511 mmol, 1.01 mL)に DOL 基を有する DPE の THF 溶液 (0.0782 mmol, 2.06 mL)を-78 °C の下で加えることで濃赤色へと変化することを確認し、30 分間反応させた。反応後、先に合成した鎖中に CHO 基を有する PMMA の THF 溶液(PMMA-*block*-PCPPHMA (0.19 g, 0.00896 mmol for the formyl function, 7.05 mL)を-78 °C の下で加え、12 時間反応さ

せた。12 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに反応溶液を注ぎ込むことで再沈殿を行った。析出した白色固体をろ過し、ろ物を THF およびメタノールを用いて 2 度再沈殿を行い、精製した。その後、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで、目的物である鎖中に -OH および DOL 基を有する PMMA-*block*-PCPPHMA を得た (0.186 g, 0.00877 mmol, 98%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 5.76 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 4.08 and 3.95 (d, −O−C*H*$_2$−C*H*$_2$-O−, −COO−C*H*$_2$−CH$_2$−), 3.81-3.50 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.21−1.73 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.71-1.41 (m, −CH$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−CH$_2$−), 1.21-0.83 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 22.7 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

100 mL ナスフラスコに鎖中に OH- および DOL- 基を有する PMMA-*block*-PCPPHMA (0.186 g, 0.00877 mmol for the hydroxyl group)、塩化メチレン (3.00 mL)および DMAP (0.84 mmol)を秤量し、0 °C に保ちながらα-phenylacryloyl chloride (0.439 mmol)の塩化メチレン溶液 (1.00 mL)をゆっくりと滴下した。滴下後、反応溶液を 40 °C まで昇温させ、そのまま 6 時間、窒素気流下で反応させた。反応終了後、反応溶液を大量のメタノールを用いて再沈殿を行い、析出した白色沈殿物をろ別し、THF およびメタノールを用いて 2 度再沈殿を行うことで、精製を行った。その後、得られた白色固体をベンゼンに溶解させ、凍結乾燥を行うことで、目的物を得た (0.177 g, 0.00834 mmol, 95%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 6.12 (s, C*H*$_2$=C(Ph)−COO−), 5.72 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 5.70 (s, C*H*$_2$=C(Ph)−COO−), 5.02-4.81 (m, −O−C*H*$_2$−Ar), 4.08 and 3.98 (d, −O−CH$_2$−CH$_2$−O−), 3.82-3.55 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.22-1.74 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.71-1.41 (m, −CH$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−C*H*$_2$−CH$_2$−), 1.21-0.84 (m, −CH$_2$−C(C*H*$_3$)−). M_n (SEC-RALLS) = 21.2 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

高真空下、事前に重合を行った PMAPOSS アニオン (0.0355 mmol M_n (SEC-RALLS) = 12.3 kg/mol)の THF (11.8 mL)溶液に、鎖中に PA および DOL 基を有する PMMA-*block*-PCPPHMA の THF 溶液 (0.177 g, 0.00834 mmol for the PA reaction site, 10.4 mL)を-78 °C の下で加えた。その後、反応液を-25 °C まで昇温させ 20 時間反応を行った。20 時間後、反応液に脱気したメタノールを加え反応を停止させ、大量のメタノールに注ぎ込み再沈殿を行った。目的物は分取 GPC を用いて単離を行い、再沈殿により析出した白色固体にベンゼンを加え凍結乾燥を行い精製した (0.08 g, 0.00233 mmol, 29%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 5.75 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 3.98 (m, −COO−C*H*$_2$−CH$_2$−), 3.72-3.59 (m, −COO−C*H*$_3$), 2.02–1.71 (m, −C*H*$_2$−C(CH$_3$)−), 1.71-1.41 (m,

−CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−CH_2−), 0.98 (br, −SiCH_2−CH(CH_3)$_2$), 0.83 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 0.55 (br, −SiCH_2−CH(CH_3)$_2$). M_n (SEC-RALLS) = 34.2 kg/mol. M_w/M_n = 1.04.

上記と同様の手法を用いて、種々の成分からなる 3 本鎖星型ポリマーの合成を行った。以下に合成結果を示す。

PMMA, PMOEMA および PAMA セグメントからなる ABC 3 本鎖 μ スターポリマー: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.32-6.73 (m, aromatic), 6.01-5.83 (m, −CH_2−CH=CH_2), 5.76 (d, −O−CH(Ar)−O−), 5.43-5.22 (m, −CH=CH_2), 4.63-4.42 (m, −O−CH_2−CH−), 4.22-4.04 (m, −COO−CH_2−CH_2−), 4.07-3.92 (m, −O−CH_2−CH_2−O−), 3.82-3.55 (m, −COO−CH_3 and –CH_2−CH_2−O−), 3.45-3.25 (m, −O−CH_3−), 2.22-1.73 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 1.21-0.81 (m, −CH_2−C(CH_3)−). M_n (SEC-RALLS) = 39.6 kg/mol. M_w/M_n = 1.02.

PMMA, P^{t}BMA および PSi-HEMA セグメントからなる ABC 3 本鎖 μ スターポリマー: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.33-6.73 (m, aromatic), 5.76 (d, −O−CH(Ar)−O−), 4.12-3.92 (m, −COO−CH_2−CH_2− and –O−CH_2−CH_2−O−), 3.91-3.76 (m, −CH_2−CH_2−O−), 3.81-3.52 (m, −COO−CH_3), 2.22–1.71 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 1.61-1.23 (m, −COO−C(CH_3)$_3$), 1.22-0.81 (m, −CH_2−C(CH_3)− and −Si−C(CH_3)$_3$), 0.20-0.02 (m, −Si−(CH_3)$_3$). M_n (SEC-RALLS) = 33.8 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

PMMA, PBnMA, and PAMA セグメントからなる ABC 3 本鎖 μ スターポリマー: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.33-6.74 (m, aromatic), 6.02-5.82 (m, −CH_2−CH=CH_2), 5.75 (d, −O−CH(Ar)−O−), 5.43-5.21 (m, −CH=CH_2), 5.02-4.83 (m, −O−CH_2−Ar), 4.63-4.41 (m, −O−CH_2−CH−, 4.08-3.92 (m, −O−CH_2−CH_2−O−), 3.84-3.52 (m, −COO−CH_3), 2.22–1.71 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 1.21−0.83 (m, −CH_2−C(CH_3)−). M_n (SEC-RALLS) = 32.1 kg/mol. M_w/M_n = 1.02.

5.2.3.8 1,1-ビス[3-(1,3-ジオキソラン-2-イル)フェニル]エチレン (DPE-DOL_2)の合成

DPE-DOL_2 は、前駆体として過去に報告されている 1,1-ビス(3-ホルミルフェニル)-エタノールを用いて合成した[69]。

Dean-Stark 装置を備えた 300 mL ナスフラスコに 1,1-ビス(3-ホルミルフェニル)-エタノール 22.4 g (粗収量; 88.1 mmol)、エチレングリコール 12.2 g (186.9

mmol)、触媒量のトシル酸・一水和物、トルエン 100 mL を秤量し、4.5 時間還流を行った。その後、反応溶液に $NaHCO_3$ 飽和水溶液を注ぎ込み中和し、洗浄を 2 度行った。有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 塩化メチレン/*n*-ヘキサン = 1/1)で精製を行い、無色透明液体の目的物を得た (収量: 16.49 g, 収率: 58%)。

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.77−7.21 (m, 8H, Ar), 5.70 (s, 2H, Ar−C*H*−O−), 5.40 (s, 2H, CH_2=C-Ar), 3.89 (m, 4H, −O−CH_2CH_2−O−) ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 149.2, 141.7, 136.2, 128.7, 128.0, 125.7, 124.9, 114.7, 103.3, 64.9 ppm.

5.2.3.9 鎖末端にホルミル基を二つ有する PMAPOSS の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.103 mmol)のヘプタン溶液 (1.30 mL)を加えた後、-78 °C で DPE-DOL_2 (0.380 mmol)の THF 溶液 (1.70 mL)を加え、-78 °C で 30 分間反応を行った。その後、-78 °C で LiCl (0.38 mmol)の THF (4.71 mL)溶液を加え、さらに MAPOSS (1.07 mmol)の THF (10.6 mL)溶液を添加することで重合を行った。30 分後、脱気したメタノールを加えることで重合を停止し、メタノールに再沈殿することで重合物を得た。その後、再度 THF に溶解させメタノールに再沈殿をすることで精製を行った。得られた重合物をベンゼンに溶解させ 24 時間凍結乾燥を行うことで、鎖末端に DOL 基を有する PMAPOSS (0.98 g)を収率 96%で得た。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 5.75 (d, −O−C*H*(Ar)−O−), 3.94 (d, −OCH_2−CH_2−O−), 3.82 (m, −COO−CH_3), 1.86-1.68 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 1.23-0.84 (m, −CH_2−C(CH_3)−), 0.59 (br, −SiCH_2). M_n (SEC) = 8.27 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

ナスフラスコに得られた鎖末端に DOL 基を二つ有する PMAPOSS (0.90 g, 0.091 mmol)、THF (10 mL)、触媒量のトシル酸・一水和物をそれぞれ秤量し、室温で 12 時間反応させた。反応終了後、この反応溶液を大量のメタノールを用いて再沈殿を行った。その後、析出した重合物をろ過し、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで目的物を得た (0.86 g, 0.087 mmol, 96%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 9.91 (s, -C*H*O), 3.82 (m, −O−CH_2), 1.86-1.68 (m, main chain –CH_2−C(CH_3), 1.23-0.84 (m, −CH_2−C(CH_3)−), -0.59 (br, −SiCH_2). M_n (SEC-RALLS) = 9.86 kg/mol.

5.2.3.10 3 本鎖 PS_2-PMAPOSS μ スターポリマーの合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi のヘプタン溶液 (0.119 mmol, 1.51 mL)にスチレンの THF 溶液 (22.87 mmol, 15.1 mL)を-78 °C の下で加え、10 分間重合させた。

その後、DPE の THF 溶液 (0.282 mmol, 3.02 mL)を-78 °C の下で加え、重合系が橙色から赤色へと変化するのを確認した後、30 分間反応させた。反応後、先に合成した鎖末端に CHO 基を二つ有する PMAPOSS の THF 溶液 (0.40 g, 0.0406 mmol, M_n (SEC-RALLS) = 9.86 kg/mol, 13.0 mL)を-78 °C の下で加え、12 時間反応させた。12 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに反応溶液を注ぎ込むことで再沈殿を行った。析出した白色固体をろ過し、ろ物を THF およびメタノールを用いて 2 度再沈殿を行った。目的物はアセトンを用いた分別沈殿法により単離した。その後、ろ物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行った (1.10 g, 0.0354 mmol, 87%)。^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.06 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2,12-1.84 (m, main chain –CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl –CH, (PMAPOSS)), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). M_n (SEC-RALLS) = 45.3 kg/mol. M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.11 4 本鎖 ABCD および 5 本鎖 ABCDE μ スターポリマーの合成

4 本鎖および 5 本鎖 μ スターポリマーは、先に合成したコアに DOL 基を有する ABC μ スターポリマーに再度上述した一連の反応を二度繰り返すことによって合成を行った。先の反応と同様に、DOL 基の脱保護によるホルミル基の創製、ホルミル基と DOL 基を有する DPE アニオンの反応、創出したヒドロキシル基から PA 基への変換、腕セグメントの挿入からなる一連の反応を上述した条件と同様に行い、すべての反応は副反応なく定量的な進行することを確認した。結合反応後、メタノールにより再沈殿を行うことで反応混合物を取り出し、分取 SEC によって 4 本鎖および 5 本鎖 μ スターポリマーを単離収率 63 および 53%で得た。本項目に記載した A, B, C, D, および E の腕セグメントは PMMA, PBnMA, PAMA, PCPPHMA, および P(Si-HEMA)に対応する。

核に DOL 基を有する 4 本鎖 ABCD m スターポリマー: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 6.01-5.83 (m, -CH_2-CH=CH_2), 5.76 (d, -O-CH(Ar)-O-), 5.43-5.22 (m, -CH=CH_2), 5.01-4.84 (m, -O-CH_2-Ar), 4.63-4.42 (m, -O-CH_2-CH-), 4.08-3.86 (m, -COO-CH_2-CH_2-, -O-CH_2-CH_2-O- and –CH_2-CH_2-O-), 3.81-3.52 (m, -COO-CH_3), 2.23–1.71 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.71-1.41 (m, -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.24-0.85 (m, -CH_2-C(CH_3)-). M_n (SEC-RALLS) = 39.4 kg/mol.

核に DOL 基を有する 5 本鎖 ABCDE μ スターポリマー: ^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 7.81-6.73 (m, aromatic), 6.01-5.83 (m, -CH_2-CH=CH_2), 5.75 (d, -O-CH(Ar)-O-),

5.43-5.22 (m, -CH=CH_2), 5.01-4.84 (m, -O-CH_2-Ar), 4.63-4.42 (m, -O-CH_2-CH-), 4.12-3.86 (m, -COO-CH_2-CH_2-, -O-CH_2-CH_2-O- and –CH_2-CH_2-O-), 3.81-3.72 (m, -CH_2-CH_2-O-Si-), 3.72-3.53 (m, -COO-CH_3), 2.22–1.71 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.71-1.41 (m, -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.24-0.85 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.06−0.81 (m, -Si-C(CH_3)$_3$), 0.20-0.02 (m, -Si-(CH_3)$_2$). M_n (SEC-RALLS) = 50.6 kg/mol.

5.2.3.12 鎖中にベンジルブロミド基を有する PS-*b*-PMAPOSS の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.116 mmol)のヘプタン溶液 (2.0 mL)にスチレン (10.4 mmol)の THF 溶液 (9.93 mL)を-78 °C の下で加えることにより橙色へと変化することを確認し、10 分間反応させた。その後、*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル (TBDMSOM)基を有する DPE (0.368 mmol)の THF 溶液 (4.73 mL)を-78 °C の下で加えることにより、濃赤色へと変化することを確認した後、同温度で 30 分間反応を行った。次いで、LiCl (0.329 mmol)の THF 溶液 (3.06 mL)を加え、さらに 5 分間静置させた。その後、MAPOSS (1.06 mmol)の THF 溶液 (10.5 mL)を激しく撹拌させながら加え、-78 °C で 6 時間反応させた。6 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに注ぐことによって析出した白色沈殿物をろ別した。THF およびメタノールを用いて、得られた白色固体を 2 度再沈殿し、ベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことによって目的物の鎖中に TBDMSOM 基を有する PS-*b*-PMAPOSS を得た (1.98 g, 0.112 mmol, 97%)。^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.06 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.03-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS), 0.01 (s, -CH_2-O-Si(CH_3)$_2$-). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.7, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 67.2, 43.8, 40.3, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 8.6. M_n (SEC) = 21.4 kg/mol, M_w/M_n = 1.04.

200 mL ナスフラスコに先に合成した鎖末端に *tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル基を有する PS-*b*-PMAPOSS (1.80 g, 0.102 mmol)、クロロホルム (60 mL)およびアセトニトリル (20 mL)を秤量し、0 °C に保ちながら 30 分かけてトリメチルシリルブロミド (20.5 mmol)を滴下した。その後、反応液を 40 °C まで昇温し、5 時間反応を行った。反応後、反応溶液をメタノールに注ぐことで、再沈殿を行い白色固体を得た。その後、THF およびメタノールを用いて再沈殿を 2 度

行い精製し、ベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで、目的物を得た (PMAPOSS-BnBr$_2$: 1.63 g, yield: 90%)。^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.07 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.03-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.8, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 67.2, 43.8, 40.3, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 8.6. M_n (SEC) = 21.2 kg/mol, M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.13 ABC 星型 PS-PI-PMAPOSS の合成。

高真空下、ポリイソプレンの末端 DPE リビングアニオン (ベンジルブロマイド基に対して 1.8 等量)を調製し、-78 °C の下で鎖末端にベンジルブロマイド基を有する PS−*b*−PMAPOSS (0.63 g, 0.029 mmol, M_n = 21 200)の THF 溶液 (10.0 mL)を加え、24 時間反応させた。なお、ポリイソプレンは高真空下、*sec*-BuLi (0.052 mmol)のヘプタン溶液 (2.0 mL)にイソプレン (3.83 mmol)の THF 溶液 (10.0 mL)を-20 °C の下で加えることにより黄色へと変化することを確認し、6 時間反応させた。その後、DPE (0.102 mmol)の THF 溶液 (3.1 mL)を-78 °C の下で加えることにより濃赤色へと変化することを確認して 30 分反応させたものを用いた。反応後、脱気したメタノールを加えることで反応停止し、反応溶液を大量のメタノールに注ぐことで再沈殿を行った。目的物は分取 SEC を用いて単離した (0.91 g, 82%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3077, 3026, 2955, 2871, 2850, 1942, 1733, 1643, 1601, 1492, 1454, 1411, 1375, 1332, 1231, 1105, 906, 886, 836, 745, 698. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.07 (m, aromatic, PS), 6.64 (m, aromatic, PS), 5.82-5.65 (m, -C=CH_2, PI), 5.10-4.73 (m, -C=CHCH$_2$-, -CCH$_3$=CH_2, PI), 3.87 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.12-1.66 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS, PI), isobutyl -CH, (PMAPOSS), -CH$_3$, (PI)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.95 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 177.8, 149.5, 147.5, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 135.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 124.5, 110.9, 67.2, 47.8, 45.2, 42.4, 41.8, 41.0, 38.2, 39.7, 30.4, 29.5, 26.2, 24.3, 21.9, 19.5, 18.8, 17.4, 8.6. M_n (SEC) = 28.4 kg/mol, M_w/M_n = 1.03.

5.2.3.14 鎖末端にベンジルブロミド基を有する PMAPOSS の合成 (PMAPOSS-Br$_2$)

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.106 mmol)のヘプタン溶液 (1.60 mL)に *tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル基 (TBDMSOM 基)を二つ有する DPE (0.388 mmol)の THF 溶液 (1.75 mL)を-78 °C の下で加えることにより、濃赤色へと変化することを確認した後、同温度で 30 分間反応を行った。次いで、LiCl (0.359 mmol)の THF 溶液 (3.61 mL)を加え、さらに 5 分間静置させた。その後、MAPOSS (1.16 mmol)の THF 溶液 (4.55 mL)を激しく撹拌させながら加え、-78 °C で 8 時間反応させた。8 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに注ぐことによって析出した白色沈殿物をろ別した。THF およびメタノールを用いて、得られた白色固体を 2 度再沈殿し、沈殿物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことによって目的物の鎖末端に TBDMSOM 基を二つ有する PMAPOSS (PMAPOSS-TBDMSOM$_2$)を得た (1.08 g, 0.102 mmol, 97%)。IR (KBr): 2956, 2926, 2906, 2871, 1735, 1403, 1384, 1363, 1335, 1230, 1169, 1108, 1032 cm^{-1}. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 4.61 (s, -C*H*$_2$-O-Si(CH$_3$)$_2$-), 3.82 (m, -O-C*H*$_2$, PMAPOSS), 1.84-1.53 (m, isobutyl –C*H*, main chain -C*H*$_2$), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(C*H*$_3$)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiC*H*$_2$, PMAPOSS), -0.01 (s, -CH$_2$-O-Si(C*H*$_3$)$_2$-). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.8, 67.2, 45.5, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 21.4, 8.6. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): -67.6, -67.9.

100 mL ナスフラスコに先に合成した PMAPOSS-TBDMS$_2$ (1.08 g, 0.102 mmol)、クロロホルム (30.0 mL)およびアセトニトリル (10.0 mL)を秤量し、0 °C に保ちながら 30 分かけてトリメチルシリルブロミド (10.5 mmol)を滴下した。その後、反応液を 40 °C まで昇温し、5 時間反応を行った。反応後、反応溶液をメタノールに注ぐことで、白色沈殿物を得た。その後、THF およびメタノールを用いて再沈殿を 2 度行い精製し、沈殿物をベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことによって、目的とする鎖末端に BnBr 基を二つ有する PMAPOSS を得た (PMAPOSS-BnBr$_2$: 1.03 g, yield: 95%)。 IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2926, 2906, 2870, 1735, 1403, 1385, 1363, 1334, 1230, 1169, 1108, 1031. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 4.42 (s, -C*H*$_2$-Br), 3.82 (m, -O-C*H*$_2$, PMAPOSS), 1.84-1.53 (m, isobutyl –C*H*, main chain -C*H*$_2$), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(C*H*$_3$)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiC*H*$_2$, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.8, 67.2, 45.5, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 21.4, 8.6. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): -67.6, -67.9.

5.2.3.15. A$_2$B 星型 PS$_2$-PMAPOSS の合成

高真空下、PS 鎖末端 DPE リビングアニオン (BnBr 基に対して 2.2 等量, M_n = 23 400 g mol^{-1})を調製し、-78 °C の下 PMAPOSS-BnBr$_2$ (0.499 g, 0.466 mmol, M_n = 11 200)の THF 溶液 (10.0 mL)を加え、同温度で 24 時間反応させた。24 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応停止し、反応溶液を大量のメタノールに注ぐことで再沈殿を行った。目的物はアセトンを用いた分別沈殿法により単離した (2.32 g, 79%)。 IR (KBr, cm^{-1}): 3083, 3060, 3026, 3001, 2953, 2924, 2871, 2850, 1942, 1735, 1602, 1493, 1452, 1230, 1169, 1108, 1029. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.06 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.12-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.95 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.8, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 67.2, 43.8, 40.3, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 8.6. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): -67.5, -67.8.

5.2.3.16 鎖中に BnBr 基を有する PS-*b*-PMAPOSS の合成

高真空下、反応容器に *sec*-BuLi (0.0597 mmol)のヘプタン溶液 (1.20 mL)にスチレン (14.69 mmol)の THF 溶液 (17.7 mL)を-78 °C の下で激しく撹拌しながら加え、同温度で 10 分間反応を行った。次いで、TBDMSOM 基を二つ有する DPE (0.0735 mmol)の THF 溶液 (4.51 mL)を-78 °C の下で加えることにより、濃赤色へと変化することを確認した後、同温度で 30 分間反応を行った。その後、LiCl (0.366 mmol)の THF 溶液 (2.61 mL)を加え、さらに 5 分間静置させた。次いで、MAPOSS (0.641 mmol)の THF 溶液 (7.45 mL)を激しく撹拌させながら加え、-78 °C で 6 時間反応させた。6 時間後、脱気したメタノールを加えることで反応を停止し、大量のメタノールに注ぐことによって析出した白色沈殿物をろ別した。THF およびメタノールを用いて、得られた白色固体を 2 度再沈殿し、ベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことによって目的物の鎖中に TBDMSOM 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS を得た (1.78 g, 0.0523 mmol, 88%)。^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.06 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.03-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS), 0.01 (s, -CH$_2$-O-Si(CH_3)$_2$-). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.7, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 67.2, 43.8, 40.3, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 8.6.

100 mL ナスフラスコに先に合成した鎖中に TBDMSOM 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS (1.50 g, 0.044 mmol)、クロロホルム (30.0 mL)およびアセトニトリル (10.0 mL)を秤量し、0 °C に保ちながら 30 分かけてトリメチルシリルブロミド (5.30 mmol)を滴下した。その後、反応液を 40 °C まで昇温し、5 時間反応を行った。反応後、反応溶液をメタノールに注ぐことで、白色沈殿物を得た。その後、THF およびメタノールを用いて再沈殿を 2 度行い精製し、ベンゼンに溶解させ凍結乾燥を行うことで、鎖中に BnBr 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS を得た (PS-*b*-PMAPOSS-$BnBr_2$: 1.32 g, yield: 88%)。 ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.07 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.03-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.97-0.94 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 176.8, 146.1, 145.7, 145.3, 145.1, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.6, 125.5, 67.2, 43.8, 40.3, 25.7, 25.6, 23.8, 22.5, 22.4, 8.6

5.2.3.17 A_3B 星型 PS_3-PMAPOSS の合成。

高真空下、ポリスチレンの末端 DPE リビングアニオン (BnBr 基に対して 1.8 等量, M_n = 23 500)を調製し、-78 °C の下で鎖中にベンジルブロミド基を有する PS-*b*-PMAPOSS (0.67 g, 0.020 mmol, M_n = 34 700)の THF 溶液 (10.0 mL)を加え、24 時間反応させた。反応後、脱気したメタノールを加えることで反応停止し、反応溶液を大量のメタノールに注ぐことで再沈殿を行った。目的物はアセトンを用いた分別沈殿法により単離した (0.97 g, 83%)。IR (KBr, cm^{-1}): 3083, 3060, 3026, 3001, 2953, 2924, 2871, 2850, 1732, 1602, 1492, 1453, 1230, 1167, 1108, 1029. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): 7.05 (m, aromatic, PS), 6.56 (m, aromatic, PS), 3.82 (m, -O-CH_2, PMAPOSS), 2.14-1.84 (m, main chain -CH_2, -CH, (PMAPOSS, PS), isobutyl -CH, (PMAPOSS)), 1.41 (m, main chain -CH_2, PS), 0.95-0.93 (br, isobutyl -C(CH_3)$_2$, PMAPOSS), 0.60 (br, -SiCH_2, PMAPOSS). 176.8, 146.1, 145.7, 145.4, 145.1, 128.3, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 125.6, 125.4, 67.2, 43.7, 40.3, 25.7, 25.5, 23.8, 22.5, 22.4, 8.5. ^{29}Si NMR (59.4 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm): -67.4, -67.8.

5.3　結果と考察

PMAPOSS 含有μスターポリマーの系統的な合成法を開発するため、新規の合成経路としてα-フェニルアクリレート (PA)基およびホルミル基を結合点に用いた方法の提案とこれまでにμスターポリマーの系統的な合成法が確立されているベンジルブロミド(BnBr)基を用いた方法の検討を行った。本章で提案する新規の合成経路は、官能基変換反応が弱酸性条件で行われるため、POSS 成分の分解や副反応なくμスターポリマーが合成できると考えた。

5.3.1 ホルミル基と PA 基を用いた新規μスターポリマーの合成法の開拓

PMAPOSS を含有する構造の明確なμスターポリマーを合成するため、ジオキソラン (DOL)基を有する DPE 誘導体 (DOL-DPE) を用いた合成方法を検討した。具体的な反応スキームを **Figure 5-3-1** に示す。

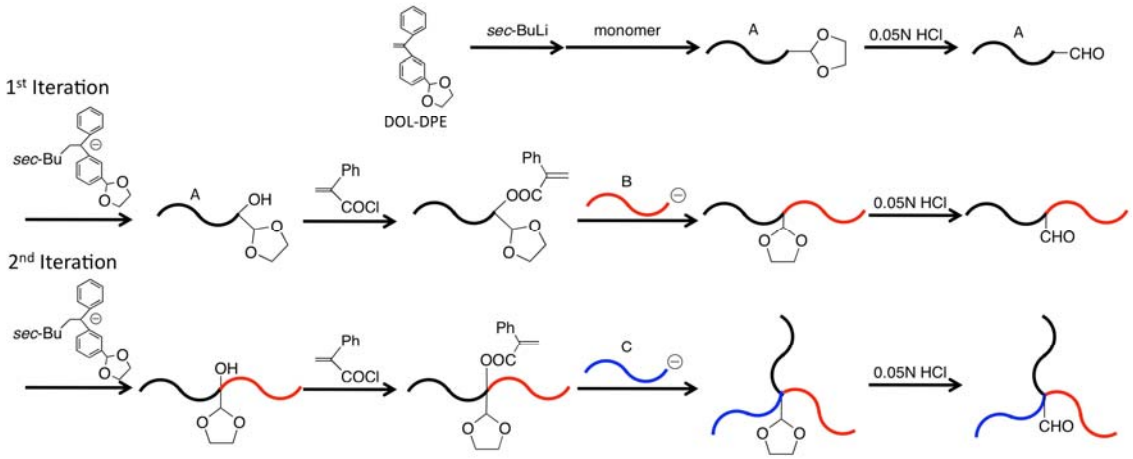


Figure 5-3-1. Synthetic scheme of μ star-polymer by a stepwise iterative methodology using **1**.

本方法は **Figure 5-3-1** に示した通り、*sec*-BuLi と DOL-DPE が反応したアニオン種を開始剤としており、まずこれを用いて A ポリマーを合成し、続いて弱酸性条件下とすることで得られる鎖末端にホルミル基を有する A ポリマーを出発物質とする。次に、鎖末端のホルミル基に先に開始剤として使用した *sec*-BuLi と DOL-DPE を反応させたアニオン種を反応させることで、ヒドロキシル基の創出と DOL 基の再導入を行う。反応後には、鎖末端にヒドロキシル基および DOL 基を有する A ポリマーが得られ、繰り返し反応を行う上での起点ポリマーとなる。その後、ヒドロキシル基を腕セグメントの導入点となる PA 基へと変換し、

リビングポリマー(B セグメント)を反応させることで、A セグメントとの結合が可能になる。このようにして得られる A-*block*-B ジブロック共重合体には、鎖中の結合点近傍に DOL 基が存在するため、再び酸による処理と続く DPE 誘導体アニオンとの反応により DOL 基の再導入が可能となる。これら一連の反応は原理的に際限なく繰り返すことが可能な設計となり、3 本鎖以上の μ スターポリマーが合成できるようになると考えた。

5.3.2 ホルミルおよび PA 基を用いた PMAPOSS およびメタクリレート成分からなる 3 本鎖 μ スターポリマーの合成

PMAPOSS を含有する 3 本鎖 ABC μ スターポリマーは **Figure 5-3-1** に従い合成を行った。なお A、B、C の各セグメントはそれぞれ PMMA 、PCPPHMA、および PMAPOSS に対応する。まず、出発ポリマーである鎖末端に DOL 基を有する PMMA の合成を行った。鎖末端に DOL 基を有する PMMA はリビングアニオン重合法を用いて合成した。-78 °C の下 *sec*-BuLi に DOL-DPE を 1.2 倍過剰添加することで、開始末端に DOL 基を有する開始剤を作製し、3 倍過剰の LiCl 存在下、MMA の重合を行い鎖末端に DOL 基を有する PMMA を得た。次いで、得られたポリマーを THF に溶解させ、0.05M の HCl 水を加えて一晩撹拌することで DOL 基の脱保護反応を行い、ホルミル基を創出させた。脱保護反応後に得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、DOL 基に由来する 5.76 および 4.08 ppm (-O-C*H*(Ar)-O-および–O-CH_2-CH_2-O-)のシグナルが消失し、新たにホルミル基に帰属される 9.86 ppm のシグナルが観測されたことから、目的とする反応の進行が確認出来た (**Figure 5.3.2** a,b)。また、得られたポリマーの SEC 測定を行った結果、得られた SEC チャートは単峰性を維持しており狭い分子量分布を有していた (**Figure 5.3.3** a,b)。このことから、脱保護反応により主鎖の断裂等の副反応が起こっていないことがわかった。

次に、得られたポリマーに対し、先の重合に用いた DOL 基を有する開始剤を 1.5 倍当量加え-78 °C で 12 時間反応させた。得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、9.86 ppm のホルミル基のシグナルは完全に消失し、新たに DOL 基に起因するシグナルが 5.76 ppm に再度観察された (**Figure 5.3.2** c)。この結果より、ホルミル基と DOL 基を有する DPE アニオンの反応を行うことで DOL 基の再導入とヒドロキシル基の創製を同時に行えることがわかった。

次いで、ヒドロキシル基から PA 基への官能基変換を行うに際し、まず、穏和

な条件でエステル化反応が進行出来る光延反応を試みた。その条件としては、合成したポリマーにα-フェニルアクリル酸、ジイソプロピルアゾジカルボキシレートおよびトリフェニルホスフィンを加え、室温で一晩反応を行った。しかしながら反応は進行せず、エステル化の進行は確認出来なかった。これは、反応点が２級アルコールであることに加え、ポリマー自身が立体的に嵩高いため反応が定量的に進行しなかったと考えられる。そこで、酸クロリドを用いたエステル化反応による PA 基の導入を行った。ヒドロキシル基および DOL 基を鎖末端に有する PMMA と DMAP の塩化メチレン溶液中に対し、別途作製したα-フェニルアクリル酸クロリドの塩化メチレン溶液をヒドロキシル基に対して 30 等量分ゆっくり系内に滴下した。滴下後、系を 40 °C に昇温し、6 時間反応を行った。得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、6.15 および 5.80 ppm にα-フェニルアクリレート基のメチレン基 (CH_2=)に由来するシグナルがそれぞれ確認され、その積分比はおおよそ理論値と良い一致を示した (**Figure 5.3.2** d)。また、得られたポリマーの SEC 測定を行った結果、得られた SEC チャートは単峰性を維持しており狭い分子量分布を有していた (**Figure 5.3.3** c,d)。以上のことから、これら一連の官能基変換反応を行うことで主鎖の断裂等の副反応は起こらず、目的の反応のみが進行することがわかった。

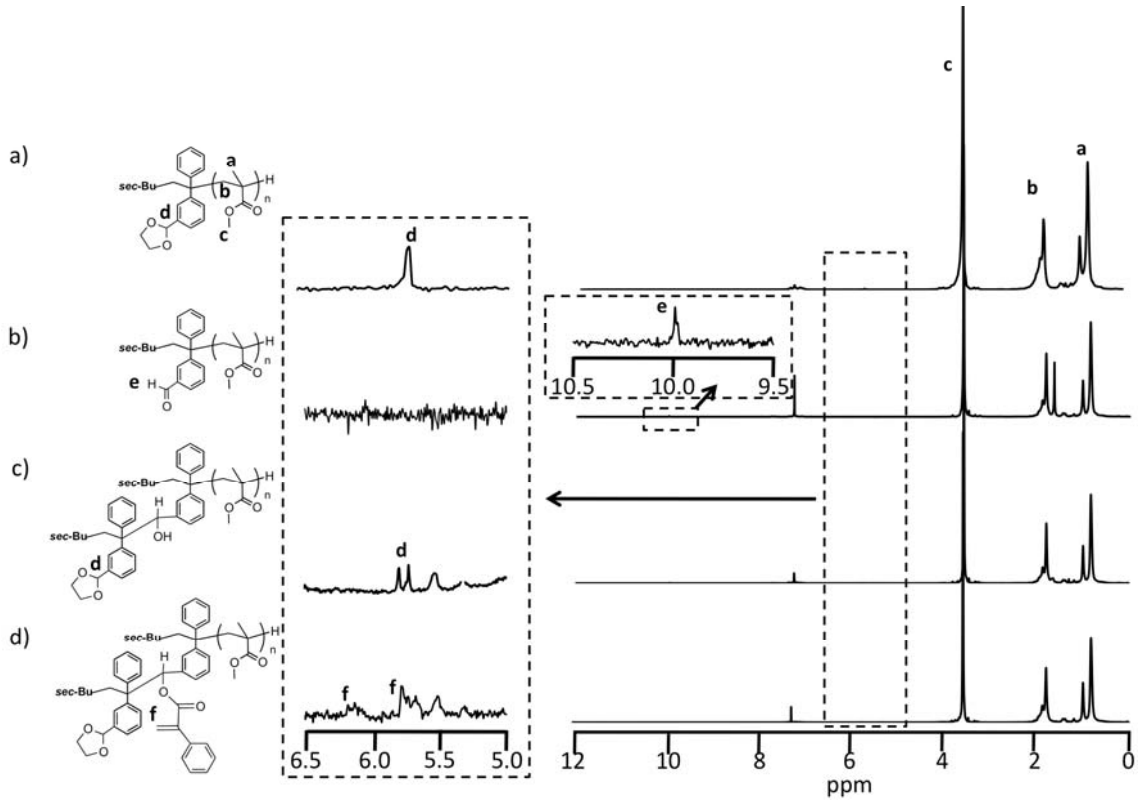


Figure 5.3.2. ^{1}H NMR spectra of chain-end functionalized PMMA a) -DOL, b) -CHO, c) -DOL and -OH, and d) -DOL and –PA in $CDCl_3$.

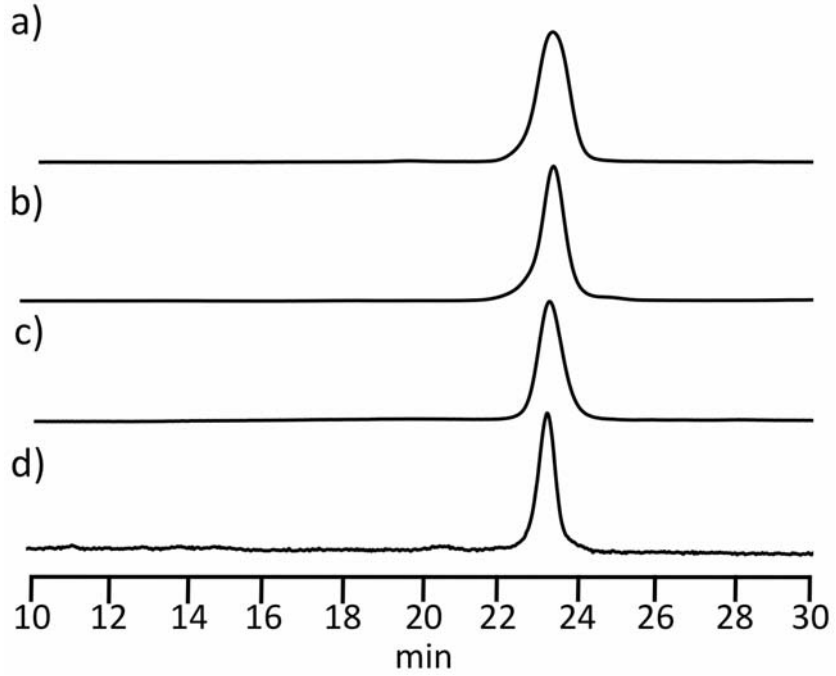


Figure 5.3.3. SEC curves of chain-end functionalized PMMA a) -DOL, b) -CHO, c) -DOL and -OH, and d) -DOL and -PA.

次に、鎖末端に PA および DOL 基を有する PMMA に、別途重合した PCPPHMA アニオン約 3 等量を反応させた。結合反応は THF 中、-40 °C で 20 時間行い、メタノールを添加することで反応の停止を行った。反応停止後、混合溶液をメタノールに注ぎ込むことで再沈殿を行い、白色固体を得た。**Figure 5.3.4**a に示した SEC 測定の結果に見られるように、二峰性のピークが観測された。それぞれのピークは、結合反応が進行したことにより高分子量側にシフトした目的の PMMA-*b*-PCPPHMA および過剰に用いた PCPPHMA であると考えられる。二つのピーク面積より見積もった結合効率は理論計算値と良い一致を示し、定量的に反応が進行していることがわかった。高分子量側のポリマーは分取 SEC により単離し、単離収率は 53%であった。**Figure 5.3.4**b に見られるように、単離したポリマーは単峰性の SEC 曲線となり、狭い分子量分布を有していることがわかった。

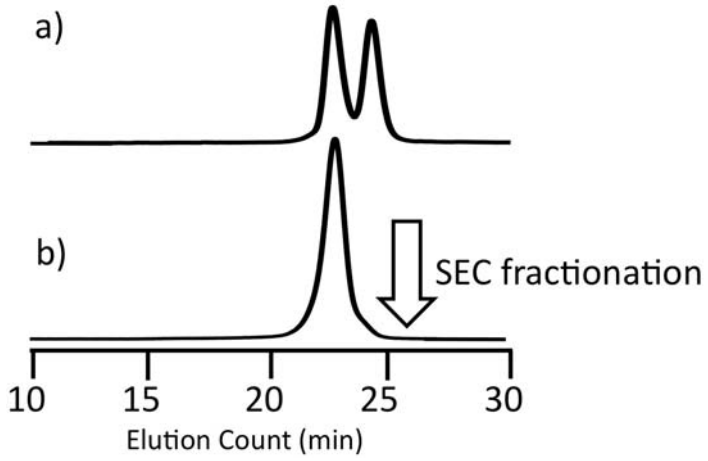


Figure 5.3.4. SEC curves of (a) reaction mixture and (b) PMMA-*b*-PCPPHMA.

単離したポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、6.73-7.81 ppm に PCPPHMA のビフェニル基に由来するシグナル、5.76 ppm に DOL 基に基づくメチレンのシグナル、PMMA のメチル基 (-O-CH_3)に起因する 3.52-3.81 ppm のシグナルがそれぞれ観測された (**Figure 5.3.5**)。各セグメントに特徴的なピークの積分比からセグメント比を算出したところ PMMA/PCPPHMA = 64/36 となり仕込み比から計算される 60:40 と良い一致を示した。また、SEC-RALLS から見積もった分子量は 21.2 kg mol^{-1} となり計算値 (21.0 kg mol^{-1})と非常に良い一致を示した。これらのことから、分取した高分子量側のポリマーは目的の構造を有するポリマーであることがわかった。さらに、結合反応を行ったこの条件下では

PA 基のオリゴマー化や二量体化等の副反応なく、定量的に結合反応が進行することがわかった。得られた PMMA-*b*-PCPPHMA は鎖中に DOL 基が残存しているため、先ほどと同様に 0.05M の塩酸を用いて脱保護反応を行い、その後 1.5 倍当量の DOL 基を有する DPE アニオンとの反応を THF 中-78 °C で 12 時間行った。得られたポリマーの ^{1}H NMR 測定を行ったところ、鎖中のホルミル基が DOL 基とヒドロキシル基へと定量的に官能基変換されていることが確認出来た。

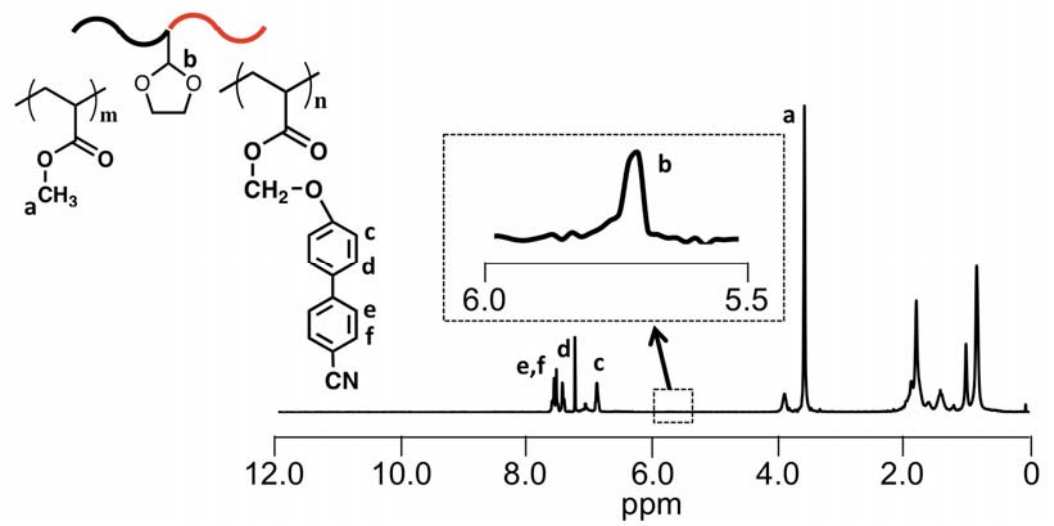


Figure 5.3.5. ^{1}H NMR spectrum of PMMA-*b*-PCPPHMA in $CDCl_3$.

これら二種の官能基は PMMA の鎖末端に存在する場合と同様であるが、異種ポリマーセグメントの鎖中間に存在していても定量的に官能基変換反応が進行することがわかった。そこで、先程と同様に酸クロリドを用いた反応でヒドロキシル基から PA 基への官能基変換反応を行い、鎖中に PA および DOL 基を有する PMMA-*b*-PCPPHMA を合成した。続いて、得られたポリマーに対して 3 倍当量の PMAPOSS アニオンを-25 °C の下 20 時間反応させた。反応後に得られたポリマーの SEC 測定結果からは、結合反応が進行したポリマーおよび過剰に用いた PMAPOSS に由来する 2 種類のピークのみが観測された (**Figure 5.3.6**)。

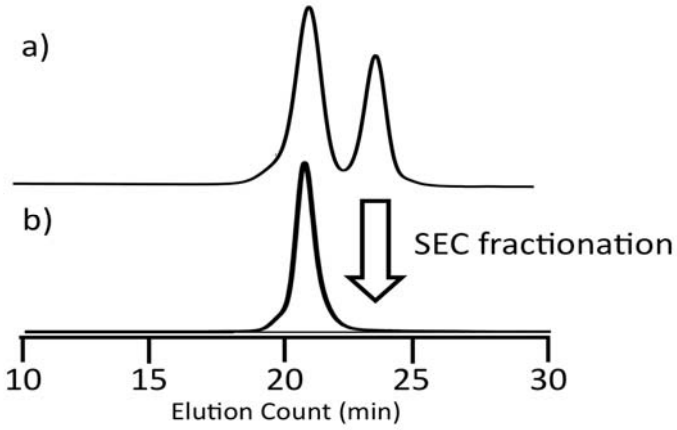


Figure 5-3-6. SEC charts of reaction mixture (a) and 3-arm ABC μ-star polymer(b).

これら 2 つのピーク面積比と仕込み比より算出される理論計算値と比較したところ、反応はほぼ定量的に進行していることが示唆された (**Table 5-3-1**)。また、SEC チャートから鎖末端に PA 基を有するジブロック共重合体に由来するピークが観測されなかったことからも、反応が定量的に進行していることがわかった。結合反応が進行したと考えられる高分子量領域のポリマーを分取 SEC を用いて単離したところ、その単離効率は 29%であった。単離したポリマーは、単峰性のシグナルを示すとともに狭い分子量分布を有していることがわかった (M_w/M_n = 1.03) (**Figure 5-3-6**b)。 SEC-RALLS より測定した M_n は 34.2 kg mol^{-1} であり、計算値 (M_n = 33.2 kg mol^{-1})と非常に良い一致を示した。さらに、^{1}H NMR スペクトルには、7.70-6.90 ppm に PCPPHMA のビフェニル基に由来するシグナル、PMMA のメチル基に起因する 3.84 ppm のシグナルおよび 0.60 ppm に PMAPOSS のメチレン基 (-OSiCH$_2$-)に基づくシグナルがそれぞれ観測された (**Figure 5-3-7**)。また、これらの積分値より計算した重量分率は、それぞれのセグメントの理論計算分率と良い一致を示した。以上の結果から、PMAPOSS 含有 3 本鎖 ABCμ スターポリマーが得られていることがわかった。生成ポリマーの構造より提案した本方法は、全ての段階で定量的に反応が進行し、繰り返し一連の反応を行えることが示された。また、側鎖に嵩高い液晶性基や POSS 化合物を有するメタクリレートポリマーを腕セグメントとして導入できることを明らかにした。

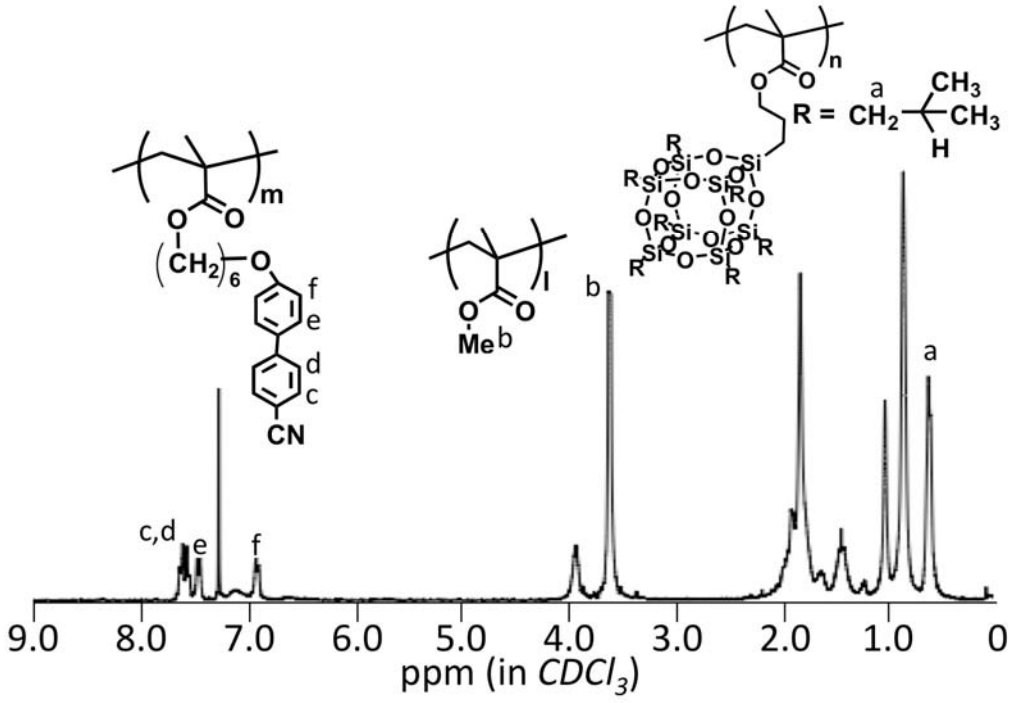


Figure 5-3-7. ^{1}H NMR spectrum of 3-arm ABC μ-star polymers composed of PMMA, PCCPHMA and PMAPOSS in $CDCl_3$.

本手法は先の合成例のように様々なメタクリレート類からなるμスターポリマーを合成できる可能性があり、その有用性を調べるためにも先とは異なるセグメント種からなる 3 本鎖μスターポリマーの合成を行った。その 2 例目として腕セグメントに PMMA、PMOEMA および PAMA を選択し合成を行った。目的とするポリマーは、先に合成した PMMA、PCPPHMA および PMAPOSS から成る 3 本鎖μスターポリマーと同様の手法を用いることによって、合成することができた。3 例目としては、PMMA と PBnMA および PAMA からなるμスターポリマーの合成にも成功した。4 例目として、PMMA、P^{t}BMA および P(Si-HEMA)からなるμスターポリマーの合成を行った。この合成において、鎖末端 PA および DOL 基を有する PMMA に対して 4 倍当量の P^{t}BMA アニオンを -40 °C で 20 時間反応させたが、この条件では十分に結合反応が進行しないという結果が得られた。そこで、-25 °C に昇温し 10 時間結合反応を行った。その結果、結合反応は定量的に進行し、目的ポリマーの合成に成功した。これはエステル基が三級アルキル基の PtBMA アニオンの場合には、求核性が低下していることが原因だと考えている。

得られた全ての 3 本鎖μスターポリマーは設計通りの分子量を有しており、狙い通りの明確な構造を有していることがわかった (**Table 5-3-1**)。以上の結果から、本手法は PMAPOSS を有するμスターポリマーが合成できるだけでなく、様々なメタクリレート類を用いてμスターポリマーを設計および合成できることが実証されたと考えられる。

Table 5-3-1. Synthesis of a Series of 3-Arm ABC μ-Star Polymers

Polymer segment			$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n[a]		Composition (wt%)	
A	B	C	calcd	SEC[a]	RALLS[b]	SEC[a]	RALLS[b]	calcd	obsd[c]
PMMA	PCPPHM	PMAPOSS	33.4	29.1	34.2	1.02	1.01	25/14/61	23/13/64
PMMA	PBnMA	PAMA	32.4	22.1	32.1	1.03	1.01	40/29/31	41/30/29
PMMA	PMOEMA	PAMA	40.4	26.2	39.6	1.03	1.02	42/31/27	40/34/26
PMMA	PtBMA	P(Si-HEMA)	34.1	23.7	33.8	1.04	1.03	42/31/27	38/30/32

[a]Estimated by SEC with standard polystyrene samples. [b]Determined by SEC-RALLS equipped with triple detectors. [c]Determined by ^{1}H NMR.

5.3.3 ホルミル基を二つ有する PMAPOSS と PS-DPE アニオンとの反応による 3 本鎖μスターポリマーの合成

先のμスターポリマーの合成例では PMAPOSS セグメントは最後に導入している。合成の途中段階では酸性試薬を使用することから、POSS ユニットが分解などを起こす懸念がある。そこで次に、PMAPOSS の酸による安定性を調べるため、DOL 基を 2 つ有する PMAPOSS を合成し、弱酸性条件での脱保護反応を試みた (**Figure 5-3-8**)。

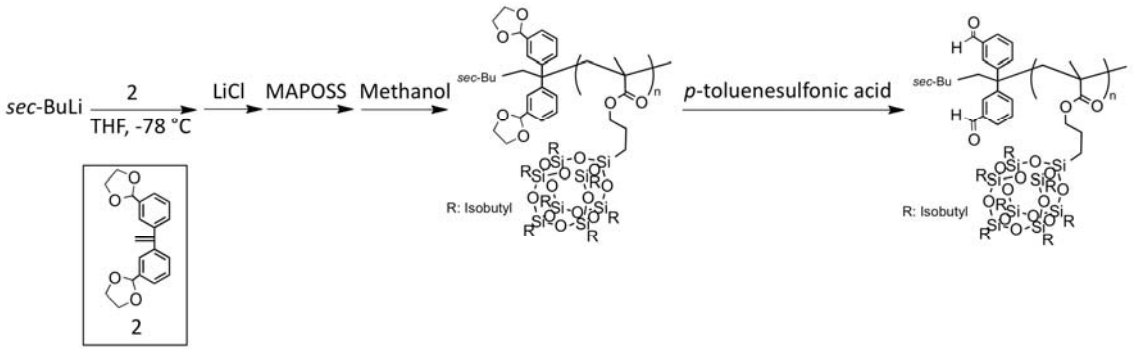


Figure 5-3-8. Synthetic scheme of chain-end difunctionalized-CHO PMAPOSS.

DOL 基を 2 つ有する PMAPOSS はリビングアニオン重合法を用いて合成した。*sec*-BuLi に-78 °C の下、DPE 誘導体 **2** を 1.3 倍過剰添加することにより、開始末端に DOL 基を 2 つ有する開始剤を調製し、3 倍過剰の LiCl 存在下、MAPOSS の重合を行い鎖末端に DOL 基を二つ有する PMAPOSS を得た。次いで、得られたポリマーの THF 溶液に触媒量の *p*-トルエンスルホン酸を加え、一晩撹拌することによって DOL 基の脱保護反応を行った。脱保護反応後に得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、DOL 基に由来する 5.76 および 4.08 ppm (-O-C*H*(Ar)-O-および–O-CH_2-CH_2-O-)のシグナルが消失し、新たにホルミル基に帰属される 9.86 ppm のシグナルが観測されたことから、目的とする反応の進行を確認した (**Figure 5-3-9**)。また、得られたポリマーの SEC 測定を行った結果、得られた SEC チャートは単峰性を維持しており、狭い分子量分布を有していた (**Figure 5-3-10**)。このことから、脱保護反応により POSS の断裂等の副反応が生じることなく、目的の反応のみが進行することがわかった。

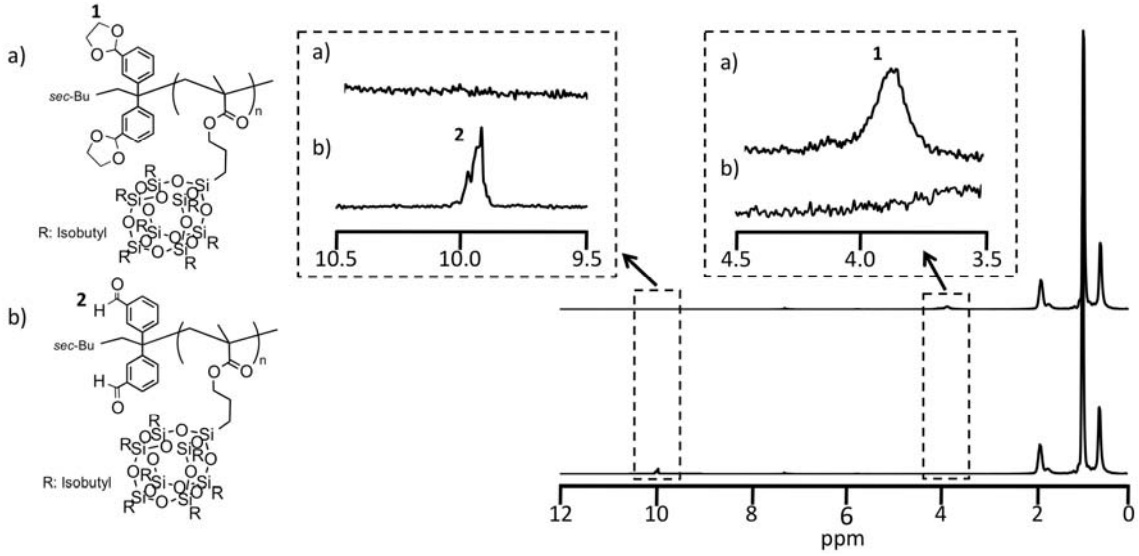


Figure 5-3-9. ^{1}H NMR spectra of a) PMAPOSS-$(DOL)_2$, and b) PMAPOSS-$(CHO)_2$ in $CDCl_3$.

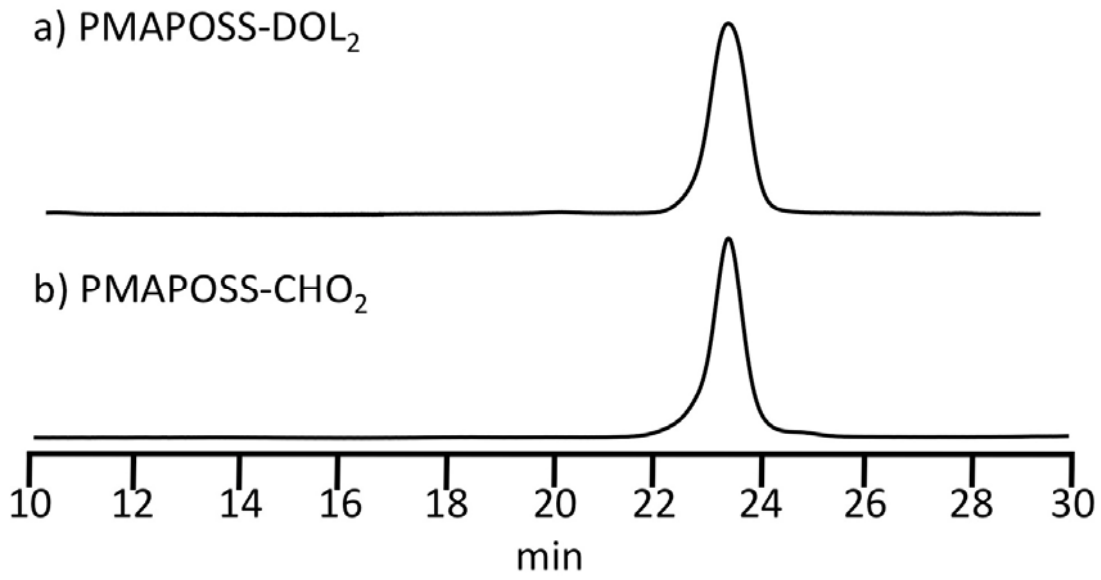


Figure 5-3-10. SEC curves of a) PMAPOSS-$(DOL)_2$, and b) PMAPOSS-$(CHO)_2$.

次に、鎖末端に CHO 基を二つ有する PMAPOSS とポリスチレン-DPE 鎖末端アニオンとの反応を行った (**Figure 5-3-11**)。まず、鎖末端に DPE を有するポリスチリルアニオン (3.9 倍当量)を作製し、ここに先に合成した鎖末端に CHO を二つ有する PMAPOSS を加え-78 °C で 12 時間反応させた。反応後に得られたポリマーの SEC 測定結果からは、鎖末端に CHO 基を二つ有する PMAPOSS に由来するピークが観測されず、結合反応が進行したポリマーおよび過剰に用いた PS に由来する 2 種類のピークのみが観測された (**Figure 5-3-12**)。これら 2 種類の面積比と仕込み比より算出される理論計算値と比較したところ、反応はほぼ定量的に進行していることが示唆された。結合反応が進行したと考えられる高分子量領域のポリマーは、アセトンを用いた分別沈殿法により単離を行い、その単離効率は 87%であった。単離したポリマーは、単峰性のシグナルを示すとともに狭い分子量分布を有していることがわかった (M_w/M_n = 1.03) (**Figure 5-3-12**a)。単離したポリマーの SEC-RALLS 測定を行った結果、M_n は 45.3 kg mol^{-1} であり、計算値 (M_n = 44.3 kg mol^{-1})と非常に良い一致を示した (**Figure 5-3-12**b)。

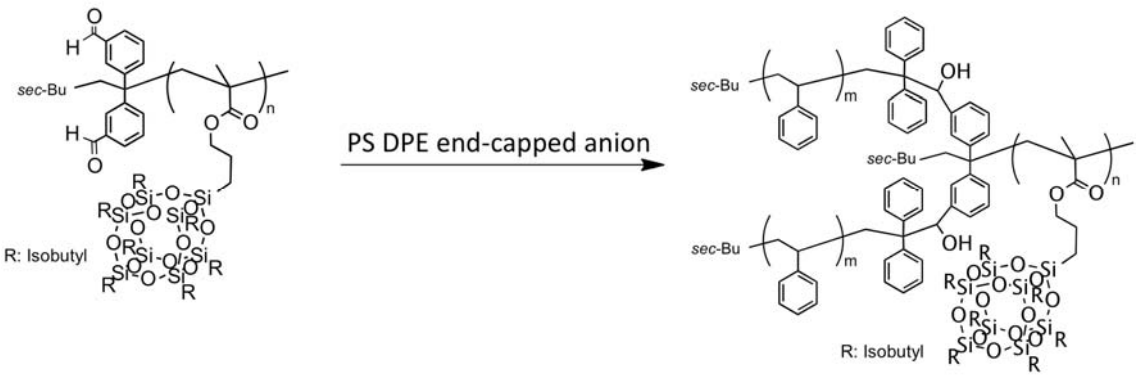


Figure 5-3-11. Synthetic shceme of 3-arm PS_2-PMAPOSS μ-star polymer.

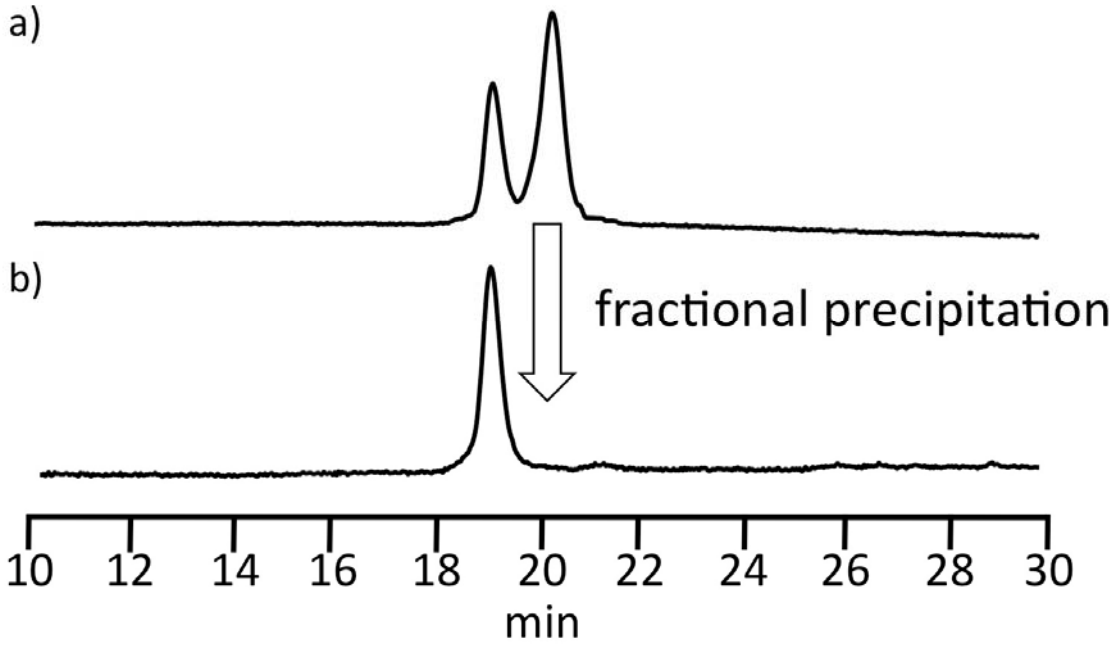


Figure 5-3-12. SEC curves of a) crude product, and b) isolated PS_2-PMAPOSS.

単離したポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、6.56-7.06 ppm に PSt の芳香環に由来するシグナル、PMAPOSS のメチレン基に起因する 0.60 ppm のシグナルがそれぞれ観測された (**Figure 5-3-13**)。以上の結果から、DOL 基を有する PMAPOSS を出発原料とした場合においても、官能基変換反応や結合反応時に POSS の分解等副反応を示すことなく定量的に A_2B 型 μ スターポリマーが得られることがわかった。これは、μ スターポリマーの合成時において PMAPOSS セグメントを任意の段階でを導入できることを意味していると考えられる。また、提案した方法では PS やポリブタジエンやポリイソプレンなどの

ポリマーも導入可能であり、幅広いセグメント種からなるμスターポリマーの合成に適用可能なことを示すことができた。

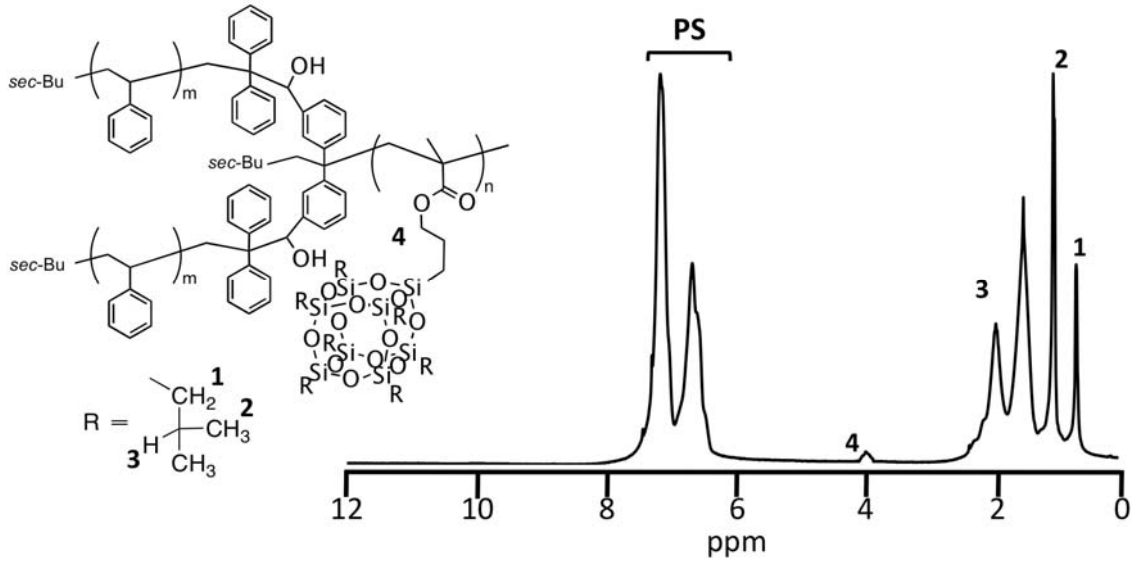


Figure 5-3-13. ^{1}H NMR spectrum of star-branched PS_2-PMAPOSS in $CDCl_3$.

5.3.4　ホルミル基を用いた繰り返し法によるメタクリレート成分のみからなる5本鎖μスターポリマーの合成

5.3.2で提案した合成方法により得られた3本鎖μスターポリマーは核にDOL基を有しており、原理的にはさらに腕本数を増やして行くことが可能である。本項では先に提案した手法の有用性を調べるため、さらに一連の反応を繰り返すことで4本鎖ABCD、続く5本鎖ABCDEμスターポリマーまでの合成を行った。ここでは、先に合成を行った核にDOL基を有するPMMA、PBnMAおよびPAMAセグメントから成る3本鎖ABCμスターポリマーを出発ポリマーに用いた (**Figure 5-3-14**)。

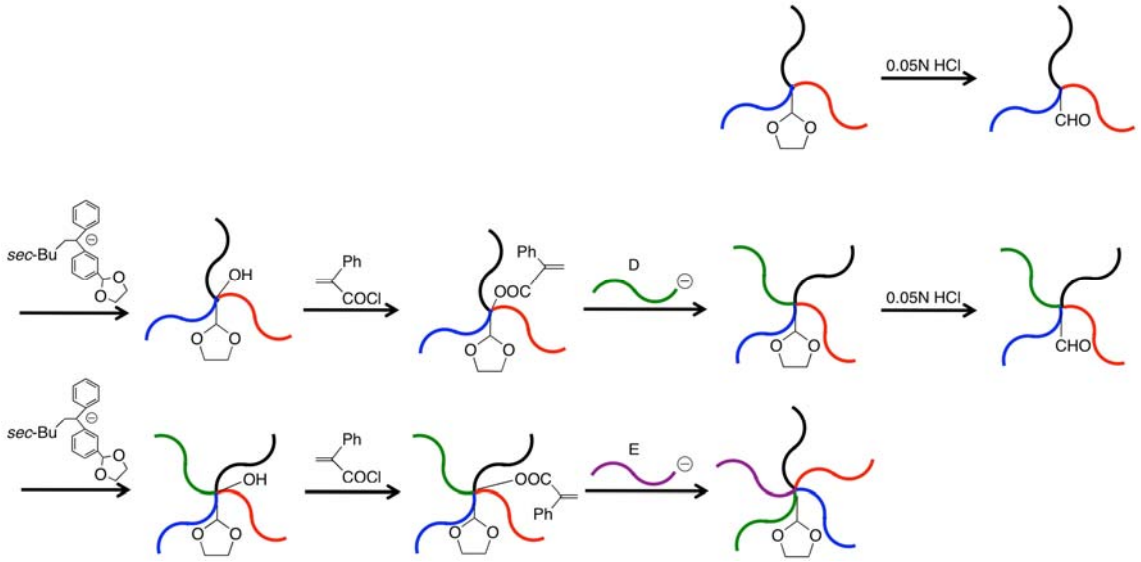


Figure 5-3-14. Synthetic scheme of 5-arm ABCDE μ star-polymer by a stepwise iterative methodology (A: PMMA, B: PBzMA, C: PAMA, D: PCPPHMA, E: P(Si-HEMA).

一連の官能基変換反応は、先ほどと同様の条件で行った。DOL 基からホルミル基への脱保護反応は 0.05 M の塩酸を用いた。続いて、得られた核にホルミル基を有する 3 本鎖 μ スターポリマーに対して 1.5 等量の DOL 基を有する DPE アニオンを反応させ、核に DOL 基の再導入とヒドロキシル基の創出を行った。4 本目のセグメントとしては液晶性セグメントとして考えられる PCPPHMA を選択し、ヒドロキシル基から変換した PA 基に対して 4 倍当量の PCPPHMA アニオンを-40 °C の条件で 20 時間反応させた。SEC 測定の結果から、ABC μ スターポリマーに基づくピークが消失していること、また、高分子量側のピークと不活性となった過剰の PCPPHMA のピークとの面積比を比較することにより、定量的な結合反応の進行を確認した。高分子量側のポリマーは分取 GPC により単離し、単峰性の狭い分子量分布を有するポリマーが得られたことを確認した。**Table 5-3-2** に示す通り、SEC-RALSS および ^{1}H NMR スペクトル測定結果より見積もった組成比は、理論計算値と良い一致を示した。このことから、PMMA、PBnMA、PAMA および PCPPHMA からなる 4 本鎖 μ スターポリマーの合成に成功したことがわかった。

次いで、得られた 4 本鎖 μ スターポリマーの核に存在する DOL 基に対し再度一連の官能基変換反応を行うことで、核に PA および DOL 基を有する 4 本鎖 μ

スターポリマーの合成を行った。最後に、PA 基を核に有する 4 本鎖μスターポリマーの THF 溶液に-78 °C の下、5 倍当量の P(Si-HEMA)リビングポリマーを加え、反応溶液を-40 °C まで昇温し 20 時間反応させた。反応混合液の SEC 測定結果は、これまでと同様に 2 峰性のチャートとなり定量的な結合反応の進行が示唆された。高分子量側のポリマーはこれまでと同様に分取 GPC により単離し、単離したポリマーは SEC、SEC-RALLS および ^{1}H NMR スペクトル測定により構造解析を行った。

単離したポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定の結果から、PMMA、PBnMA、PAMA、PCPPHMA および P(Si-HEMA)それぞれの腕セグメントに由来する特徴的なピークがそれぞれ観察された **(Figure 5-3-15)**。

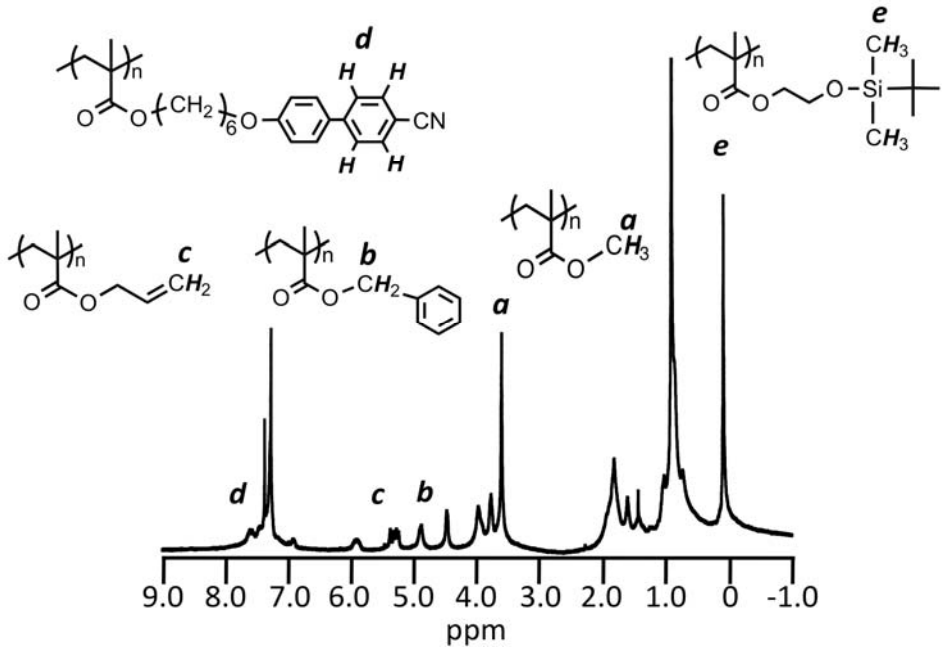


Figure 5-3-15. ^{1}H NMR spectrum of 5-arm ABCDE μ-star polymers composed of PMMA, PBnMA, PAMA, PCCPHMA and P(Si-HEMA) in $CDCl_3$.

また、**Table 5-3-2** に示すように、これらの解析結果から明確な構造を有する 5 本鎖μスターポリマーが得られていることがわかった。また、**Figure 5-3-16** に見られるように、すべての SEC 曲線は狭い単峰性のシグナルを示し、腕セグメントが増加するにつれ高分子量側へと移動しているのがわかる。また、5 本目のセグメントである P(Si-HEMA)は脱保護反応を行うことで、親水性の PHEMA セグメントに変換できることが期待できる。

Table 5-3-2. Synthesis of μ-star polymers from ABC, ABCD to ABCDE types

Polymers[a]	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n		Composition A/B/C/D/E[e] (wt%)	
	Calcd	SEC[b]	RALLS[c]	SEC[b]	RALLS[c]	calcd	obsd[d]
A	13.3	13.3	-	1.03	1.02	100/0/0/0/0	100/0/0/0/0
AB	23.4	22.8	22.8	1.07	1.04	58/42/0/0/0	61/39/0/0/0
ABC	32.4	22.1	32.1	1.03	1.02	40/29/31/0/0	41/30/29/0/0
ABCD	40.3	25.8	39.4	1.04	1.04	33/24/23/20/0	33/24/24/19/0
ABCDE	52.2	32.8	50.6	1.05	1.04	26/18/18/14/24	26/19/18/15/22

[a]A / B / C / D / E = PMMA / PBnMA / PAMA / PCPPHM / P(Si-HEMA). [b]Estimated by SEC with standard polystyrene samples. [c]Determined by SEC-RALLS equipped with triple detectors. [d] Determined by ^{1}H NMR. [e]A / B / C / D / E polymer segments.

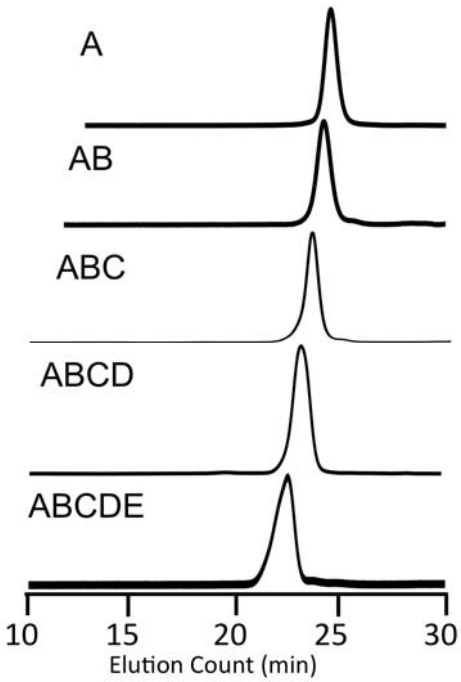


Figure 5-3-16. SEC charts of A, AB, 3-arm ABC, 4-arm ABCD, 5-arm ABCDE μ-star polymers.

以上の結果から、本章で提案した方法は、5 本鎖にまでおよぶメタクリレート類のみからなるμスターポリマーを合成できる有用な手法であることがわかった。本方法は PMAPOSS セグメントを含むμスターポリマーの合成に有用であるだけでなく、側鎖アルキル基、C=C 結合、液晶ユニットや保護基を有するセ

グメントと広範な種類のメタクリレート類からなるμスターポリマーの合成にも有用であることを実証できたと考える。

5.3.5 ホルミル基を用いた繰り返し法による PMMA からなる 5 本鎖対称型スターポリマーの合成

本項では、前項までの合成方法のさらなる有用性を検討するため、PMMA から成る対称型スターポリマーの合成を行った (**Figire 5-3-17**)。

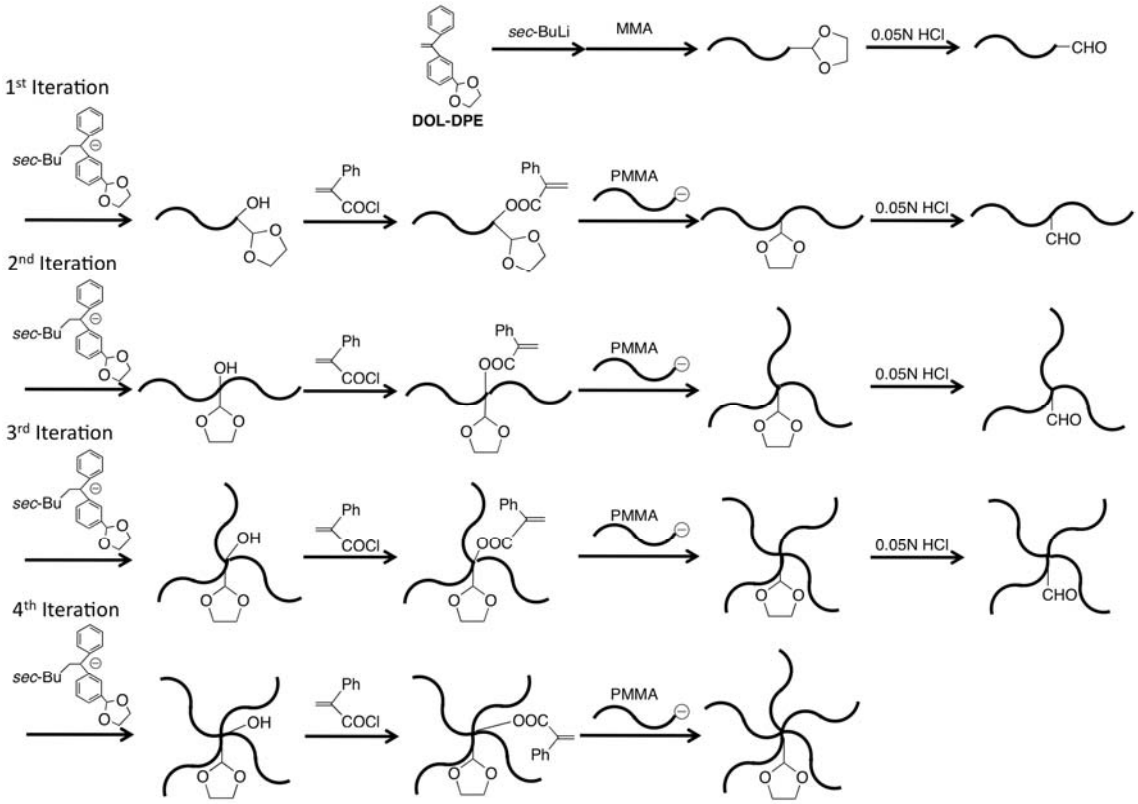


Figure 5-3-17. Synthetic scheme of regular 5-arm star-branched PMMAs by a stepwise iterative methodology.

出発物質は先ほどと同様、鎖末端にホルミル基を有する PMMA を用いた。その後の合成は、先と同様の合成法により行い、結合後のポリマーはベンゼン/メタノールを用いた分別沈殿法により単離した。その結果、上述の一連反応を繰り返し行うことにより、3 本鎖、4 本鎖および 5 本鎖におよぶ対称型 PMMA スターポリマーの合成に成功した。重合結果を **Table 5-3-3** にまとめた。表から見て取れるように、3 本鎖、4 本鎖および 5 本鎖すべての対称型 PMMA スターポ

リマーは、設計通りの分子量を有しているとともに構造が明確なポリマーであることがわかった。また、**Figure 5-3-18** に見られるように、全ての SEC 曲線は狭い単峰性のシグナルを示し、腕セグメントの増加に伴い高分子量側へと移動していることがわかる。これらの結果からも、すべての反応は極めて高効率で進行し、特に求核種として DPE アニオンを用い、ホルミル基を求電子剤として用いた反応が効果的に機能していることが示唆された。

Table 5-3-3. Synthesis of regular star-branched PMMAs

Polymers	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n	
	calcd	SEC[a]	RALLS[b]	SEC[a]	RALLS[b]
PMMA	15.4	15.3	-	1.03	1.01
$(PMMA)_2$	24.5	24.4	24.3	1.02	1.01
$(PMMA)_3$	34.0	30.5	34.5	1.02	1.01
$(PMMA)_4$	44.4	40.2	44.3	1.04	1.02
$(PMMA)_5$	53.5	47.1	56.4	1.05	1.03

[a]Estimated by SEC with polystyrene standard. [b]Determined by SEC-RALLS equipped with triple detectors.

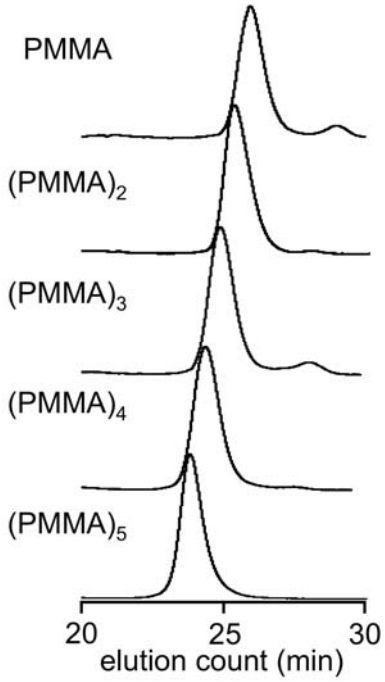


Figure 5-3-18. SEC charts of PMMA, $(PMMA)_2$, $(PMMA)_3$, $(PMMA)_4$, and $(PMMA)_5$.

以上の結果から、DPE 誘導体である DOL-DPE を用いた本手法は、メタクリレート類からなる対称および非対称星型ポリマーの合成に非常に有用な方法であることが実証できた。

5.3.6 ベンジルブロミド (BnBr)基を用いた PMAPOSS 含有 3 本鎖 μ スターポリマーの合成

次いで、鎖中に BnBr 基を有するジブロック共重合体とリビングポリマーとの結合反応による μ スターポリマーの合成を試みた。この方法は μ スターポリマーの合成に非常に有用であるが、BnBr へと官能基変換を行う際、強い酸性条件となる。そのため、PMAPOSS を使用した場合、POSS の分解や開裂等の副反応が懸念される。しかし、前節 5.3.3.において PMAPOSS は弱酸性条件において、安定であったことから BnBr 基を経由する変換反応を試みた。

鎖中に BnBr 基を有する PS-*b*-PMAPOSS は、**Figure 5-3-19** に示すようにリビングアニオン重合および官能基変換反応により合成を行った。*sec*-BuLi を開始剤とし、スチレンを重合後 *tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル (TBDMSOM-)基を有する DPE と反応させ、LiCl を添加した後 MAPOSS の重合を行うことで、鎖中に TBDMSOM 基を有する PS-*b*-PMAPOSS を合成した。一次構造の解析は

^{1}H NMR および IR スペクトル測定により行った。得られた重合物の ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、PMAPOSS のイソブチル基に由来する 1.84-1.53 ppm、0.97-0.94 ppm および 0.60 ppm のシグナルが観測された。また、TBDMSOM 基の Si に隣接するメチル基に由来するシグナルが-0.01 ppm に見られた (**Figure 5-3-20**a)。また、IR スペクトル測定の結果、3083-2924 cm^{-1} にアルキルに由来するシグナル、1735 cm^{-1} にエステルに帰属されるシグナルおよび 1108 cm^{-1} に -Si-O-Si-に由来するシグナルを明確に帰属できた。 以上のことから鎖中に TBDMSOM 基を有する PS-*b*-PMAPOSS が得られていることがわかった。

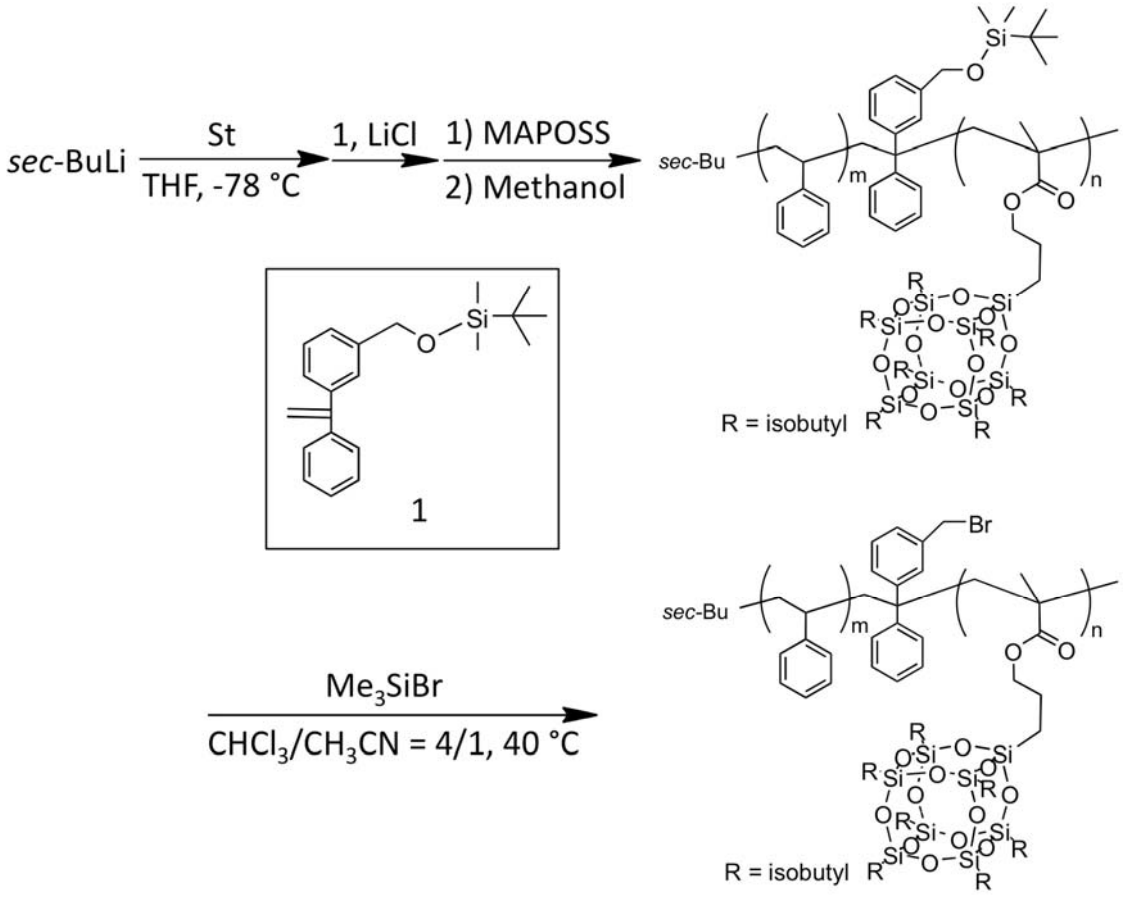


Figure 5-3-19. Synthetic scheme of star-branched PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS polymer.

次いで、TBDMSOM 基を BnBr 基へ変換するため、得られた重合物とトリメチルシリルブロミドとの反応をアセトニトリルおよびクロロホルム混合溶液中、

40 ℃ において 5 時間行った。反応後に得られたポリマーの ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、4.42 ppm にベンジルプロトンに由来するシグナルが観測され、また、TBDMSOM 基に基づく-0.01 ppm のシグナルが消失していることがわかった (**Figure 5-3-20**b)。この結果から、目的の反応が定量的に進行していると判断した。IR スペクトル測定の結果からは 1108 cm^{-1} の POSS に基づく-Si-O-Si-のシグナルが観測された。また、官能基変換前後の SEC 測定結果を比較すると SEC チャートは単峰性を維持しており、排出時間の変化は見られなかった (**Figure 5-3-21**)。以上の結果から、官能基変換反応において POSS の開裂等の副反応なく目的の反応が定量的に進行することがわかった。

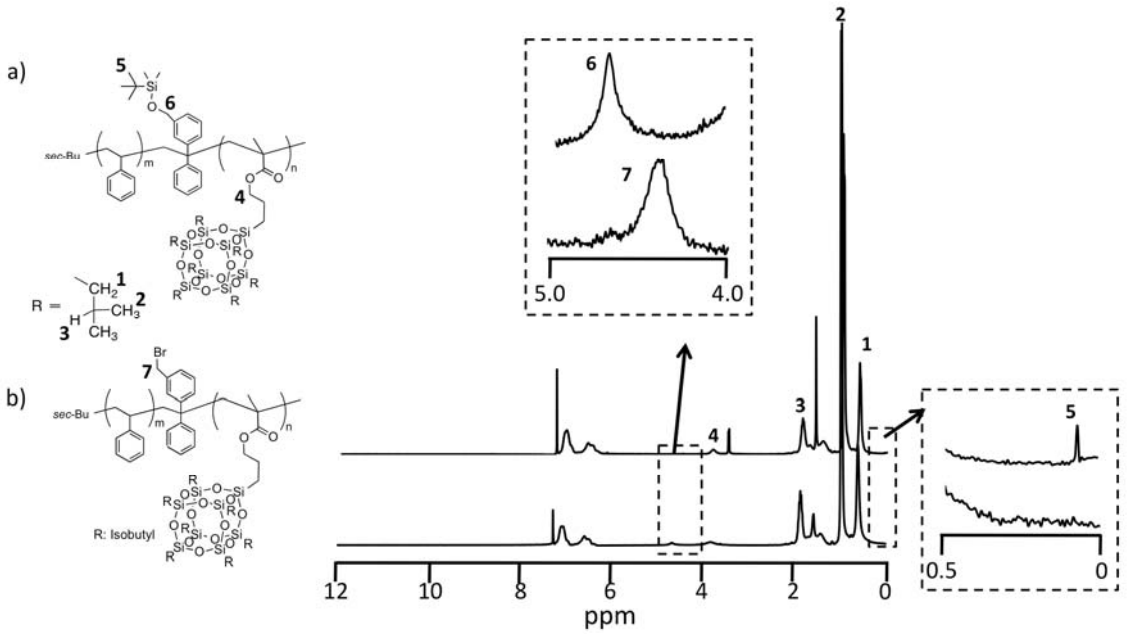


Figure 5-3-20. ^{1}H NMR spectra of a) in-chain TBDMSOM-functionalized PS-*b*-PMAPOSS, and b) in-chain BnBr-functionalized PS-*b*-PMAPOSS in $CDCl_3$.

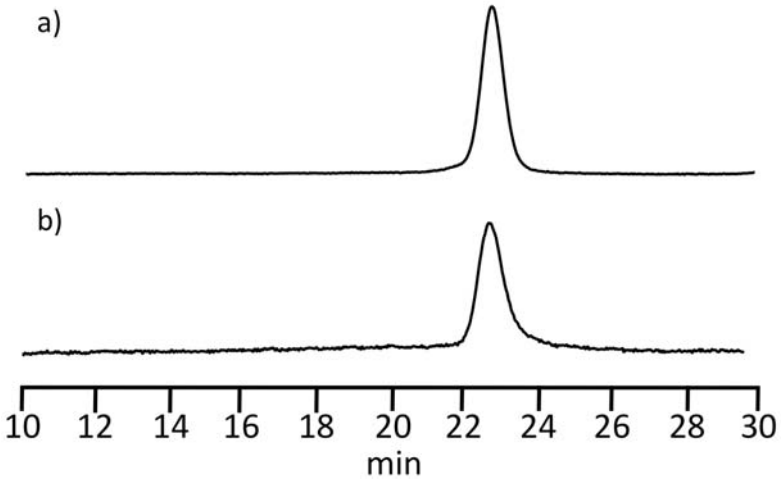


Figure 5-3-21. SEC curves of a) in-chain TBDMSOM-functionalized PS-*b*-PMAPOSS, and b) in-chain BnBr-functionalized PS-*b*-PMAPOSS.

次に、鎖中に BnBr 基を有する PS-*b*-PMAPOSS と別途重合した鎖末端 DPE となるポリイソプレンアニオンとの結合反応を行った (**Figure 5-3-22**)。結合反応後の SEC チャートを **Figure 5-3-23** に示す。得られた SEC クロマトグラムは二峰性のピークを示しており、高分子量側は目的とする 3 本鎖 μ スターポリマーに起因し、低分子量側は過剰に用いたポリイソプレンに由来すると考えられる。また、得られた SEC チャートからは他のピークは観測されず、目的の反応が定量的に進行していると判断した。SEC チャートにおける高分子量領域のポリマを分取 SEC により単離精製した。得られたポリマーの SEC クロマトグラムは、プレポリマーである鎖中に BnBr 基を有する PS-*b*-PMAPOSS よりも高分子量領域へ移行しており、分子量の増加が確認された。また、単離したポリマーの分子量分布は $M_n/M_w = 1.05$ であった。ポリマーの構造解析は IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR スペクトル測定により行った。^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、PS の芳香環に由来する 7.06-6.36 ppm のシグナルおよび、PMAPOSS の Si 原子に隣接するメチレンプロトン(-OSiCH_2)が 0.60 ppm に観測され、さらに PI のビニル基に基づく 4.73-5.10 および 5.63-5.97 ppm のシグナルが見られた (**Figure 5-3-24**)。また、^{1}H NMR 測定の結果から、ポリイソプレンのミクロ構造は trans1,4:1,2:1,4 構造の比が 11:30:59 となっていることがわかった。以上の結果から、目的とする 3 本鎖 PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS μ スターポリマーが得られたことがわかった。

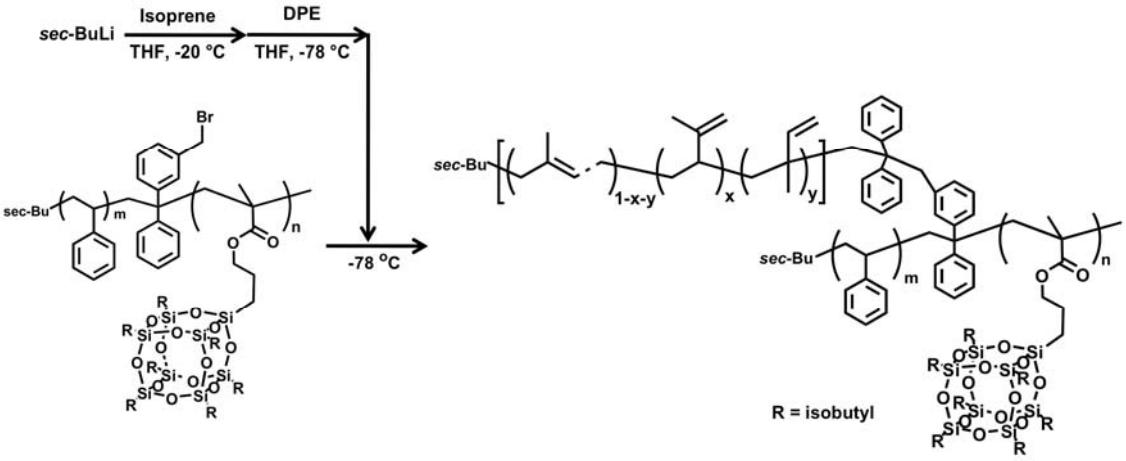


Figure 5-3-22. Synthetic scheme of 3-arm PS-PI-PMAPOSS μ-star polymer.

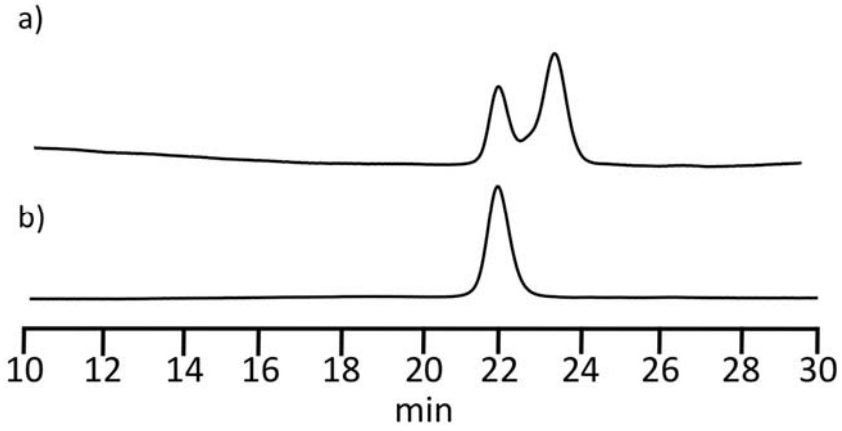


Figure 5-3-23. SEC curves of a) after reaction mixture, and b) 3-arm PS-PI-PMAPOSS μ-star polymer.

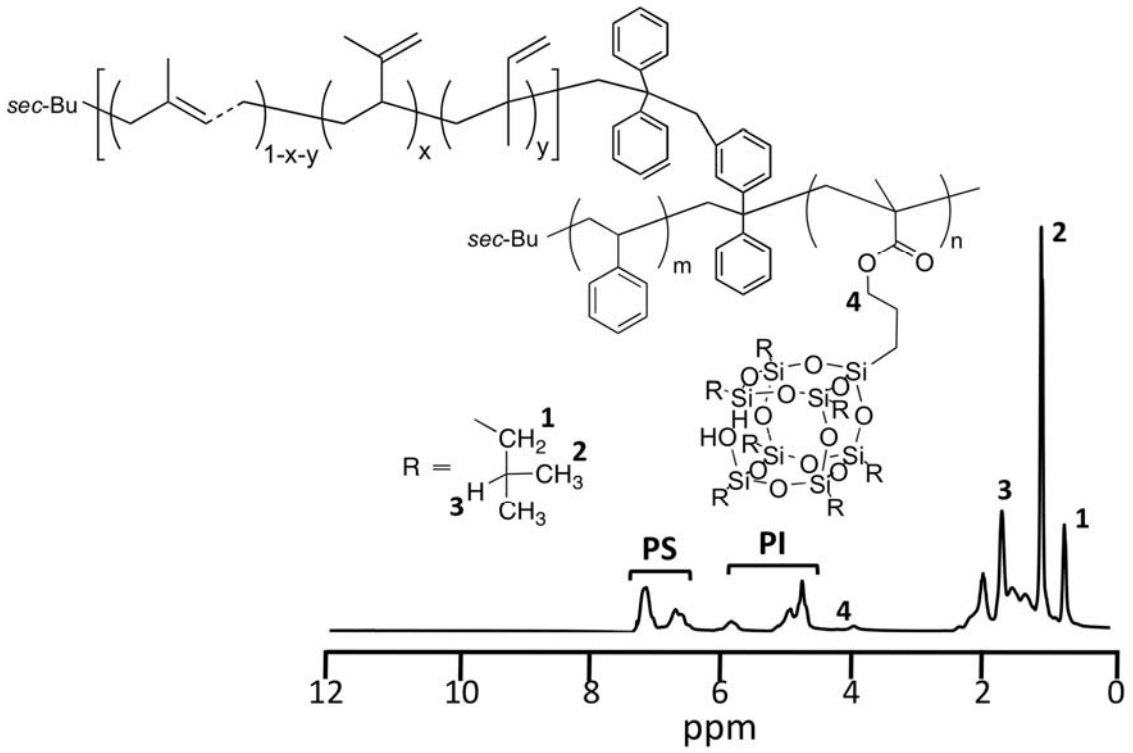


Figure 5-3-24. ^{1}H NMR spectrum of 3-arm PS-PI-PMAPOSS μ-star polymer in $CDCl_3$.

5.3.7 鎖末端にベンジルブロミド (BnBr)基を二つ有する PMAPOSS の合成

PMAPOSS セグメントをマイナードメインとするシリンダー構造の構築を目的とし、A_2B および A_3B 型となる星型ポリマーの合成を行った。A_2B 型 PS_2-PMAPOSS および A_3B 型 PS_3-PMAPOSS の合成において、すべての PMAPOSS セグメントの分子量は 11 000 g mol^{-1} 程度になるように設計し、PS セグメントの分子量を任意に変化させることで、得られるポリマーが形成するミクロ相分離構造の変化を明らかにできると考えた。まず、A_2B 星型ポリマーを得るために、結合反応点を有するポリマーとポリマーアニオンとの結合反応を用いた。前節までに示したホルミル基を利用した方法を用いれば目的とするポリマーの合成は可能となるが、リビングポリマーとの反応後に水酸基が生成される。このような官能基は水素結合を生じる可能性があるため、本研究では得られる星型ポリマーの結合構造が最も単純な炭化水素のみからなるように設計できる BnBr 基を選択した。鎖末端に BnBr 基を二つ有する PMAPOSS は、前章と同様にリビングアニオン重合および官能基変換反応を行うことによって合成を行った。

(**Figure 5-3-26**)。

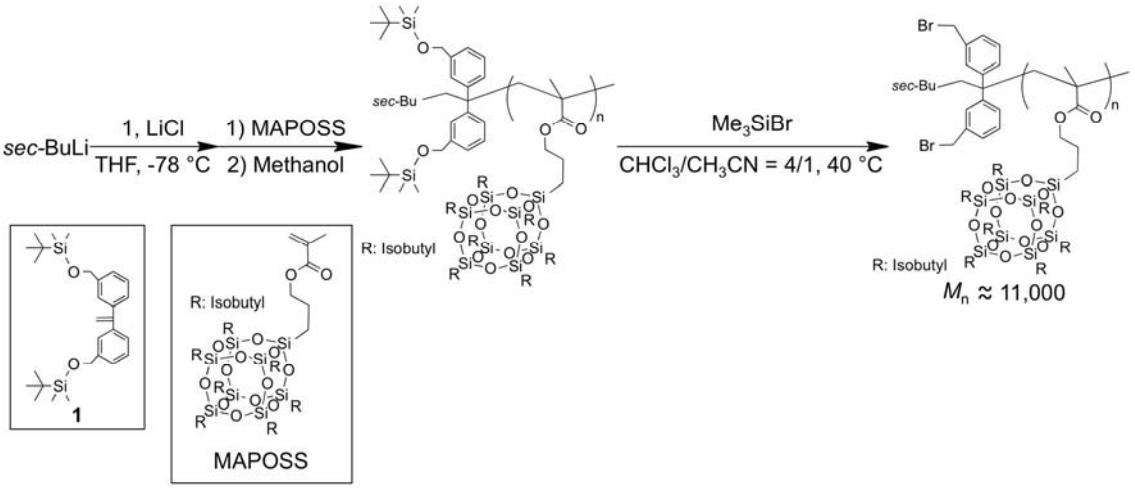


Figure 5-3-26. Synthetic scheme of PMAPOSS-$BnBr_2$.

目的物の構造解析は FT-IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR、^{29}Si NMR スペクトル測定により行った。また、分子量に関する知見を得るために SEC 測定を行った。**Figure 5-3-27** に PMAPOSS-$OTBS_2$ および PMAPOSS-$BnBr_2$ の ^{1}H NMR スペクトル測定の結果をそれぞれ示す。^{1}H NMR スペクトル測定の結果、POSS のイソブチル基に由来する 1.53-1.84 ppm、0.94-0.97 ppm および 0.60 ppm のシグナルが観測された。PMAPOSS に由来するシグナルの他に、ベンジルプロトンに由来する 4.61 ppm および Si に隣接するメチル基に由来するシグナルが-0.01 ppm にそれぞれ見られた。官能基変換後には、*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル基に基づく -0.01 ppm のシグナルの消失とベンジルプロトンが 4.61 ppm から 4.42 ppm へシフトしていることが観測された。^{29}Si NMR スペクトル測定からは POSS に基づく-67.6 および-67.9 ppm のみが官能基前後共に見られた。IR スペクトル測定した結果、1108 cm-1 の-Si-O-に起因するシグナルに変化は見られず、POSS 成分の分解等は見られなかった (**Figure 5-3-28**)。また、官能基変換前後の SEC 測定を行った結果、SEC チャートは単峰性であった。これらの結果から、酸による POSS の解裂等の副反応なく定量的に反応が進行していることがわかった (**Figure 5-3-29**)。以上のことから目的とする PMAPOSS-$BnBr_2$ が得られていることがわかった。

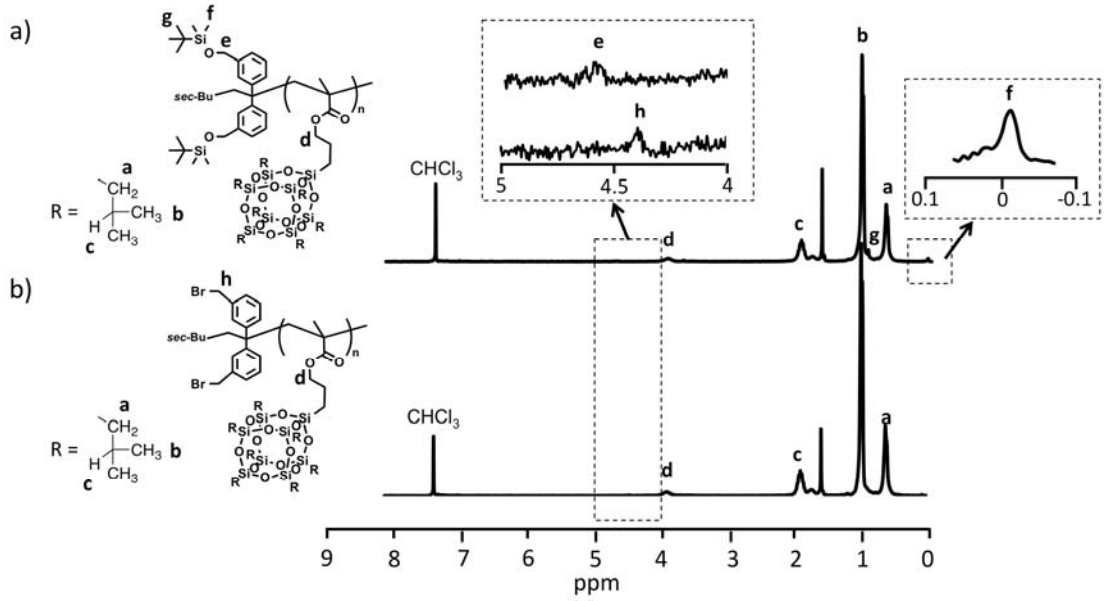


Figure 5-3-27. ^{1}H NMR spectra of a) PMAPOSS-OTBS$_2$, b) PMAPOSS-BnBr$_2$ in $CDCl_3$.

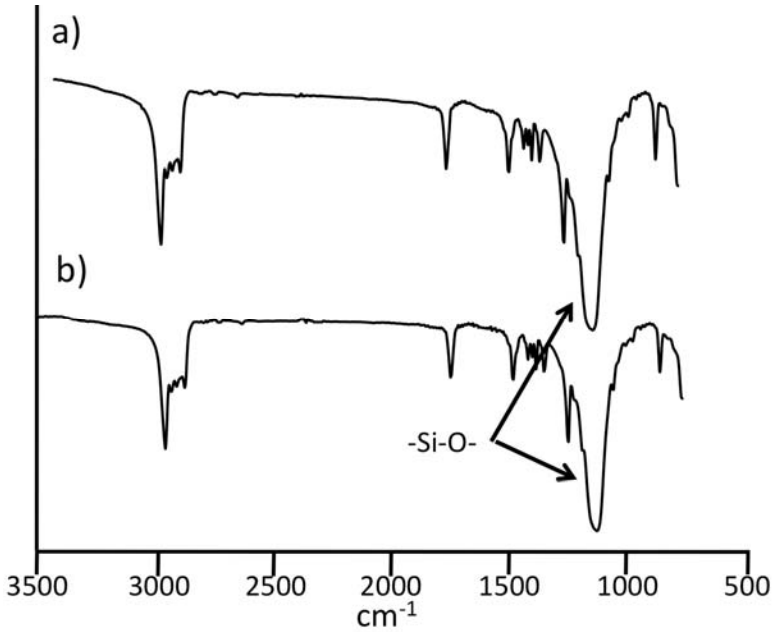


Figure 5-3-28. IR spectra of a) PMAPOSS-OTBS$_2$, b) PMAPOSS-BnBr$_2$ (KBr).

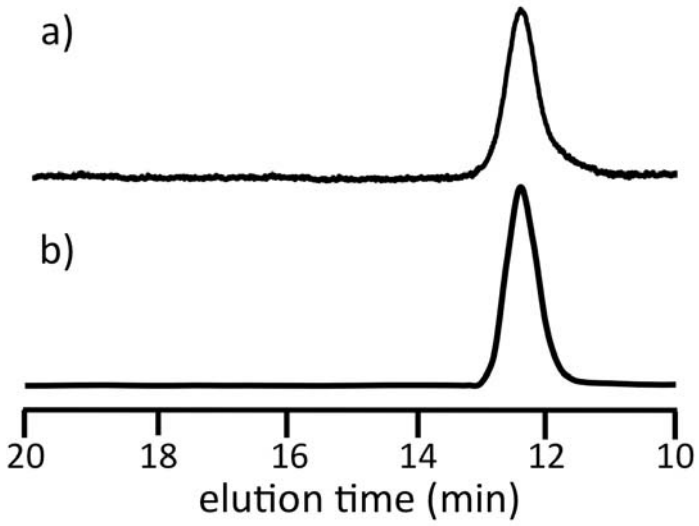


Figure 5-3-29. SEC curves of a) PMAPOSS-OTBS$_2$, b) PMAPOSS-BnBr$_2$.

5.3.8 鎖中に BnBr 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS の合成

目的とする A_3B 星型ポリマーは、鎖中に BnBr 基を二つ有する PS-*b*-PMAPOSS を用いて合成した。合成方法は **Figure 5-3-30** に従い、リビングアニオン重合および官能基変換反応により行った。得られたポリマーの構造解析は ^{1}H NMR スペクトル測定により行った。また、分子量に関する知見を得るために SEC 測定を行った。

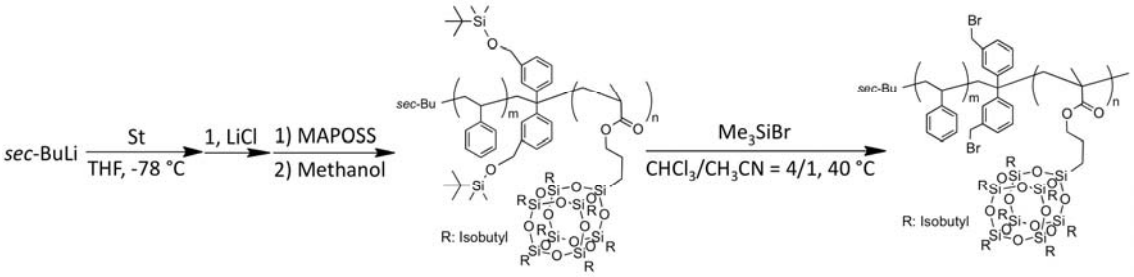


Figure 5-3-30. Synthetic scheme of in-chain BnBr difunctionalized PS-*b*-PMAPOSS.

リビングアニオン重合により合成した TBDMSOM 基を鎖中に二つ有する PS-*b*-PMAPOSS の ^{1}H NMR 測定を行った結果、PS の芳香環に由来する 7.06-6.36 ppm のシグナル、PMAPOSS のケイ素原子に隣接するメチレンプロトン(-OSiCH_2)に基づく 0.60 ppm のシグナル、および TBDMSOM 基の-Si-CH_3 に由来する 0.02 ppm のシグナルが観測された。得られたポリマーの官能基変換反応を行い、その後 ^{1}H NMR スペクトル測定を行った結果、TBDMSOM 基のメチル基に由来す

るシグナルの消失が観測された (**Figure 5-3-31**)。また、官能基変換前後の SEC 測定を行った結果、形状や分率に変化はなく、主鎖の断裂や架橋、POSS の分解などに基づく副反応なく定量的に反応が進行していることがわかった。

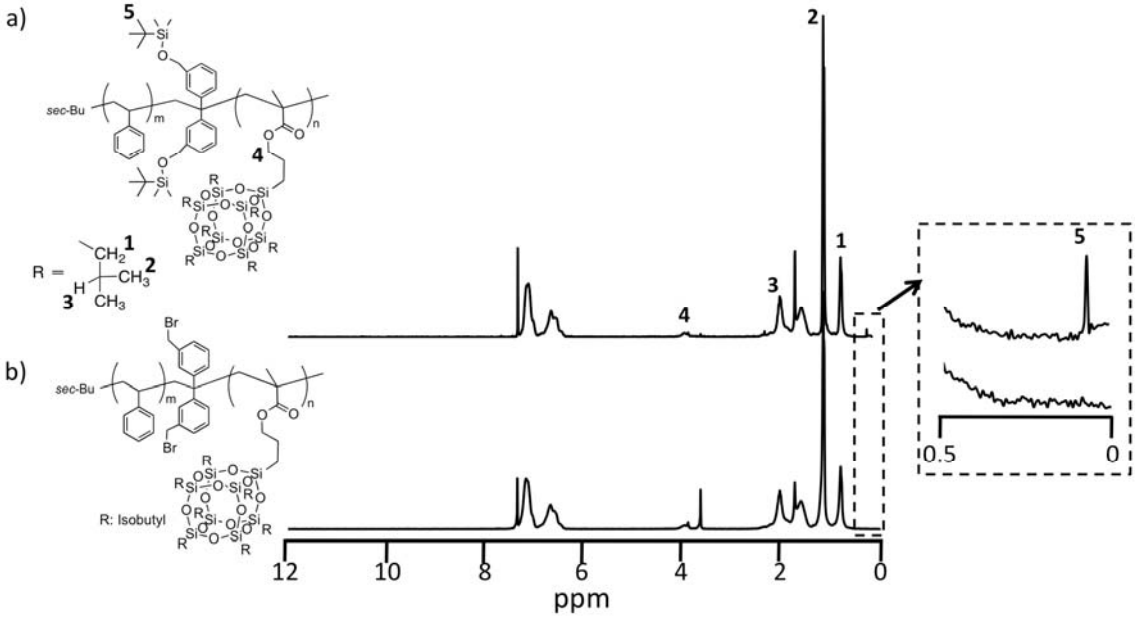


Figure 5-3-31. ^{1}H NMR spectra of in-chain difunctionalized a) $TBDMSO_2$ PS-*b*-PMAPOSS, b) $BnBr_2$ PS-*b*-PMAPOSS in $CDCl_3$.

5.3.9 A_2B および A_3B 星型ポリマーの合成と構造解析

得られた鎖末端または鎖中に BnBr 基を二つ有する PMAPOSS または PS-*b*-PMAPOSS に 1.8-2.2 等量の DPE 末端となる PS アニオンを反応させることにより、目的の A_2B および A_3B 星型 PS_2-PMAPOSS および PS_3-PMAPOSS を合成した。**Figure 5-3-32** および **5-3-33** に結合反応後の SEC チャートを示す。得られたクロマトグラムは二峰性のピークを示し、高分子量側のピークは目的とするポリマーに起因し、低分子量側のピークは過剰に用いた PS アニオンに由来すると考えられる。

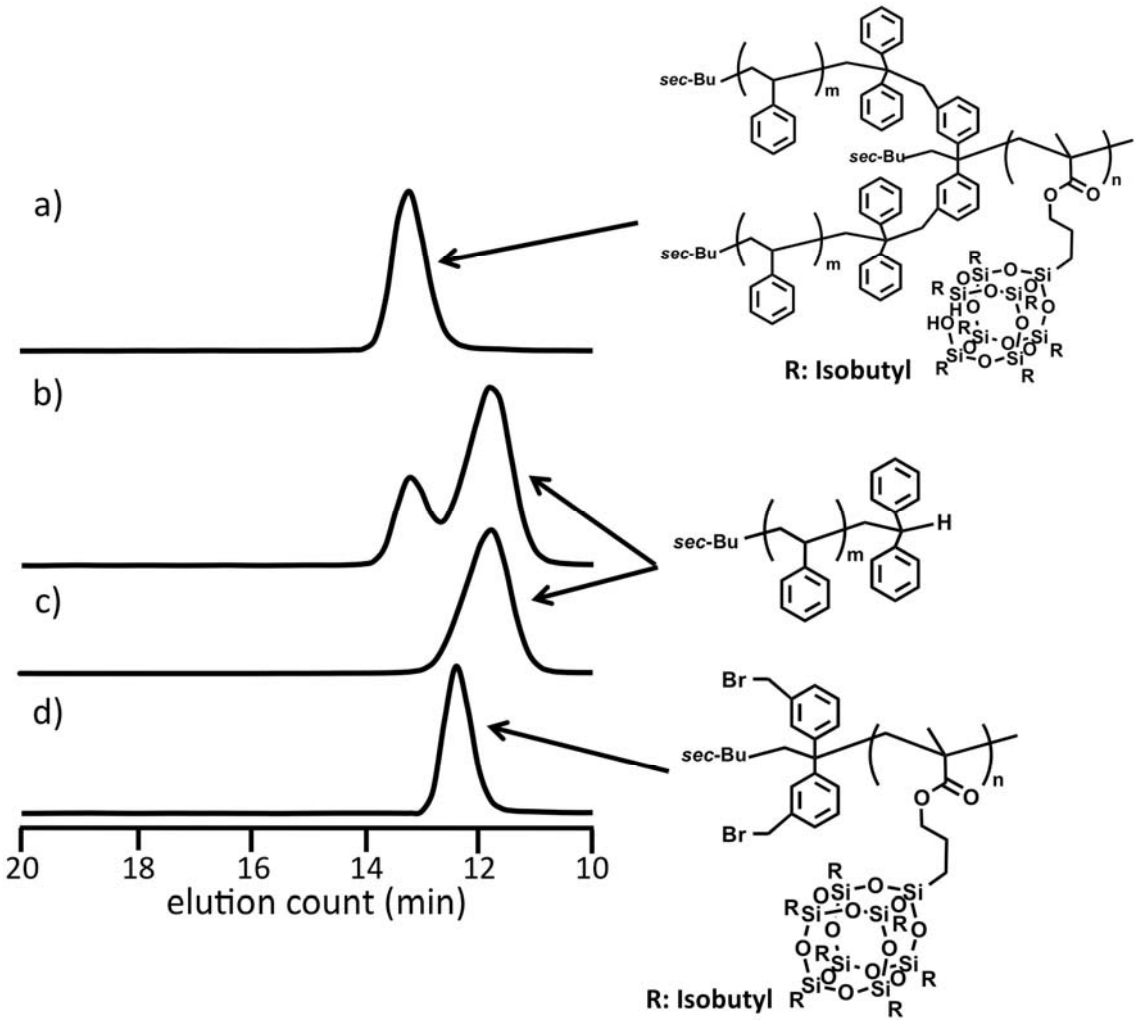


Figure 5-3-32. SEC curves of a) star-branched PS_2-PMAPOSS **1** after isolation, b) aftar linking reaction of PMAPOSS-$BnBr_2$ and living PS anion chain-end capped with DPE, c) PS as used arm-segment and d) PMAPOSS-$BnBr_2$.

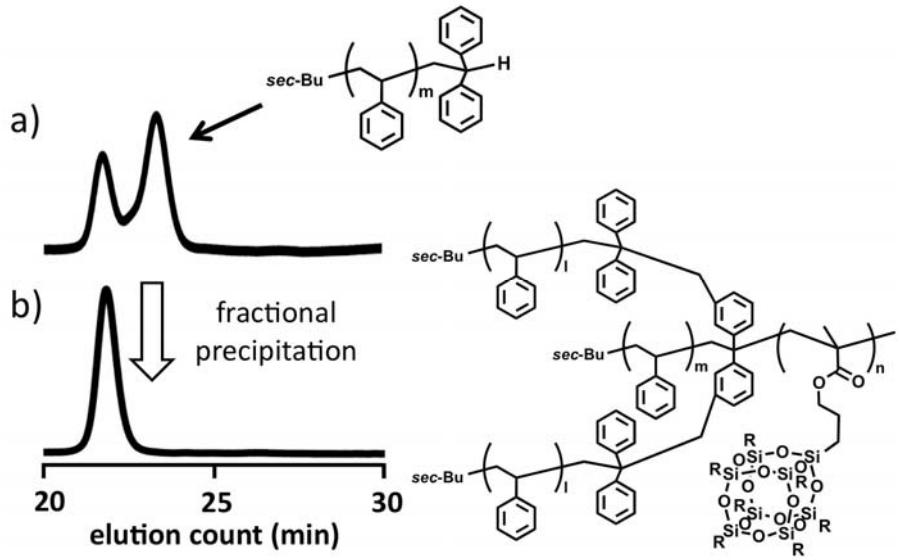


Figure 5-3-33. SEC curves of a) aftar addition reaction of PS-*b*-PMAPOSS-$BnBr_2$ and living PS anion chain-end capped with DPE, and b) star-branched PS_3-PMAPOSS **6**.

また、得られた SEC チャートから、この反応条件において副反応なく定量的に反応が進行していることがわかった。SEC チャートにおける高分子量領域のポリマーは分取 SEC またはアセトンを用いた分別沈殿法により単離を行った。なお、用いた PS の分子量が 30K 以上である場合は、アセトンへの溶解性が乏しくなるため、分取 SEC を用いた。

単離したポリマーの SEC クロマトグラムは、鎖末端および鎖中に BnBr を二つ有する PMAPOSS および PS-*b*-PMAPOSS よりも高分子量領域へ移行しており、分子量の増加が確認できた。また、単離したポリマーの構造解析は IR、^{1}H、^{13}C および、^{29}Si NMR スペクトル測定により行った。**Figure 5-3-34** に鎖末端に BnBr 基を二つ有する PMAPOSS より合成したポリマーの ^{1}H、^{13}C および ^{29}Si NMR 測定の結果を示す。^{1}H NMR スペクトル測定より、PS の芳香環に由来する 7.06-6.36 ppm のシグナルおよび、PMAPOSS のケイ素原子に隣接するメチレンプロトン(-OSiCH_2)が 0.60 ppm に観測された。また、^{13}C NMR スペクトル測定より、176.8 ppm にカルボニル基に由来するシグナルが見られ、145.1 から 146.1 ppm に PS の芳香環に起因するシグナルが観測された。^{29}Si NMR スペクトル測定より、PMSPOSS に由来する-67.5 および-67.8 ppm のシグナルが観測された。また、NMR および IR スペクトルより観測されたすべてのシグナルを明確に帰属することができた。以上のことから、目的とする A_2B 星型ポリマーが得られていることが

わかった。また、同様に鎖中に BnBr 基を有する PS-*b*-PMAPOSS より合成したポリマーの ^{1}H NMR および IR スペクトル測定より、A_3B 星型ポリマーが得られていることがわかった。

同様の方法で、様々な分子量からなるポリマーを合成し、得られた全てのポリマーの分子量分布は M_w/M_n = 1.06 以下であり、任意の分子量と極めて狭い分子量分布を有する目的のポリマーが得られたことがわかった。

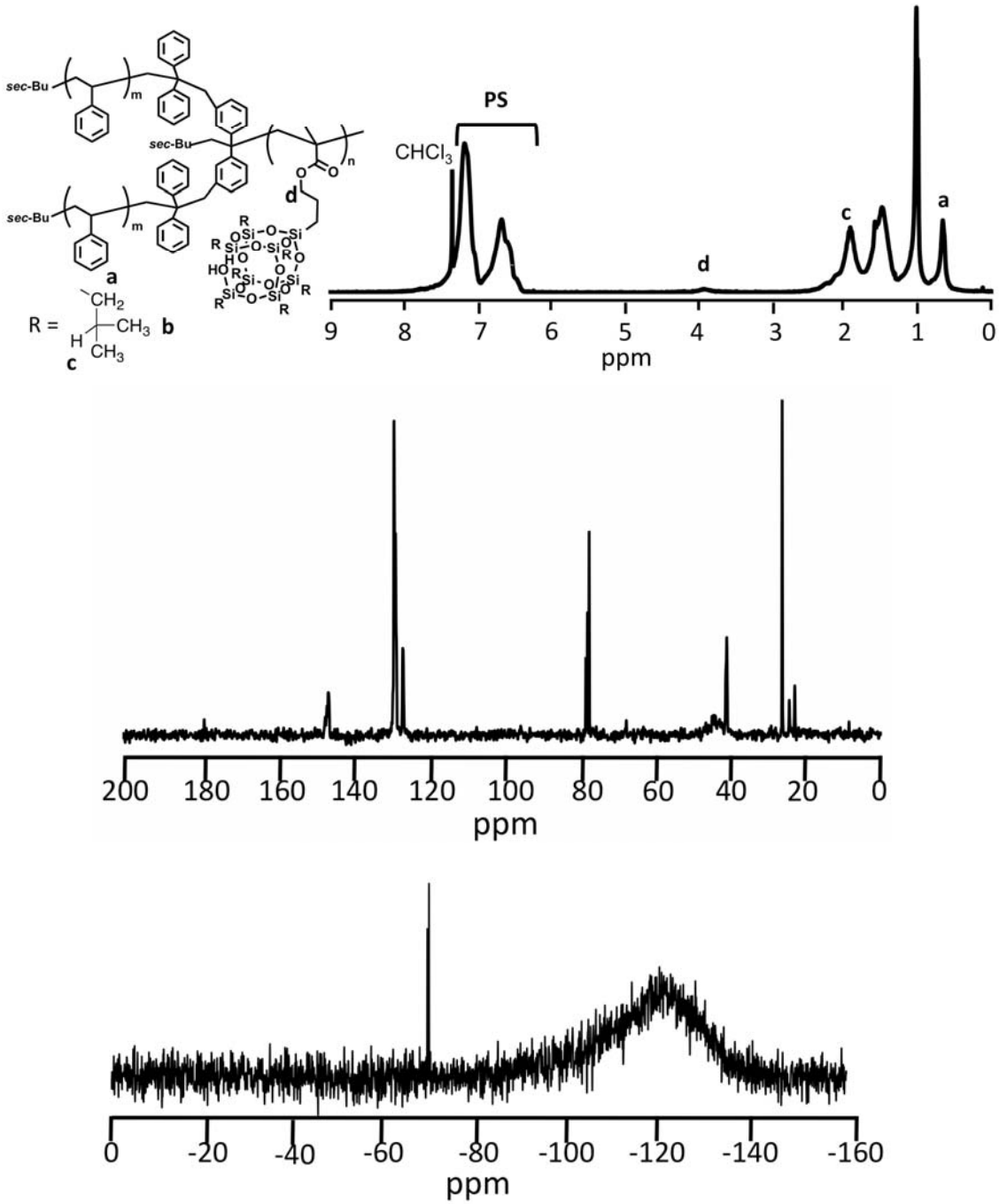


Figure 5-3-34. ^{1}H, ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra of star-branched PS_2-PMAPOSS in $CDCl_3$.

得られた星型 PS_2-PMAPOSS および PS_3-PMAPOSS の組成比は、^{1}H NMR スペクトル測定より見積もった PS の芳香族プロトンおよび PMAPOSS 由来の 0.60 ppm のメチレンプロトンの積分比を用いて算出した。得られたポリマーのセグ

メントの体積分率は、PS および PMAPOSS の密度 (PS: 1.05 g cm^{-3}, PMAPOSS: 1.14 g cm^{-3})および ^{1}H NMR の積分比を用いて算出した (**Table 5-3-4**)。

Table 5-3-4. Polymerization Results of Star-Branched PS_2-PMAPOSSs and PS_3-PMAPOSS

Polymers	PS M_n[a]	PMAPOSS M_n[a]	Total M_n[a]	M_w/M_n[a]	wt% PS[b]	vol% PS[c]
PS_2-PMAPOSS **1**	5 100	105 00	21 800	1.06	24	26
PS_2-PMAPOSS **2**	20 600	10 500	35 400	1.09	40	42
PS_2-PMAPOSS **3**	23 400	11 200	39 800	1.04	56	58
PS_2-PMAPOSS **4**	29 600	10 500	66 300	1.02	61	63
PS_2-PMAPOSS **5**	39 200	11 200	78 500	1.04	69	70
PS_3-PMAPOSS **6**	20 100	10 500	44 300	1.04	57	59
PS_3-PMAPOSS **7**	25 200	10 500	58 600	1.03	66	68

[a]estimated by SEC with standard polystyrene samples. [b]determined by ^{1}H NMR results and molecular weight. [c]estimated by using the density of PS (1.05 g/cm^3) and PMAPOSS (1.14 g/cm^3)

5.3.10 A_2B および A_3B 星型ポリマーのバルク構造解析

合成した A_2B 星型 PS_2-PMAPOSS の PS 体積分率は 26-70 vol%の範囲であり、一般的な coil-coil 型 AB ジブロック共重合体においては A シリンダー、ラメラ、ドメインが反転した B シリンダー構造を形成する範囲となる。得られたポリマーのミクロ相分離構造の解析には、SAXS、WAXS 測定および TEM 観察を行った。測定に用いたサンプルは得られたポリマーのクロロホルム溶液を調製し、溶媒を徐々に揮発させた後、真空オーブン内にて 180 °C、24 時間熱アニーリングを行ったものを用いた。この温度は PS のガラス転移点 (T_{gPS} = 100 °C)以上かつ PMAPOSS の融点 ($T_{mPMAPOSS}$ = 180 °C)以上となる。そのため、バルク内部で熱力学的に安定な構造を形成しやすくなるとともに合成したポリマーの熱履歴を打ち消すのに十分な熱量になると考えられる。

Figure 5-3-35 に SAXS 測定および TEM 観察の結果を示す。体積分率が 26 vol%となる星型 PS_2-PMAPOSS **1** からは $1:3^{1/2}:4^{1/2}$ の比率となる 3 次の反射が観察され、最密六方構造を形成していることが示唆された。一次反射 (2θ = 0.55)より算出したドメイン長は 16 nm であった。TEM 観察を行った結果、SAXS 測定の結果を強く指示する PS シリンダー構造が観測された。TEM 測定においてサンプルは染色を行っておらず、黒色部分が PMAPOSS 成分に白色部分が PS 成分である

と考えられる。また、TEM 像より見積もったシリンダー間距離は 17 nm であり SAXS 測定の結果とよい一致を示した。

また、PS の体積分率を上げた PS_2-PMAPOSS **2** および **3** (42 and 58 vol%)からは、SAXS 測定よりラメラ構造に起因する 1:2:3 および 1:2:4 の比率となる反射が観測された。また、**Figure 5-3-35**b に見られるように TEM 観察の結果、PS_2-PMAPOSS **2** および **3** は明確なラメラ構造を形成していることがわかった。また、それぞれのドメイン長は 21 および 23 nm であり、SAXS 測定の結果と良い一致を示した。一方で、PS の体積分率が 63 および 70 vol%となる場合、SAXS 測定より $1:3^{1/2}:7^{1/2}$ および $1:3^{1/2}:4^{1/2}:7^{1/2}$ となる反射が観測された。得られた反射の比率から、ドメイン長がそれぞれ 29 および 38 nm となる最密六方格子のシリンダー構造を形成していることが示唆された。

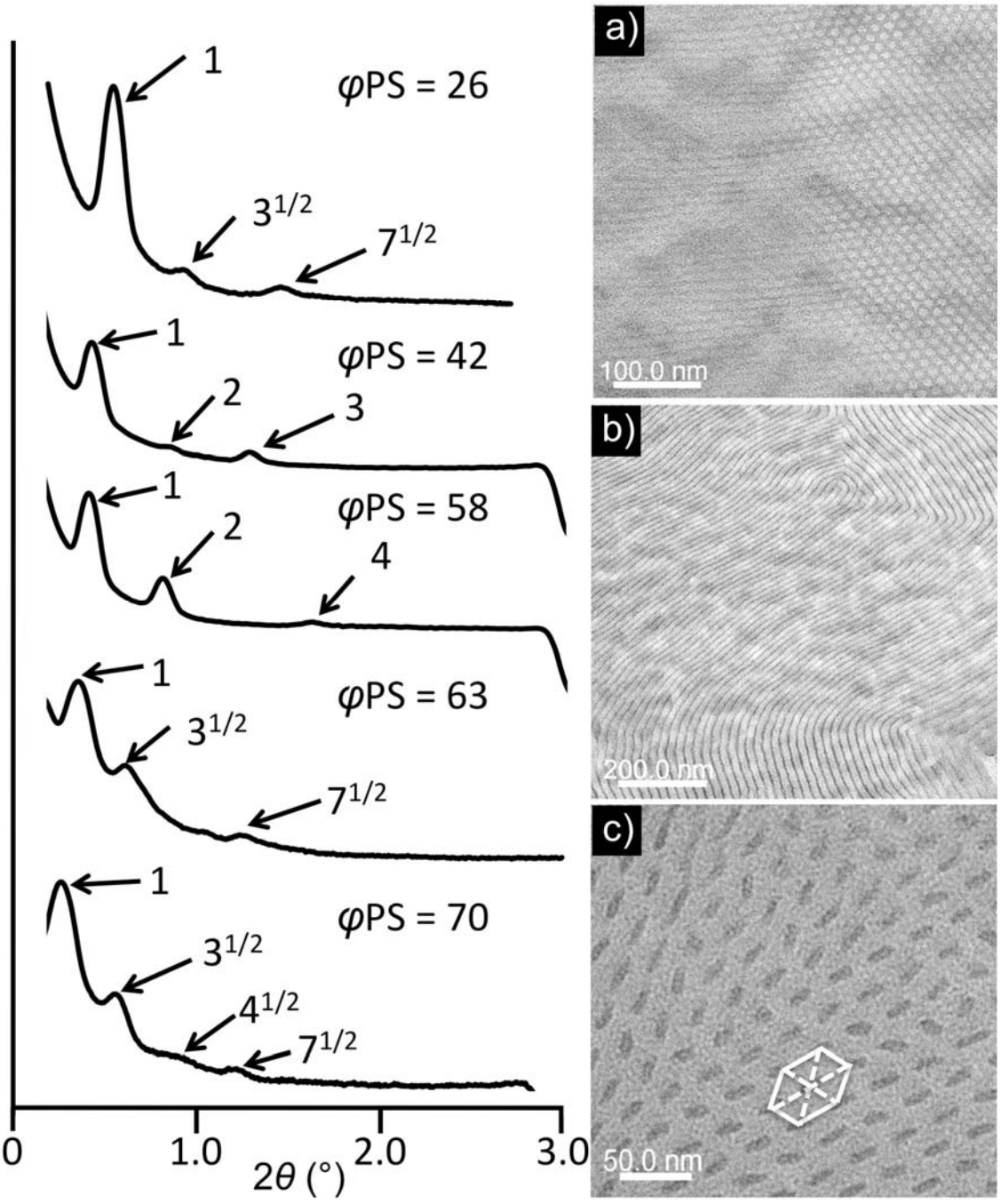


Figure 5-3-35. SAXS profiles and TEM images of star-branched PS_2-PMAPOSSs a) PS_2-PMAPOSS **1** (PS-cylinder), b) PS_2-PMAPOSS **3** (lamella), and c) PS_2-PMAPOSS **5** (POSS-cylinder).

TEM 観察の結果すべてのポリマーからミクロ相分離構造に基づく規則的構造が観測され、PS セグメントの体積分率が 70 vol%である星型 PS_2-PMPOSS **5** は、

PMAPOSS 成分を中心とするシリンダー構造を形成していることがわかった (**Figure 5-3-35**c)。ここで、比較サンプルとして PS の体積分率が同程度となるジブロック共重合体 (PS-*b*-PMAPOSS, φ_{PS} = 62)を別途合成し、得られたミクロ相分離構造を比較した。その結果、非常に興味深いことに、PS-*b*-PMAPOSS, φ_{PS} = 62 からはラメラ構造が観測されたのに対して、A_2B 星型ポリマー (PS_2-PMAPOSS **4**, φ_{PS} = 63)からは PMAPOSS シリンダーが観測され、全く異なったミクロ相分離構造を形成することがわかった (**Figure 5-3-36**)。このことから、一次構造を分岐構造に変化させることで、A-B 界面の屈曲率が変化し、嵩高い PMAPOSS 成分からなるシリンダー構造が形成できることが示唆された。

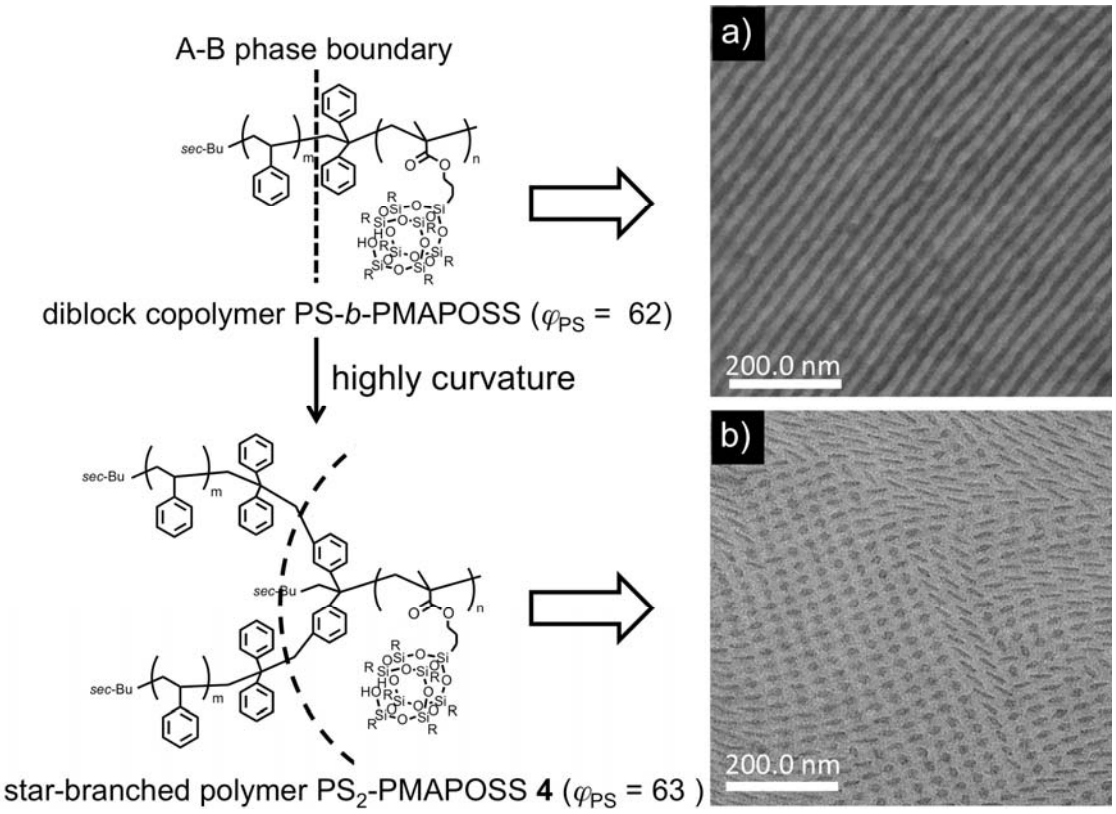


Figure 5-3-36. Differences between the morphology of a) linear PS-*b*-PMAPOSS (that was synthesized and measured according to the ref. 17, and b) the star-branched PS_2-PMAPOSS **4**. The greater crowding on the PS side of the interface for the star-branched polymer case leads to a highly degree of curvature.

また、A_3B 型 PS_3-PMAPOSS は、A_2B 型 PS_2-PMAPOSS の結果をふまえて PS の体積分率が約 60 vol%程度以上になるように合成を行っており、得られた

PS_3-PMAPOSS **6** および **7** の PS 体積分率はそれぞれ 59 および 68 vol%であった。得られたポリマーのミクロ相分離構造の解析およびサンプルの調製は先と同様に行った。

Figure 5-3-37 に SAXS 測定および TEM 観察の結果を示す。体積分率が 59 vol%となる星型 PS_3-PMAPOSS **6** からは 1:2:4 の比率となる 3 次の反射が観察され、ラメラ構造を形成していることが示唆された。TEM 観察を行った結果、SAXS 測定の結果を強く支持するラメラ構造が観測された。得られた像から見積もったドメイン長は 24.0 nm であり SAXS 測定の結果 (23.7 nm)と良い一致を示した。

また、PS の体積分率が 68 vol%からなる PS_3-PMAPOSS **7** からは、SAXS 測定より $1:3^{1/2}:7^{1/2}:11^{1/2}$ となる 4 次の反射が観測された。得られた反射の比率から、ドメイン長が 25.5 nm となる最密六方状のシリンダー構造を形成していることが示唆された。TEM 観察の結果、A_2B 型の時と同様に PMAPOSS 成分が中心となるシリンダー構造を形成していることがわかった。

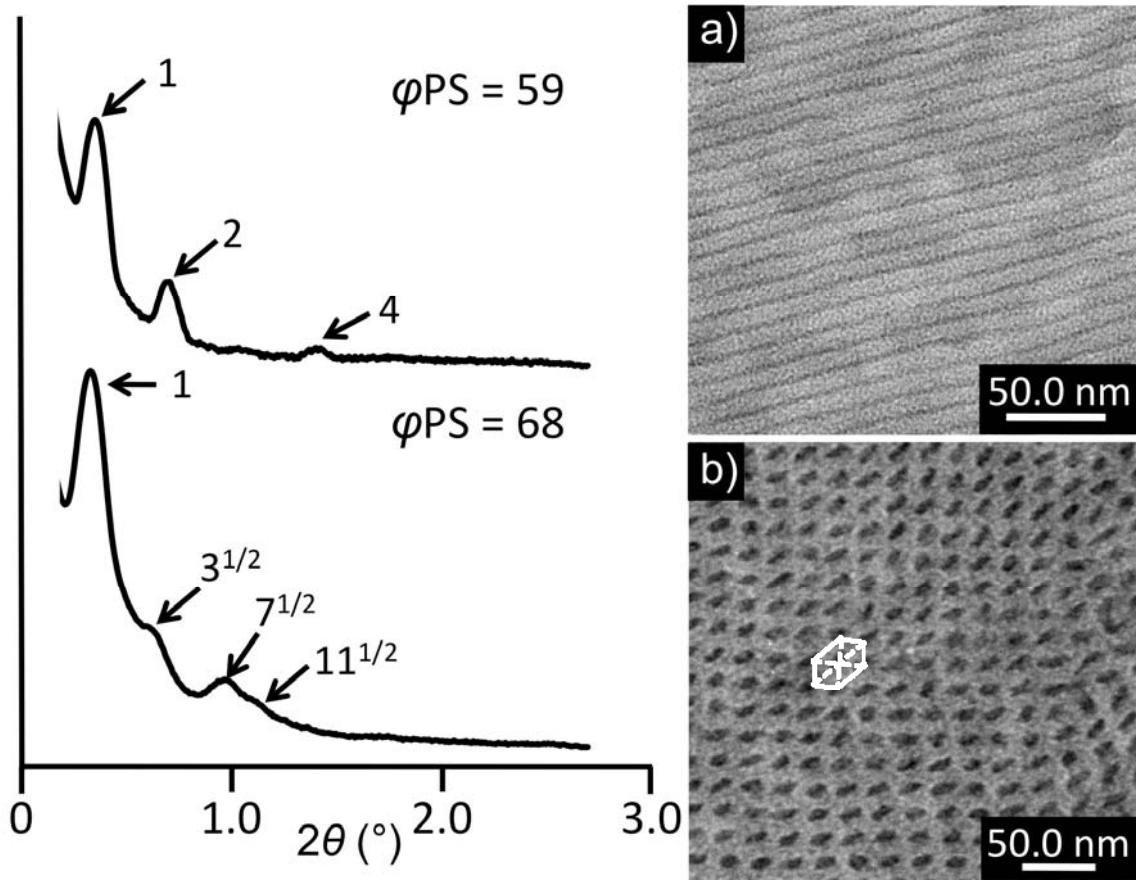


Figure 5-3-37. SAXS profiles and TEM images of star-branched PS_3-PMAPOSSs a) PS_3-PMAPOSS **6** (lamella), and b) PS_3-PMAPOSS **7** (POSS cylinder).

これらの結果から PS の体積分離が 63 vol%以上となることで、PMAPOSS シリンダー構造が形成されることがわかった **(Table 5-3-5)**。分岐数を増やした A_3B 型と A_2B 型を比較すると、各ポリマーにおいて一本鎖あたりの PS 分子量は大きく異なり、三分岐型では 25 000 g mol^{-1} となるのに対し二分岐型では 40 000 g mol^{-1} となる。coil 成分である PS 鎖は嵩高い PMAPOSS の鎖末端と連結しているため、PMAPOSS 周りの各 PS 鎖は一様の密度で各方面に広がることになる。このため、分岐数が増加すると A-B 界面の屈曲性はさらに高まることになる。その結果、PS 鎖長が短くなった三分岐型の場合においても、PMAPOSS シリンダー構造が形成されたと考えられる **(Figure 5-3-38)**。

Table 5-3-5. Summarized the Morphology of the Star-Branched PS_2-PMAPOSSs and PS_3-PMAPOSSs

Polymers	PS M_n[a]	Total M_n[a]	*d*-spacing[b] (nm)	morphology[c]
PS_2-PMAPOSS **1**	5 100	21 800	16	PS-cylinder
PS_2-PMAPOSS **2**	20 600	35 400	20	lamellae
PS_2-PMAPOSS **3**	23 400	39 800	23	lamellae
PS_2-PMAPOSS **4**	29 600	66 300	28	PMAPOSS-cylinder
PS_2-PMAPOSS **5**	39 200	78 500	34	PMAPOSS-cylinder
PS_3-PMAPOSS **6**	20 100	44 300	22	lamellae
PS_3-PMAPOSS **7**	25 200	58 600	25	PMAPOSS-cylinder

[a]estimated by SEC with standard polystyrene samples. [b]estimated by SAXS. [c]measured by TEM

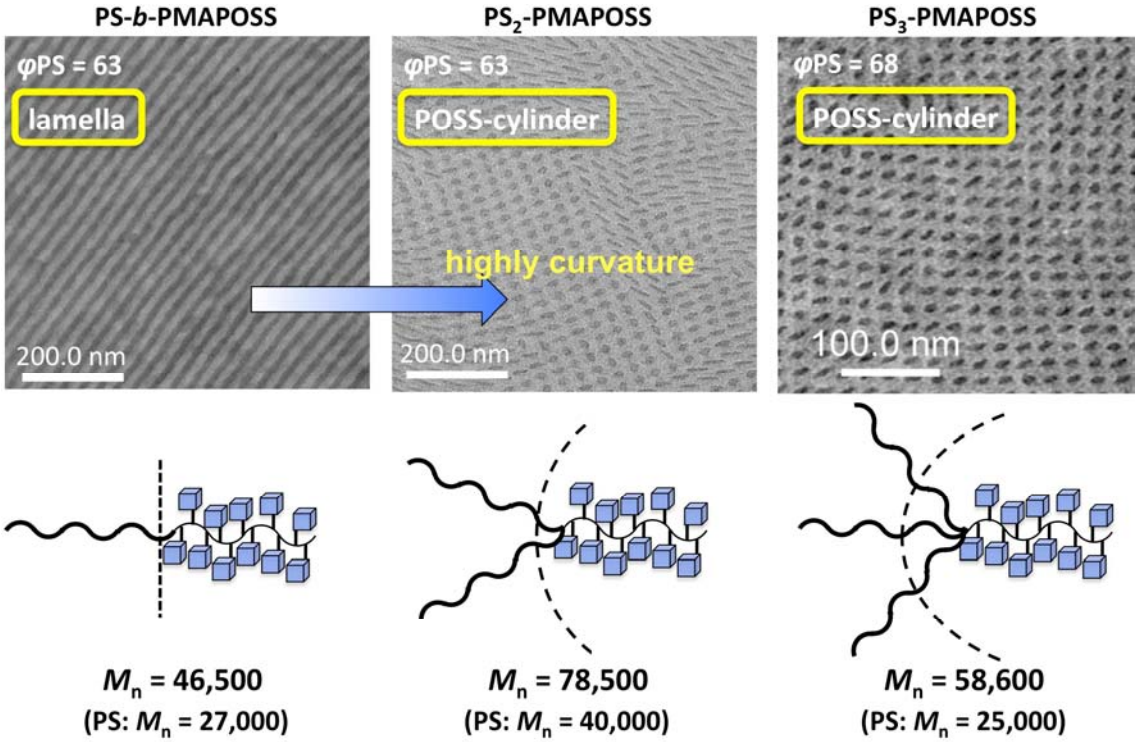


Figure 5-3-38. Relationship of the self-assembled structure and the number of arm segments.

以上のことから、PS の体積分率が約 63 vol%以上である場合、PMAPOSS セグメントを有する A_2B および A_3B 星型ポリマーは、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体からは形成されない PMAPOSS シリンダー構造を形成することがわかった (**Table 5-3-5**)。一方で、この POSS シリンダー構造は、通常のシリンダー構造とは異なり楕円状の構造を形成しているように見える。その楕円構造は A_2B 型ポリマーでは長軸が 14.0 nm、短軸が 8.0 nm であり、A_3B 型ポリマーでは長軸が 12.0 nm、短軸が 5.4 nm であることがわかった。このような構造は rod-coil 型ジブロック共重合体の相分離構造において、しばしば不鮮明ながらも観察されている [19-24]。しかしながら、rod-coil ジブロック共重合体より得られるミクロ相分離構造のシミュレーション結果を基に考えると、この楕円シリンダー構造は通常の円状構造よりも自由エネルギー的に不安定であることが推定されている [17]。従って、このように明確な楕円形が観察された本研究の結果は特筆すべき事象であると考えられる。

次に、TEM 観察によって見られた楕円構造がどのように形成されているかを考えるため、PMAPOSS の静的なドメイン長を見積もった。一般的にミクロ相分

離の相間隔はポリマーの全分子量に依存している。本研究で用いた星型ポリマーは、PMAPOSS に対して分子量がほぼ同程度の PS 鎖が 2 本、または 3 本連結した構造となっている。そのため、SAXS 測定によって得られた相間隔は一本鎖あたりの PS 分子量と相関があると考え、*d*-spacing と PS の分子量の関係をプロットした (**Figure 5-3-39**) (**Table 5-3-5** 参照)。

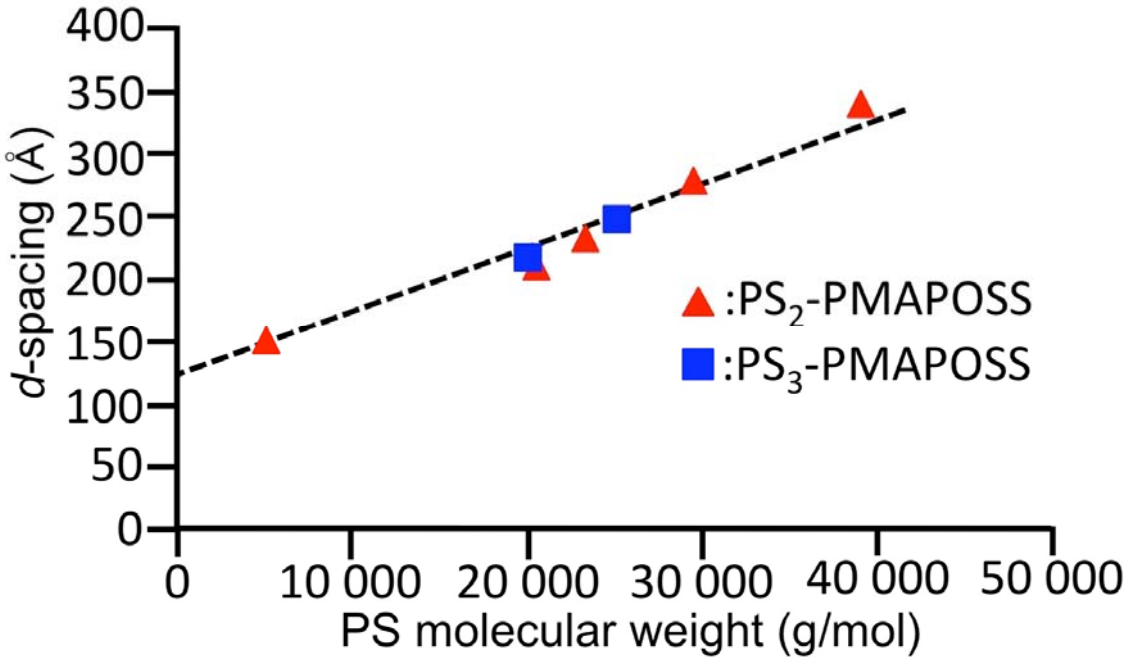


Figure 5-3-39. Relationship of *d*-spacing and PS molecular weight.

その結果、**Figure 5-3-39** に見られるようにほぼ直線関係をとることがわかった。この結果から、PS の分子量を 0 へと外挿することで得られる値 (117.9 Å) は、PMAPOSS セグメント長を示していると考えられる。一方、PMAPOSS ホモポリマーの SEC 測定結果より得られた分子量 (~ 10 500 g mol^{-1}) と MAPOSS の分子量 (947 g mol^{-1}) よりユニット数を計算するとおおよそ 10.5 ユニット (=[M_{nPMAPOSS}-M_{n} *sec*Bu-DPE(TBDMSOM)2= 10 500-527] / [M_{nMAPOSS} = 947]) となる。POSS 分子一つあたりの大きさは、1.2 nm 程度である。そのため、先に見積もったユニット数 (10.5) と POSS の大きさである 1.2 nm よりセグメント長を計算すると 12.6 nm となり、先程の計算結果と概ね良い一致を示す結果であった。従って、PMAPOSS のセグメント長は 11.8 nm 程度であると考えた。

この結果を基に、得られたラメラ構造体がどのような分子の凝集体になっているかを考えた。一般的に、rod-coil ブロック共重合体の分子量から見積もられ

るラメラ構造のドメイン長は、coil-coil ブロック共重合体に見られるものとは大きく異なる。Coil-coil ジブロック共重合体においてドメイン長は、分子量の増加に伴い coil セグメントは 3 次元的に広がりが増すことになり、単位体積 N の 2/3 剰に比例した大きさとなる。一方、rod-coil ブロック共重合体におけるラメラ構造の相間隔は、rod セグメントが剛直な成分であるために伸びきり鎖であると仮定した長さと実測値がほぼ一致した長さとなることから、静的な長さ a と体積分率 φ およびラメラ層に対する傾き θ で定義されている ($Na(1-\varphi)\cos\theta$)。この事象に加えて上述した結果をふまえると、剛直で嵩高い PMAPOSS セグメントは傾きなく伸びきり鎖の状態でドメインを形成していると考えられる。一方で、PS セグメントの長さをラメラ構造の周期長 (PS_2-PMAPOSS **3**)から見積もると、その長さは 11.2 nm になる。また、PS の静的な長さ (0.434 $Å^2$ mol g^{-1})[70] と PS の分子量 (23 400 g cm^{-1})から算出すると 10.0 nm となる。従って、先に TEM 像より見積もった PS セグメントの長さ (11.2 nm)は計算値 (10.0 nm)よりも長いことになる。このことから、**Figure 5-3-40** に示すように PS および PMAPOSS の両セグメントともに伸びきり鎖状態となり、PS セグメントは分子間で入り組んだ状態を形成し、ラメラ構造を構築していると考えられる。

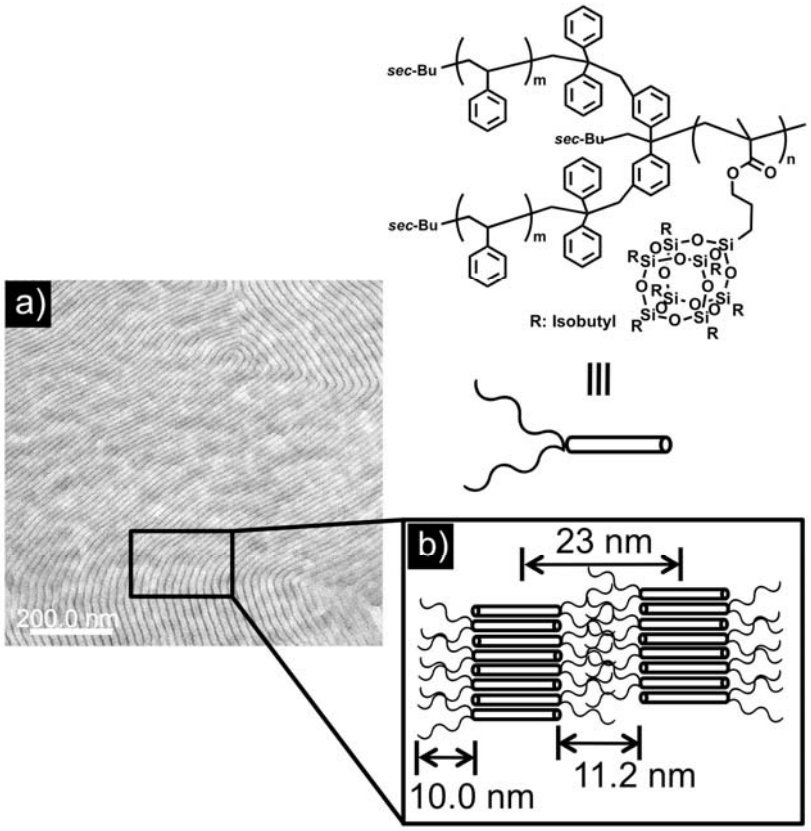


Figure 5-3-40. TEM image and schematic illustration of star-branched PS_2-PMAPOSS **3** a) TEM image, and b) schematic illustration of lamellae-like nanostructure.

このようなラメラ構造を形成しているため、PS の体積分率の増加、つまり PS の鎖長が長くなると、PS ドメインにおいて入り込み状態となっていた PS-PS 間で PS 鎖同士の立体的反発が大きくなると考えられる。その結果、PS の体積分率が 63%以上になると、ラメラ構造よりも安定となる楕円形のシリンダー構造を形成するようになったと推定される。

また、この楕円構造は SAXS および TEM 測定を行った結果から、Williams と Frederickson らに提唱されている“single puck”の strip-like または“hockey puck”の puck-like のシリンダー構造を形成していると考えられる (**Figure 5-3-41**)[13,14,16]。Strip 層は単分子が積層して構造を構築しており、ラメラとも異なり共連続ではなく断続的な形状を有している。また、puck 層は多分子が集合し、円柱を形成する構造を有している。本研究において、楕円形のナノドメインの横軸は上記で見積もった PMAPOSS セグメント長とおおよそ一致していた。この結果は“single puck”を形成する場合と良く似ており、現在のところこのシリンダー構

造は **Figure 5-3-41**a の strip-like な構造を形成していると考えている。ただし、これらを断定するには、3 次元での TEM 解析等さらなる解析が必要となる。

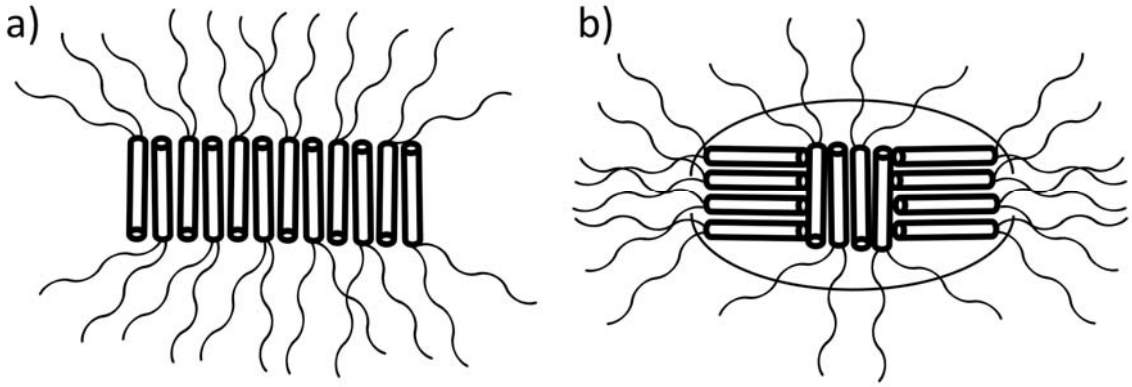


Figure 5-3-41. Schematic illustration of a) single puck cylinder, and b) hockey puck cylinder.

最後に、組織化構造内部において結晶性の POSS がどのような構造を形成しているかをさらに詳細に調べるため、WAXS 測定を行った。サンプルはシリンダー構造を形成した PS_2-PMAPOSS **5** を用い、熱処理の有無しで比較測定を行った (**Figure 5-3-42**)。

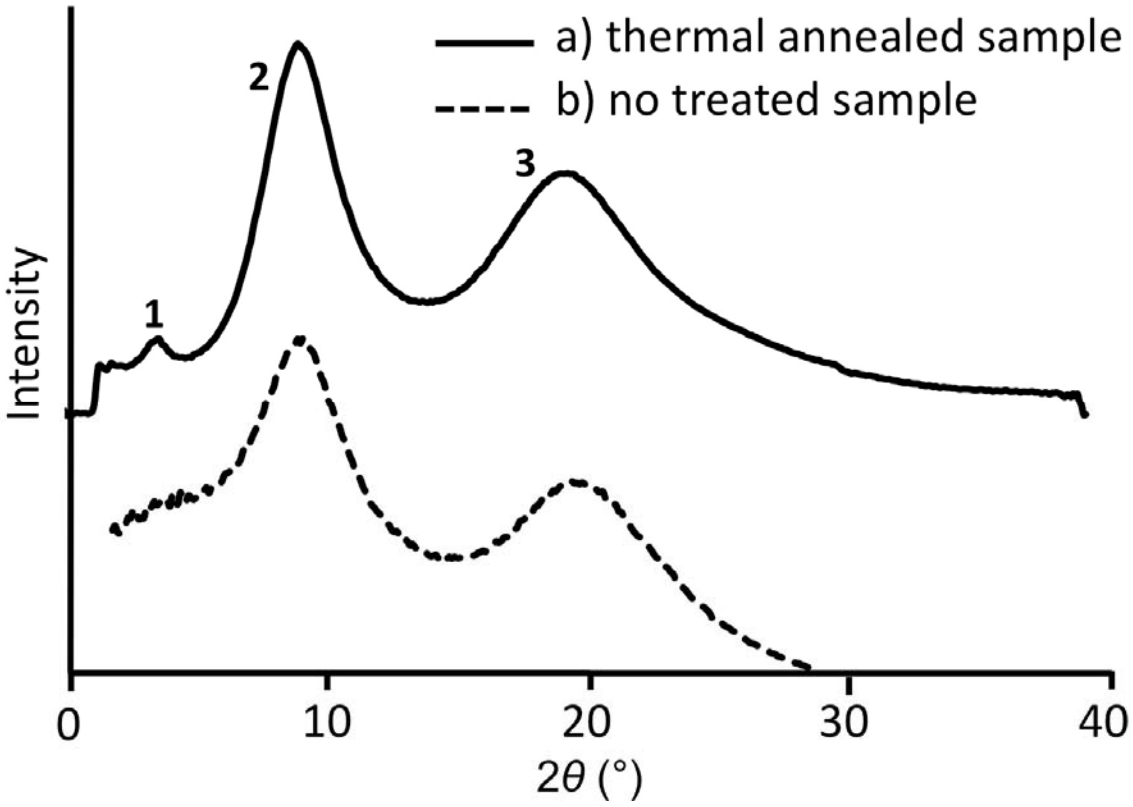


Figure 5-3-42. WAXS profiles of star-branched PS_2-PMAPOSS **5**, a) thermal annealed sample (solid line), and b) no treated sample (dashed line).

WAXS 測定を行った結果、熱的に未処理のサンプルからは恒等周期長 1.02 および 0.47 nm に相当する $2\theta = 8.56$ および 18.4°となる 2 つの反射が観察された (**Figure 5-3-42**b)。一方、熱処理を行ったサンプルからは $2\theta = 8.56$ および 18.4°に加えて $2\theta = 3.52$°の 3 つの反射が観測された (**Figure 5-3-42a**)。$2\theta = 3.52$°は 2.5 nm の恒等周期長に相当し、これらの恒等周期長は、それぞれ PMAPOSS の分子間距離である 2.5 nm、PMAPOSS のブロックセグメント中の POSS-POSS 間距離 (1.0 nm)および PS ブロックの π-π 相互作用 (0.47 nm)に帰属される (**Figure 5-3-43**)[71,72]。以上の結果から、熱処理を行うことで A_2B 型 PS_2-PMAPOSS ポリマーは POSS シリンダー構造を形成し、さらにシリンダー内部に POSS 間の凝集体構造を構築していることが示唆された。

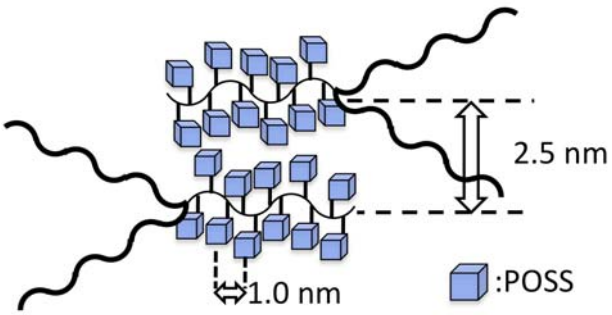


Figure 5-3-43. Schematic illustration of POSS aggregation of inter- and inner-PMAPOSS chain.

5.4. まとめ

ジオキソラン基を有する DPE 誘導体を用いたμスターポリマーの新規合成法の開発を目的に、PMAPOSS を腕セグメントとするμスターポリマーの精密合成を行った。新規合成法はホルミル基と DPE 誘導体アニオンとの反応を基盤として、以下の 4 段階から形成される繰り返し法である。i)ホルミル基と DOL 基を有する DPE アニオンと反応によるヒドロキシル基の導入と DOL 基の再導入、ii)ヒドロキシル基から PA 基への官能基変換反応、iii)腕セグメントの導入、iv)DOL 基からホルミル基への変換反応となる。また、これら一連の反応はすべて定量的に進行し、繰り返し用いることが可能であり、本論文では 3 本鎖 ABC、4 本鎖 ABCD および 5 本鎖 ABCDE に到るμスターポリマーの精密合成に成功した。また、これまでにμスターポリマーの系統的な合成方法である BnBr 基を用いたμスターポリマーの合成も行い、PMAPOSS は分解等の副反応なく定量的に PMAPOSS 含有μスターポリマーが得られることがわかった。以上のことから、PMAPOSS セグメントを含有する将来の高分子材料を設計する上で最も重要な基盤となる合成手法の確立を行うことができた。

さらに本章では、A_2B および A_3B 型μスターポリマーである PS_2-PMAPOSS および PS_3-PMAPOSS の精密合成に成功し、これらが形成する自己組織化構造を明らかにした。構造が厳密に制御されたこれらのポリマーは、リビングアニオン重合および BnBr 残基に対する置換反応を用いることで合成を行った。また、高分子の一次構造を分岐型とすることで、ミクロ相分離構造における低含有率セグメントの界面曲率を変化させ、従来のジブロック共重合体では得られなかった、PMAPOSS セグメントからなるシリンダー構造の形成に成功した。さらに、

分岐数を増加することにより、界面の屈曲率が増加することがわかった。PMAPOSS シリンダー構造は、腕セグメントである PS セグメントの総合的な体積分率が 63 vol%以上で形成されることがわかった。この結果は、rod-coil 型ブロック共重合体における rod シリンダー構造を形成する上でも、重要な知見になると考える。このように、ポリマーの一次構造を考慮することで、これまでに類を見ない星型ポリマーを利用した材料設計指針を打ち出せたと考えている。

5.5 参考文献

[1] Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2081.

[2] Wu, J.; Mather, P. T. J. *Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **2009**, 49, 25.

[3] Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1649.

[4] Xiao, S.; Nguyen, M.; Gong, X.; Cao, Y.; Wu, H.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 13, 25.

[5] Lee, J.; Cho, H.; Jung, B.; Cho, N.; Shim, H. *Macromolecules*, **2004**, 37, 8523.

[6] Kang, J. M.; Cho, H. J.; Lee, J.; Lee, J. I.; Lee, S. K.; Cho, N. S.; Hwang, D. H.; Shim, H. K. *Macromolecules*, **2006**, 39, 4999.

[7] Chang, C.-J.; Lee, Y.-H.; Chen, H.-L.; Chaing, C.-H.; Hsu, H.-F.; Ho, C.-C.; Su, W.-F.; Dai, C.-A. *Soft Matter*, **2011**, 7, 10951.

[8] Li, C. Y.; Tenneti, K. K.; Zhang, D.; Zhang, H.; Wan, X.; Chen, E.-Q.; Zhou, Q.-F.; Carlos, A.-O.; Igos, S.; Hsiao, B. S. *Macromolecules*, **2004**, 37, 2854.

[9] Tenneti, K. K.; Chen, X.; Li, C. Y.; Tu, Y.; Wan, X.; Zhou, Q.-F.; Sics, I.; Hsiao, B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15481.

[10] Tenneti, K. K.; Chen, X.; Li, C. Y.; Shen, Z.; Wan, X.; Fan, X.; Zhou, Q.-F.; Rong, L.; Hsiao, B. S. *Macromolecules*, **2009**, 42, 3510.

[11] Olsen, B. D.; Shah, M.; Ganesan, V.; Segalman, R. A. *Macromolecules*, **2008**, 41, 6809.

[12] Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 1.

[13] Radzilowski, L. H.; Carragher, B. O.; Stupp, S. I. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2110.

[14] Radzilowski, L. H.; Stupp, S. I. *Macromolecules*, **1994**, 27, 7747.

[15] Müller, M.; Schick, M. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8900.

[16] Williams, D. R. M.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules*, **1992**, 25, 3561.

[17] Li, W.; Gersappe, D. *Macromolecules*, **2001**, 34, 6783.

[18] Ryu, J.-H.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Lee, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3551.

[19] Lee, Y.-H.; Yen, W.-C.; Su, W.-F.; Dai, C.-A. *Soft Matter*, **2011**, 7, 10429.

[20] Olsen, B. D.; Segalman, R. A. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6922.

[21] Sary, N.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Mezzenga, R. *Eur. Phys. J. E*, **2007**, 24, 379.

[22] Sary, N.; Rubatat, L.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Roukolainen, J.; Mezzenga, R. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6990.

[23] Ho, C.-C.; Lee, Y.-H.; Dai, C.-A.; Segalman, R. A.; Su, W.-F. *Macromolecules,* **2009**, 42, 4208.

[24] Bu, L.; Qu, Y.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules*, **2009**, 42, 1580.

[25] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Behal, S. K.; Chludzinski, J. J.; Disko, M. M.; Garner, R. T.; Liang, K. S.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 5812.

[26] Milner, S. T. *Macromolecules*, **1994**, 27, 2333.

[27] Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Liang, K. S.; Mohanty, K.; Lohse, D. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2456.

[28] Junnila, S.; Houbenov, N.; Karatzas, A.; Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Iatrou, H.; Ikkala, O. *Macromolecules*, **2012**, 45, 2850.

[29] Shi, Z.; Chen, D.; Lu, H.; Wu, B.; Ma, J.; Cheng, R.; Fang, J.; Chen, X. *Soft Matter*, **2012**, 8, 6174.

[30] Canilho, N.; Kasëmi, E.; Schlüter, A. D.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R. *Macromolecules*, **2007**, 40, 7609.

[31] Cai, H.; Jiang, G.; Shen, Z.; Fan, X. *Macromolecules*, **2012**, 45, 6176.

[32] Lee, W. B.; Elliott, R.; Mezzenga, R.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules*, **2009**, 42, 849.

[33] Mezzenga, R.; Ruokolainen, J.; Canilho, N.; Kasëmi, E.; Schlüter, D. A.; Lee, W. B.; Fredrickson, G. H. *Soft Matter*, **2009**, 5, 92.

[34] Merlet-Lacroix, N.; Rao, J.; Zhang, A.; Schlüter, D. A.; Bolisetty, S.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R. *Macromolecules* **2010**, 43, 4752.

[35] Roovers, J. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.*: Kroschwits, J. I., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1985; Vol. 2, pp 478-499.

[36] Rempp, P.; Herz, J. E. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.*: Kroschwits, J. I., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1985; Supplement Vol., pp 493-510.

[37] Fetters, L. J.; Tomas, E. L. In *Material Science and Technology*: VCH Verlangesellschaft: Weinheim, Germany, 1993; Vol. 12, pp 1-31.

[38] Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization; Principles and Applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, 1999; pp 285-341.

[39] Roovers, J. In *Star and Hyperbranched Polymers*: Mishra, M. K.; Kobayashi, S., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, 1999; pp 285-341.

[40] Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. *Macromolecules*, **1998**, 31, 8429.

[41] Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys*. **2000**, 201, 296.

[42] Matsushita, Y.; Hayashida, K.; Takano, A.; *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1579.

[43] Aissou, K.; Choi, H. K.; Nunns, A., Manners, I.; Ross, C. A. *Nano Lett.*, **2013**, 13, 835.

[44] Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; *Langmuir* **2006**, 22, 9409-9417.

[45] Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **1992**, 25, 4649-4651.

[46] Fujimoto, T.; Zang, H.; Kazama, T.; Isono, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; *Polymer* **1992**, 33, 2208-2213.

[47] Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5172-5277.

[48] Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Sakurai, T.; Matsunaga, Y.; Hirao, A.; *J. Polym. Sci., Patrt A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6587-6599.

[49] Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **2006**, 39, 535-540.

[50] Wang, X.; He, J.; Yang, Y.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 4818-4828.

[51] Hirano, T.; Yoo, H.-S.; Ozama, Y.; El-Magd, A. A.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; *J. Inorg. Organmet. Polym.* **2010**, 20, 445-456.

[52] El-Magd, A. A.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; *Macromolecules* **2011**, 44, 826-834.

[53] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev*. **2001**, *101*, 3747-3792.

[54] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A.; *Prog. Polym. Sci*. **2005**, *30*, 725-782.

[55] Hirao, A.; Higashihara, T.; Hayashi, M.; *Polym. J*. **2008**, *40*, 923-941.

[56] Higashihara, T.; Hayashi, M.; Hirao, A.; *Prog. Polym. Sci*. **2011**, *36*, 323-375.

[57] Hirao, A.; Murano, K.; Oie, T.; Uematsu, M.; Goseki, R.; Matsuo, Y.; *Polym. Chem.* **2011**, 2, 1219-1233.

[58] Hirao, A.; Hayashi, M.; Higashihara, T.; Hadjichristidis, N. Recent Developments in Miktoarm Star Polymers with More than Three different Arms. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; John Wiley & Sons: Singapore, 2011; pp 97-132.

[59] Ito, S.; Goseki, R.; Senda, S. and Hirao, A.; *Macromolecules* **2012**, 45, 4997-5011.

[60] Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Senda, S.; Hirao, A. *Macromolecules* **2013**, 46, 819.

[61] Bassindale, A. R.; Pourny, M.; Taylor, P. G.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3488.

[62] Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A.; *Polymer*, **2002**, 43, 7125.

[63] Hirao, A.; Matsuo, A.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9742.

[64] Shimojima, A.; Goto, R.; Atsumi, N.; Kuroda, K.; *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 8500.

[65] Xie, D.; Tomczak, S.; Hogen-Esch, T. E.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1403-1418.

[66] Craig, A. A.; Imrie, C. T.; *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3617-3624.

[67] Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3213-3224.

[68] Hirao, A.; Murano, K.; Kurokawa, K.; Watanabe, T.; Sugiyama, K.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 7820.

[69] Hirao, A.; Matsuo, A.; Watanabe, T.; *Macromolecules* **2005**, 38, 8701.

[70] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; 6Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **1994**, 27, 4639.

[71] Hirai, T.; Leolukman, M.; Jin, S.; Goseki, R.; Ishida, Y.; Kakimoto, M.; Hayakawa, T.; Ree, M.; Gopalan, P. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835.

[72] Ahn, B.; Hirai, T.; Jin, S.; Rho, Y.; Kim, K.-W.; Kakimoto, M.; Gopalan, P.; Hayakawa, T.; Ree, M. *Macromolecules*, **2010**, 43, 10568.

第六章　総括

本論文は、高い酸素プラズマエッチング耐性という機能性と分子の構造ならびに興味深い凝集性を示すかご型シルセスキオキサン (POSS)を含有するポリマー、並びに一次構造に由来するポリマーの構造特性に着目した機能性薄膜材料の開発と特殊構造高分子の機能化に関する論文である。ブロック共重合体や星型ポリマーへ POSS 含有セグメントを導入する合成法の確立から、合成した特殊構造高分子が有する特徴を生かした機能化に関する研究を行った。

以下、得られた結果について総括する。

第二章では、POSS 含有ブロック共重合体薄膜におけるミクロ相分離構造の迅速な形成と構造制御を目的に PEO-*b*-PMAPOSS ブロック共重合体を合成し、薄膜内部に形成されるミクロ相分離構造の解析を行った。得られた PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜に 90°C で 1 分間熱アニーリングを行うとドット構造が得られ、クロロホルムを用いて溶媒アニーリングを 2 分間行うとライン構造が形成されることがわかった。得られたドットおよびライン構造は熱または溶媒アニーリング条件により、可逆的かつ迅速に構造変換できることを見出した。さらに、クロロホルム蒸気で満たしたスピンコーター内で薄膜を作製するだけで、最密六方状に配列したドット構造を簡便に形成できることがわかった。この際、物理的ガイドパターンを有するシリコン基板を用いると、相分離界面の配列および配向性の整ったドット構造を 90 秒で迅速かつ簡便に形成できることも明らかにした。このように PEO と PMAPOSS とのブロック共重合体において PEO 鎖は溶融状態において高い運動性を示し、規則的なナノ構造の構築において重要な役割を担っていることが示唆された。以上のことから、一般化して考えれば、両セグメント間の斥力相互作用とセグメントの運動性を考慮した分子設計により、迅速なミクロ相分離構造の形成が可能になると考えられる。このことは、長距離秩序性を有したミクロ相分離構造の構築と可逆的な制御を可能にするナノテンプレート材料を設計する上で、重要な指針になると考えられる。

第三章では、POSS 含有ジブロック共重合体材料開発の一環として、シリカナノテンプレート材料の開発を目的とし、PMAPOSS と側鎖にフェロセンを有するポリマーとのジブロック共重合体 (PMAHFC-*b*-PMAPOSS) を設計した。

PMAHFC-*b*-PMAPOSS はリビングアニオン重合法によって合成し、PMAHFC の含有率が 33 wt%以下である場合、PMAHFC-*b*-PMAPOSS よりラメラおよび PMAHFC シリンダー構造が得られることがわかった。また、PMAHFC-*b*-PMAPOSS 薄膜に対して、CS_2 溶媒アニーリングを 10 分行うと明確なライン構造が得られ、さらに酸素プラズマ照射を行うとミクロ相分離構造を維持したままライン状の酸化鉄アレイを作製できることがわかった。これを鉄触媒含有テンプレートとして用いて CNT の合成を行い、直径 4 nm 程度の CNT が得られることを見出した。

以上のことから、特徴ある PMAPOSS とフェロセン含有ポリマーを組み合せることで、安定なミクロ相分離構造を形成させることが可能となり、CNT 合成用のテンプレート材料として大いに期待できることがわかった。

第四章では、POSS の特性とトリブロック共重合体の構造に基づく性質を活かした機能性薄膜材料への展開を目的とし、PS、PI および PMMA と PMAPOSS の組み合わせからなるトリブロック共重合体 (PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS および PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA)を合成した。どちらのトリブロック共重合体からも、バルク内部に明確なミクロ相分離構造を形成できることがわかった。中でも PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA からは、従来のジブロック共重合体からは得られない PMAPOSS 層が 5 nm 程度の微細な線幅からなる三相ラメラ構造を構築できることがわかった。次に薄膜を調製した場合、PS-*b*-PI-*b*-PMAPOSS では膜厚が均一ではないこと、または部分的にポリマーが剥離したことから、ミクロ相分離構造の解析にはいたらなかった。一方、PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA 薄膜からは、バルクで観測されたものと同様の 5 nm 幅の PMAPOSS ライン構造を、アセトン/CS_2 溶媒アニーリングにより作製できる可能性が示された。以上のことから、POSS の特徴とトリブロック共重合体の構造特性を組み合せることで、従来のポリマーからは得られない 5 nm 程度の微細な PMAPOSS 層を形成できる薄膜材料を得ることができた。このように、トリブロック共重合体のミドルセグメントに高い斥力相互作用かつ高いエッチング耐性を示す成分を分子設計すれば、更なる微細なライン構造や特徴的なリング構造等の形成に展開できると考えられる。

第五章では、前章までとは異なり、特殊な構造高分子の機能化材料への展開を

視野に入れ、PMAPOSS 含有星型ポリマーの合成経路を開発した。その合成経路はホルミル基と DPE 誘導体アニオンとの反応を基盤として、以下の 4 段階から構成される。i)ホルミル基と DOL 基を有する DPE アニオンと反応によるヒドロキシル基の導入と DOL 基の再導入、ii)ヒドロキシル基から PA 基への官能基変換反応、iii)腕セグメントの導入、iv)DOL 基からホルミル基への変換反応となる。これら一連の反応はすべて定量的に進行し、一連の反応を繰り返すことで PMAPOSS 含有 3 本鎖 μ スターポリマーの精密合成に成功した。この方法を用いると側鎖アルキル基、C=C 結合、液晶ユニットや保護基を有する多岐にわたるメタクリレート類からなる μ スターポリマーを合成できることを見出した。また、不活性ガス雰囲気下、酸性条件において PMAPOSS は安定に存在でき、これまでに μ スターポリマーの系統的な合成方法である BnBr 基を用いた μ スターポリマーの合成方法を用いても、分解等の副反応なく定量的に PMAPOSS 含有 μ スターポリマーを合成出来ることを明らかにした。また、これらの知見を基に、星型ポリマーの機能化材料の開発という観点から、分岐構造の星型高分子に着目し PMAPOSS セグメントを有する A_2B および A_3B 星型ポリマー(PS_2-PMAPOSS および PS_3-PMAPOSS)の合成とミクロ相分離構造の解析を行った。得られた星型ポリマーから、PS の体積分率を変化させることで PS-シリンダー、ラメラ、PMAPOSS-シリンダー構造を形成することがわかった。特に PMAPOSS シリンダー構造が初めて得られたことは特筆に値する。このことから、rod-coil 系の組み合わせでポリマーの一次構造を考慮し、coil セグメントの分岐数や体積分率を変えることによりポリマーの自己組織化構造を制御できることがわかった。これは星型ポリマーを利用した機能性材料の開発指針に繋がると考えられ、特殊構造ポリマー特有の構造特性を見出したと考えられる。

本研究では、PMAPOSS 含有ジブロック共重合体薄膜における、ミクロ相分離構造の迅速な形成を可能にする分子設計指針および新規材料への展開を示すとともに、PMAPOSS セグメント含有特殊構造高分子の合成法の確立、並びにこれらの特殊構造高分子が有する構造特性を利用した機能化まで行った。

これらの結果は、ブロック共重合体薄膜材料分野における一つの分子設計指針になると考える。また、特殊構造高分子の意義・機能化を見出せたと考えられる。星型ポリマーの構造性質は、一般化して考えると POSS 成分のみならず rod 成分の構造制御へと展開が期待でき、機能性官能基となる液晶、π 共役系等か

らなる高分子の特性と秩序構造の関係をさらに明らかにできると考えられ、大変興味深いものとなるであろう。

今後、本研究の知見が基盤となり自己組織化材料の開発に生かされることを期待して本論文を終わりにすることとする。

業績一覧

List of Publications

1) Rapid and reversible morphology control in thin films of poly(ethylene oxide)-block-POSS-containing poly(methacrylate), R. Goseki, T. Hirai, M. Kakimoto, T. Hayakawa, *Polymer Journal*, **2012**, 44, 658-664. (Chapter 2)

2) Iron Oxide Arrays Prepared from Ferrocene- and Silsesquioxane-Containing Block Copolymers, R. Goseki, T. Hirai, M. Kakimoto, T. Hayakawa, *International Journal of Polymer Science*, **2012**, Article ID 69264, 10 pages. (Chapter 3)

3) Formation of Ultra Narrow Lamellar Structures in POSS-containing Triblock Terpolymers, R. Goseki, T. Ishizone, A. Hirao, T. Hayakawa, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **2013**, 26, 39-44. (Chapter 4)

4) Precise synthesis of poly(methacrylate)-based miktoarm star polymers by a new stepwise iterative methodology using a formyl-functionalized 1,1-diphenylethylene derivative, R. Goseki, Y. Ozama, E. Akemine, S. Ito, S. Ehara, A. Hirao, *Polymer*, **2013**, 54, 2049-2057. (Chapter 5)

5) Cylindrical nanostructure of rigid-rod POSS-containing polymethacrylate from a star-branched block copolymer, R. Goseki, A. Hirao, M. Kakimoto, T. Hayakawa, *ACS Macro Letters*, **2013**, 2 (7), 625-629. (Chapter 5)

Other Publications

1) Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures, A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules* submitted.

2) Nonvolatile Organic Field-Effect Transistor Memory Devices Using Polymer Elecrtets with Different Thiophene Chain Lengths, Y.-H. Chou, S. Takasugi, R. Goseki, T. Ishizone, W.-C. Chen, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 1063-1071.

3) Interplay Between the Phase Transitions at Different Length Scales in the Supramolecular Comb-Coil Block Copolymers Bearing $(AB)_n$ Multiblock Architecture, W.-T. Kuo, H.-L. Chen, R. Goseki, A. Hirao, W.-C. Chen, *Macromolecules*, **2013**, 46, 9333-9340.

4) Precise Synthesis of Block Polymers Composed of Three or More Blocks by Specially Designed Linking Methodologies in Conjunction with Living Anionic Polymerization System, Y. Matsuo, R. Konnno, T. Ishizone, R. Goseki, A. Hirao, *Polymers*, **2013**, 5, 1012-1040.

5) Successive Synthesis of Miktoarm Star Polymers Having up to Seven Arms by a New Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization Using a Trifunctional Lithium Reagent, S. Ito, R. Goseki, T. Ishizone, S. Senda, A. Hirao, *Macromolecules*, **2013**, 46, 819-827.

6) Precise Synthesis of New Triblock Co- and Terpolymers by a Methodology Combining Living Anionic Polymers with a Specially Designed Linking Reaction, Y. Matsuo, T. Oie, R. Goseki, T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromol. Symp.*, **2013**, 323, 26-36.

7) Living Anionic Polymerization of 1,4-Divinylbenzene and Its Isomers, S. Tanaka, M. Matsumoto, R. Goseki, T. Ishizone, A. Hirao, *Macromolecules*, **2013**, 46, 146-154.

8) Precise Synthesis of Miktoarm Star Polymers by Using a New Dual-Functionalized 1,1-Diphenylethylene Derivative in Conjunction with Living Anionic Polymerization System, S. Ito, R. Goseki, S. Senda, A. Hirao, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4997-5011.

9) Facile Synthesis of Triblock Co- and Terpolymers of Styrene, 2-Vinylpyridine, and Methyl Methacrylate by a New Methodology Combining Living Anionic Diblock Copolymers with a Specially Designed Linking Reaction, A. Hirao, Y. Matsuo, T. Oie, R. Goseki, T. Ishizone, K. Sugiyama, A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **2011**, 44, 6345-6355.

10) Living Anionic Polymerization of 1,4-Divinylbenzene, A. Hirao, S. Tanaka, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules*, **2011**, 44, 4579-4582.

11) General and Facile Approach to Exact Graft Copolymers by Iterative Methodology Using Living Anionic In-Chain-Functionalized AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks, A. Hirao, K. Murano, A. Abouelmagd, M. Uematsu, S. Ito, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules*, **2011**, 44, 3302–3311.

12) Synthesis and Self-Assembly of Thermotropic Block Copolymer with Long Alkyl Tethered Cage Silsesquioxane in the Side Chain, Y. Ishida, T. Hirai, R. Goseki, M. Tokita, M. Kakimoto, T. Hayakawa, *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.,* **2011**, 49, 2653–2644.

13) Chain-end- and in-chain-functionalized AB Diblok Copolymers as Key Building Blocks in the Synthesis of Well-defined Architectural Polymers, A. Hirao, K. Murano, T. Oie, M. Uematsu, R. Goseki, Y. Matsuo, *Polym. Chem.*, **2011**, 2,1219–1233.

14) Directed Self-Assembly of Cage Silsesquioxane Containing Block Copolymers via Graphoepitaxy Techniques, Y. Ishida, Y. Tada, T. Hirai, R. Goseki, M. Kakimoto, H. Yoshida, T. Hayakawa, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **2010**, 23, 155-159.

15) Hierarchical Self-assembled Structures from POSS Containing Block Copolymers Synthesized by Living Anionic Polymerization, T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R.

Goseki, Y. Ishida, M. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan, *Macromolecules*, **2009**, 42, 8835–8843.

16) Synthesis and self-assembling of wholly aromatic block co-oligomers: oligo(ether sulfone)-*b*-oligo(ether ketone with sulfonic acid terminal groups), R. Goseki, T. Hayakawa, M. Kakimoto, M. Tokita, J. Watanabe, *J. Photpolym. Sci. and Technol.*, **2007**, 20, 771-776.

17) Self-Assembled Lamellar Nanostructures of Wholly Aromatic Rod-Rod-Type Block Molecules, T. Hayakawa, R. Goseki, M. Kakimoto, M. Tokita, J. Watanabe, Y. Liao, S. Horiuchi, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5453-5456.

18) Fabrication of Hierarchically Ordered Hybrid Structures over Multiple Length Scales via Direct Etching of Self-Organized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Functionalized Block Copolymer Films, T. Hayakawa, M. Seino, R. Goseki, T. Hirai, R. Kikuchi, M. Kakimoto, M. Tokita, H. Yokoyama, S. Horiuchi
Polym. J., **2006**, Vol. 38, No. 6, 567-576.

謝辞

本論文は、多くの方々の御力添えを頂いた賜物です。ここに著者は深甚なる謝意を表します。

東京工業大学大学院理工学研究科　有機・高分子物質専攻 早川晃鏡准教授には、極めてご多忙にも関わらず、本論文をまとめるにあたって、懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました。心より感謝申し上げます。また、本研究に対して、適切なご助言とご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科　有機・高分子物質専攻　石曽根隆准教授に心より感謝申し上げます。

東京工業大学大学院理工学研究科　有機・高分子物質専攻　高田十志和教授、柿本雅明教授、戸木田雅利准教授には、ご多忙の中、論文審査をお引き受け頂き、貴重なご意見、ご指摘を頂きましたことを深く御礼申し上げます。

本研究を進めるに当たっては、数多くのご指導、ご討論、ご鞭撻を賜りました平尾明名誉教授に心より御礼申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、当時、共同研究者として、ご協力、ご討論を賜りました九州大学先導物質化学研究所　平井智康助教、神奈川大学工学部石田良仁特別助手には、深く御礼申し上げるとともに、こうして成果をまとめさせて頂いたことを深く感謝致します。

また、当時、留学先として快く迎え入れて下さいましたとともに、ご討論、ご指導頂きました KAIST Sang Ouk Kim 教授に心より御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、ご支援、ご協力を賜りました、早川研究室、平尾研究室、石曽根研究室の皆様に深く感謝致します。

最後に、本論文をまとめるにあたり、著者を支えてくれた最愛の妻 麻希に感謝を表します。