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:, 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:, 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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（論文博士）

論　文　要　旨　（和文2000字程度）

（Summary）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	後関　頼太

（ 要　旨 ）

本論文は、「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」と題し、六章から成る。

第一章では、ブロック共重合体薄膜の応用展開に向けた材料開発の動向を概観した。特に、ブロック共重合体薄膜材料に求められる薄膜の安定性、ミクロ相分離構造の微細化、高いエッチング耐性、といった材料基準を満たす、かご形シルセスキオキサン(POSS)を含有するポリマーに関する現状の課題を説明した。また、本論文の研究背景として、高分子の一次構造がブロック共重合体薄膜材料における相分離構造の多様性を実現する上で重要であり、高分子材料の新たな分子設計が不可欠であることを指摘した。

第二章では、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を行った。具体的にはポリエチレンオキシド (PEO)とPOSS含有メタクリル酸エステルポリマー (PMAPOSS)ブロック共重合体 (PEO-*b*-PMAPOSS)を合成し、薄膜内部に形成されるミクロ相分離構造を解析した。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、ドット構造が簡便に形成されることがわかった。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が90秒で迅速かつ簡便に形成されることも明らかにした。以上の結果から、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ことが示唆された。

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、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、カーボンナノチューブ (CNT)合成用鉄触媒ナノテンプレート材料の開発を行った。PMAHFC-*b*-PMAPOSSはリビングアニオン重合法により合成し、PMAHFCの含有率が33 wt%以下である場合、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、二硫化炭素 (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安定に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。

第四章では、POSSの特性とトリブロック共重合体の構造特性を活かした機能性薄膜材料の開発を目的とし、PS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*-PMAPOSS-*b*-PMMA)をリビングアニオン重合により合成した。セグメント比を制御したPS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMAは、バルク内部に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程度の微細線幅からなる三相ラメラ構造を形成できることがわかった。さらに薄膜を調製した場合も、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た。以上、高偏析かつ高エッチング耐性を示す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PMAPOSS層を薄膜内部に形成できることを明らかにした。

第五章では、特殊構造高分子の機能化材料への展開を視野に入れた、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1,1-ジフェニルエチレン (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1,3-ジオキソラン環 (DOL)基を有するDPEアニオンと反応によるヒドロキシル (OH)基の導入とDOL基の再導入、ii)OH基からPA基への官能基変換、iii)腕セグメントの導入、iv)DOL基からホルミル基への変換となる。これら一連の反応は定量的に進行し、一連の反応を繰り返すことでPMAPOSS含有3本鎖非対称星型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にPOSS、C=C結合や液晶ユニットなど、様々な官能基を有するメタクリレート類からなる非対称星型ポリマーを合成できることを見出した。また、ベンジルブロミド (BnBr)基を用いた非対称星型ポリマーの合成法により、ポリスチレン (PS)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)を合成し、ミクロ相分離構造の解析を行った。合成し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-シリンダーと連続的にモルホロジーを変化できることを見出した。特に、剛直なPMAPOSS成分からなるシリンダー構造を初めて得ることに成功した。このことから、剛直および柔軟成分の組み合わせからなるブロック共重合体において、柔軟成分の分岐数といった高分子の一次構造や体積分率を変えることで、自己組織化構造を制御できることを見出した。

第六章では、各章で得られた成果をまとめ、総括した。

以上

（論文博士）

論　文　要　旨（英文）　（300語程度）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	後関 頼太

（要　旨）

In this paper, control on the microphase separated nanostructure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) containing block copolymer by changing chemical and/or structure design was discussed. The combination of thermal annealing and solvent annealing for PEO-*b*-PMAPOSS, which composed of poly(ethylene oxide) (PEO) and POSS-containing poly(methacrylate) (PMAPOSS), thin film can realize a reversible rapid nanostructure change between dots and lines for several tens of seconds. The key factor for the successful rapid nanostructure formation and change is the mobility of PEO chains in the BCP of PEO-*b*-PMAPOSS. The reversible morphology change and ordering of phase morphology in short time are enabled by distinctive property of PEO-*b*-PMAPOSS with highly mobility of the chain at the thermal and solvent annealing states.

The ABC triblock copolymer with PMAPOSS as middle block (B) was proposed in order to build progressively more advanced architecture leading to tailored self-assembled material. And, each A and C block were selected PS and PMMA, based on the fact that the microphase separation behavior with PMAPOSS have been investigated previously. Since the PMAPOSS segment is connected with the covalent bond to both PS and PMMA blocks in the designed molecular structure, it is expectable to cause a strong segregation each segment. As the result, the designed PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA was formed an ultra narrow PMAPOSS layer (4 nm) in the bulk as well as in the thin film. And the, to obtain POSS with a cylindrical microphase-separated structure, the PMAPOSS containing well-defined A_2B and A_3B types star-branched polymers, in which polystyrene was the A segment and PMAPOSS the B segment, was designed. The well-defined PMAPOSS containing asymmetric star-branched polymers were synthesized by developed novel methodology utilized living anionic polymerization and an addition reaction. And, it was determined that a PMAPOSS-containing star-branched polymer could be made to self assemble into cylinder-like nanostructures by using an architectural approach.