T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナノ構造創製を目指したブロック共重合体の形態制御と側鎖型液晶ポリマー材料の開発
Title(English)	Morphology Control of Block Copolymers and Development of Side Chain Liquid Crystalline Polymers for Nanofabrication
著者(和文)	加藤史修
Author(English)	Fuminobu Kato
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:甲第10621号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,芹澤 武,石曽根 隆,戸木田 雅利,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10621号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course 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 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	加藤史修	指導教員（主）： Academic Advisor (main)	早川晃鏡
		指導教員（副）： Academic Advisor (sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は“Morphology Control of Block Copolymers and Development of Side Chain Liquid Crystalline Polymers for Nanofabrication”「ナノ構造創製を目指したブロック共重合体の形態制御と側鎖型液晶ポリマー材料の開発」と題し、英文で書かれており、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章“General Introduction”「緒論」では、本研究の背景を概観し、研究の意義と目的について述べている。

第 2 章“Morphology Control of POSS-containing Triblock Copolymers on the Addition of a Short Middle Block Chain”「短いミドルブロック鎖の導入によるかご形シルセスキオキサン（POSS）含有トリブロック共重合体の形態制御」では、ポリスチレン(PS)セグメントと POSS メタクリレート(PMAPOSS)セグメントとを短いポリイソプレン(PI)セグメントで連結することで、PS-block-PMAPOSS 共重合体では見られなかった PMAPOSS セグメントの円柱状ドメインが形成されることを見出している。PI 鎖長によるミクロ相分離構造の形態変化について検討することで、一次構造制御における PMAPOSS シリンダー構造の形成条件を明らかにしたうえで、PMAPOSS セグメントの円柱状ドメイン形成の発現が PI 鎖の界面における相互侵入効果によると結論している。

第 3 章“Morphology Control with the Steric Bulk of Polymethacrylate in POSS-containing Diblock Copolymers”「POSS 含有ブロック共重合体におけるポリメタクリレート側鎖による形態制御」では、ポリ（*n*-ブチルメタクリレート）（P*n*BMA）と PMAPOSS からなるジブロック共重合体である P*n*BMA-*b*-PMAPOSS 共重合体をリビングアニオン重合により合成し、PMAPOSS 円柱構造形態の形成を実現している。この円柱状構造の形成は P*n*BMA セグメントのブチル側鎖の立体効果により PMAPOSS の凝集が低減するためであると結論している。また、表面改質シリコン基板面上に平行に配向した PMAPOSS シリンダー構造を形成させ、酸素プラズマエッチング（O_2-RIE）による P*n*BMA ドメインの選択的分解を行い、線幅 14 nm のラインアンドスペース（L/S）パターンの創出に成功している。

第 4 章“Development of POSS-containing Liquid Crystalline Diblock copolymer for Rectangular Patterning”「方形状パターンの形成を目指した POSS 含有液晶性ブロック共重合体の開発」では、POSS 含有ブロック共重合体のナノ構造形態の多様化を目指し、PMAPOSS セグメントと側鎖にオゾン分解性アルキル・スペーサーを介してメソゲン基を有する側鎖型液晶性 PMAC6,11B セグメントからなる PMAPOSS-*b*-PMAC6,11B 共重合体をリビングアニオン重合により合成し、PMAC6,11B セグメントの層構造、及び 2 種のブロックのミクロ相分離構造からなる階層的秩序構造の形成を明らかにしている。また、メタノール中で PMAC6,11B セグメントをオゾン分解し、ミクロ相分離構造の選択的分解反応の進行を確認している。

第 5 章“Development of Liquid Crystalline Polymers for Sub-10 nm Nanopatterning”「10 ナノメートル以細の微細構造形成に向けた液晶性ポリマーの開発」では、メソゲンとアルキル・テール鎖がイミノ基で結合した 2 種類の側鎖型液晶ポリマー（PSC1,10B、PSC1,36B）を可逆的付加開裂連鎖移動重合で合成、成膜後、酸性蒸気下で加水分解あるいは O_2-RIE によりテール鎖を脱離し、10 ナノメートル以細の L/S パターンの創出に成功している．さらに、PSC1,10B、PSC1,36B のモノマー分子の溶液をシリコン基板上に成膜、熱ラジカル重合によりポリマーとした後 O_2-RIE を行うことでも同様の L/S パターンが得られることを見出している。

第 6 章“General Conclusion”「総括」では、各章で得られた結果について総括すると共に、今後の展望を述べている。

これを要するに、本論文は多様な次世代電子デバイスに有用とされる線幅 10 ナノメートル以細のパターニングを可能とするポリマーの一次構造、および形態制御を基盤とする高分子材料への開発指針を示すものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	加藤史修	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	早川晃鏡
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this thesis, the development of functional polymers for next generation nanofabrication using block copolymer and liquid crystalline polymer self-assembly is described.
In chapter 2, tri-block copolymers with a short middle block of polyisoprene between polystyrene and PMAPOSS blocks is successfully synthesized and characterized to form cylindrical structures of the PMAPOSS domain. Furthermore, the dependence of morphology on the chain length of polyisoprene is also discussed.
In chapter 3, POSS-containing diblock copolymers with poly (*n*-butyl methacrylate) (P*n*BMA) were obtained via living anionic polymerization. It is revealed that this block copolymer also formed PMAPOSS cylindrical structures by analyzing SAXS and TEM data. The steric bulk of the long butyl side chains of P*n*BMA influences the curvature at the block interface. Furthermore, parallel oriented PMAPOSS cylindrical structures on a neutral layer are prepared. Line and space (L/S) structures after oxygen plasma etching (O_2-RIE) are obtained at 14 nm feature sizes.
In chapter 4, the synthesis of POSS-containing side chain liquid crystalline block copolymers with alkenes as the degradable group in the alkyl chain moiety is performed. The resulting block polymers formed hierarchically ordered structures with a smectic layer in the LC domain and microphase-separated structures. Furthermore, the degradation reaction of the alkene is shown via an ozone bubbling process in methanol.
In chapter 5, a novel side chain liquid crystalline polymer with a Schiff base (PSC1,10B) is synthesized. It is shown that the Schiff base degrades when exposed to acid vapors. Subsequently, another side chain liquid crystalline polymer with a Schiff base and an alkene in the longer alkyl chain (PSC1,36B) is also synthesized. After weaker O_2-RIE condition, layered structures with sub-10 nm feature sizes are observed in AFM images. Additionally, a crosslinked-PSC1,36B thick film is prepared on the substrate and also showed sub-10 nm feature size patterns after the same O_2-RIE condition.
Finally, chapter 6 summarizes the above results.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).