

	研究代表者	京都大学・工学研究科・教授 大内 誠（おうち まこと）	研究者番号：90394874
	研究課題情報	課題番号：24H00052 キーワード：高分子、配列、共重合、界面、自己組織化	研究期間：2024年度～2028年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか（研究の背景・目的）

●研究の全体像

配列が完全に制御されたアミノ酸共重合体とみなせるタンパク質において、配列は特性を決定づける最も重要な一次構造因子である。このような配列が制御された生体高分子において、高分子らしさ（高分子性）とは一本の鎖に精密に導入された多種多様なモノマー単位が協同的に機能することであり、このような高分子性は配列を制御するのが困難な合成高分子では発現できない。配列が制御された高分子を合成し、配列に基づく高分子性を探求することは高分子科学の進展、ひいては生体高分子に迫る高度な物性・機能を示す高分子材料の創出につながる。合成高分子についてはこれまで精密重合の発展により、分子量（長さ）や立体規則性（側鎖の向き）の制御された高分子、末端官能性高分子、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーの合成が可能になり、これらの特性が明らかにされてきた。一方、モノマー単位の並び方、つまり配列（シーケンス）の制御に関しては、この数年間国内外で活発に研究され、いくつかの制御手法が報告されつつあるが、配列特異的な物性や機能を明らかにしている研究は少ない。本研究課題で我々は、側鎖変換が可能なるモノマーを用いて、様々な側鎖を有する汎用モノマー単位の交互配列が制御された共重合体のライブラリー合成を行い、配列の制御されていない共重合体との比較を通じて交互配列の特徴を反映した物性の学理を構築し、制御された配列が根幹となる革新材料開発につなげる。

●研究の目的

様々な側鎖置換基を有する（メタ）アクリレート、スチレン、アクリルアミドなどの汎用モノマー単位の配列が周期的に制御された共重合体（配列制御共重合体）を精密に合成する（図1）。配列の制御されていない共重合体（統計的共重合体）と比較することで「組成分布がない」「周期的に側鎖が並ぶ」「隣接基効果」などの特徴が物性や機能に及ぼす影響を明らかにする。特にガラス転移温度、結晶性、自己組織化特性、刺激応答性、力学特性、界面特性などについて、これまでの高分子物性の学理を超えた配列物性の学理を構築する。また、配列物性を引き出すために、配列制御共重合体を含むブロック共重合体やグラフト共重合体も合成する。さらに制御された配列が根幹となる「特殊な官能基を使わない自己修復性材料」「構造欠陥のない先端半導体用レジスト材料」などの革新材料を開発する。

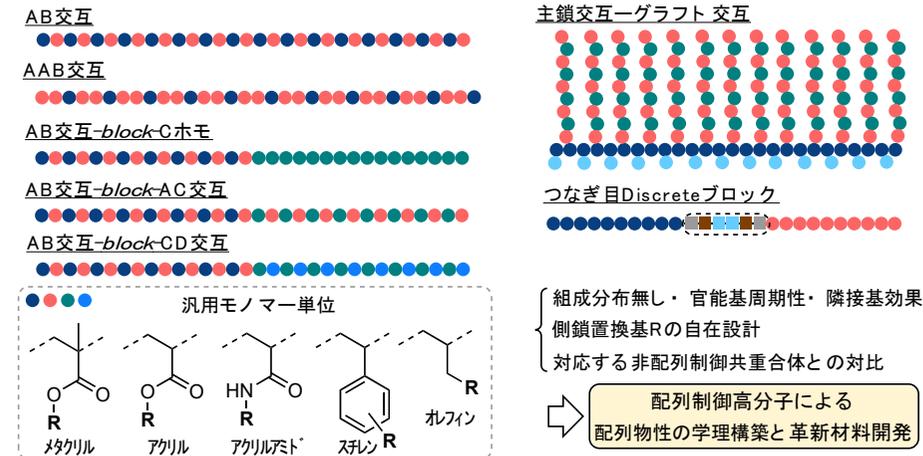


図1 研究の目的：汎用モノマー単位の配列が制御された共重合体による配列物性の学理構築と革新材料開発

●側鎖変換性モノマーを用いた側鎖の異なる交互配列制御共重合体のライブラリー合成

電子密度、かさかさなどの因子を考慮した側鎖変換性モノマーを設計・合成し、その環化重合、あるいは交互共重合を制御し、側鎖を変換することで汎用モノマー単位からなる交互共重合体を合成する（図2）。側鎖変換に用いる化合物によって側鎖構造を変えることができるため、様々な側鎖構造の交互共重合体のライブラリー合成が可能であり、これにより幅広い配列物性の探索が可能となる。変換後の繰り返し単位が汎用モノマーとなるように分子を設計し、対応する配列の制御されていない共重合体も合成し、比較することで配列に基づく物性を明らかにする。

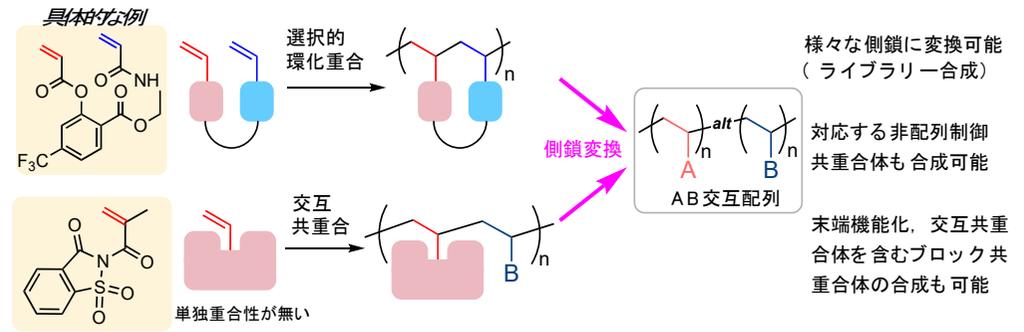


図2 側鎖変換性モノマーの重合と側鎖変換による交互共重合体の合成

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●配列がガラス転移挙動、自己修復特性、界面特性、自己組織化挙動に与える影響

高分子材料の物性や機能を設計・制御するためには、分子鎖の階層的熱運動を理解する必要がある。なかでも、主鎖セグメントの解放に基づくガラス転移はマクロな物性値である弾性率や粘性係数を数倍も変化させるほど重要な熱運動である。本課題では、得られる交互共重合体のセグメントダイナミクスを評価することで、配列がガラス転移挙動に及ぼす影響を明らかにする。特にホモポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）と平均組成比で予想されてきた共重合体の $T_g$ の理論（Foxの式）を超えた現象を見出す。また、 $T_g$ に関連する自己修復特性、基盤表面特性についても配列の影響、さらには交互共重合体をブロック共重合体やグラフト共重合体に組み込んだ時の配列特異的な自己組織化挙動を調べる。

●配列が根幹となる構造欠陥のない革新的な先端半導体用レジスト材料の開発

ブロック共重合体薄膜におけるマイクロ相分離ドメインの垂直配向ならびに長距離配列の制御は次世代の先端半導体レジスト開発における超精密回路パターン製造の根幹を担っている。既存技術として、基板と相互作用が可能であり、ブロック共重合体と同程度の平均組成を有するランダム共重合体を用い、基板界面エネルギーを中性化することで、このマイクロ相分離ドメインの配向と配列の制御が試みられてきた（図3）。しかし基板とBCPの界面層におけるランダム共重合体の不均一な濃縮が熱力学的に避けられず、ドメインの非周期的な構造形成、ドメインの構造欠陥をもたらす問題があった。本研究では交互共重合体や交互グラフト共重合体を用いた基板の中性化、つなぎ目を配列制御オリゴマーで修飾したブロック共重合体を用いることで構造欠陥のない、微細ドメイン構造形成を達成する。

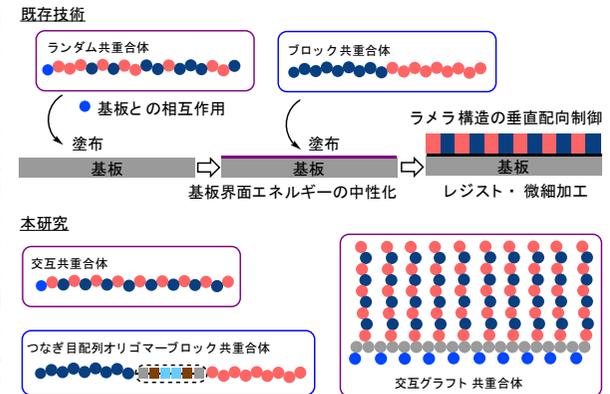


図3 配列制御共重合体を用いた革新的な半導体用レジスト材料の開発