

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:石曾根 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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	後関 頼太	
	氏 名	職 名	氏 名	職 名
論文審査員	主査 石曾根 隆	准教授	早川 晃鏡	准教授
	高田 十志和	教授		
	柿本 雅明	教授		
	戸木田 雅利	准教授		

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、六章から構成されている。

第一章「序論」では、ブロック共重合体薄膜を応用した材料開発の動向を概観している。特に、ブロック共重合体薄膜材料に求められる構造安定性、微細なマイクロ相分離構造の発現、高いエッチング耐性といった条件を満たす、かご型シルセスキオキサン (POSS) を含有する高分子に関する利点と現状の課題を指摘している。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述べている。

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」では、ブロック共重合体薄膜におけるマイ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ている。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) とのブロック共重合体 (PEO-*b*-PMAPOSS) を合成し、薄膜内部に形成されるマイクロ相分離構造を解析している。得られた PEO-*b*-PMAPOSS 薄膜に 90 °C で 1 分間熱処理 (熱アニーリング) を行うと点状 (ドット) 構造が得られ、クロロホルム蒸気に曝す処理 (溶媒アニーリング) を 2 分間行うと線状 (ライン) 構造が形成されることを見出している。また、これらの構造が熱または溶媒アニーリングにより、可逆的かつ迅速に変換可能であることを示している。さらに、クロロホルム蒸気で満たしたスピコート器内で薄膜を作製すると、明確なドット構造が 90 秒で迅速かつ簡便に形成されることも明らかにしている。以上の結果から、高分子成分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、迅速なマイクロ相分離構造の形成が可能であることを述べている。

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」では、PMAPOSS と側鎖にフェロセンを有する高分子 (PMAHFC) とのジブロック共重合体 (PMAHFC-*b*-PMAPOSS) をアニオン重合法により合成し、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ている。ジブロック共重合体中の PMAHFC の含有率が 33wt% 以下の場合、バルク状態でラメラや PMAHFC 成分からなるシリンダー構造が形成され、薄膜においても二硫化炭素 (CS<sub>2</sub>) による溶媒アニーリングを 10 分間行うと明確なライン構造が得られることを確認している。さらに、薄膜に酸素プラズマ照射を行うと、安定にマイ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が得られ、これを鉄触媒ナノテンプレートとして用いると、直径 4 nm 程度の CNT が得られることを見出している。

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」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、ポリスチレン (PS) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) と PMAPOSS の組み合わせからなる三元トリブロック共重合体 (PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA) をアニオン重合法により合成している。組成比を制御した PS-*b*-PMAPOSS-*b*-PMMA のバルク状態では、PMAPOSS 層が 5 nm 程度の微細線幅からなる三相ラメラ構造が形成できることを見出している。さらに、薄膜を調製した場合も、バルク状態で観測されたものと同様に 5 nm 幅の PMAPOSS ライン構造をアセトン/CS<sub>2</sub> 溶媒アニーリングにより作製している。以上のように、高偏析かつ高い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わせることで、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ている。

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」では、特殊構造高分子の機能材料への展開を視野に入れ、PMAPOSS 含有星型高分子の新規合成法を開発している。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、以下の 4 段階、i) ホルミル基と 1,3-ジオキソラン環 (DOL) を有する DPE アニオンとの反応による水酸基 (OH) の創出と DOL 基の再導入、ii) OH 基から  $\alpha$ -フェニルアクリレート基への変換、iii) 腕セグメントの導入、iv) DOL 基からホルミル基への変換、から構成されている。これら一連の反応を繰り返すことで PMAPOSS 含有 3 本鎖非対称星型高分子の精密合成に成功している。また、この方法により、POSS、炭素-炭素二重結合や液晶性成分など、様々な官能基を側鎖に有するポリメタクリレート類セグメントを星型高分子中に導入できることを見出している。一方、ベンジルプロミド基を用いた星型高分子の合成法により A<sub>2</sub>B および A<sub>3</sub>B 星型高分子 (A:PS, B:PMAPOSS) を合成し、マイクロ相分離構造を解析している。PS の体積分率を変化させることで、合成した星型高分子のマイクロ相分離構造の形態が、PS 成分からなるシリンダー、ラメラ、PMAPOSS 成分からなるシリンダーと連続的に変化することを見出している。特に、剛直な PMAPOSS 成分からなるシリンダー構造は、従来のジブロック共重合体からは得られておらず、分岐構造の導入により初めて形成できたものであり、星型ブロック共重合体の自己組織化構造において、分子設計が非常に重要であることを見出している。

第六章「総括」では、各章で得られた成果をまとめ、総括している。

これを要するに本論文では、高分子の組成や一次構造に着眼することで、迅速なマイクロ相分離薄膜の形成が可能な分子設計指針や、自己組織化構造に与える影響を明らかにしており、工学上並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。