

# 博士學位論文要旨等の公表

学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条に基づき、当該博士の学位の授与に係る論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

氏名 清野 裕司

学位の種類 博士（理工学）

報告番号 甲第17号

学位授与の要件 学位規程第4条第2項該当

学位授与年月日 平成25年3月16日

学位論文題目 「高分子の自己組織化現象によるメゾスコピック構造の形成方法研究」

論文審査委員 主査 教授 Olaf Karthaus

委員 教授 川辺 豊

委員 教授 角田 敦

委員 教授 福田 誠

# 学 位 論 文 要 旨

光科学研究科 光科学専攻

学籍番号：D2100020

氏 名： 清野 裕司

## 高分子の自己組織化現象によるメソスコピック構造の形成方法研究

自己組織化現象は無機化合物から生物界まで幅広く存在する現象で、100 から数十億の原子や分子が自動的に組み合わせたり数ナノメートルからミリ単位までの構造体を作る現象である。また相分離は均一な混合物がエネルギー的に安定な複数の相へ分離する現象である。ポリスチレン相が安定化する過程の自己組織化現象を用いてフォトリソグラフィやインクジェット等トップダウン方式とは異なるメソスコピック構造の形成方法を複数開発した。

### 1. サブミクロンサイズにおけるポリスチレンの定位置球状形成方法

本方法はポリスチレンをフォトリソグラフィやインクジェット等を用い任意の位置に配置しアセトン、テトラヒドロフラン等、ポリスチレンをゲル化させることのできる溶媒を添加することにより、高分子が軟化、高分子自身の表面張力により位置を保持したまま球状に形成する方法である。金をスパッターにてコーティングし熱酸化により高分子球を分解除去することにより任意の位置に中空の金粒子を設置することが可能である(図1)。

### 2. ヤヌス粒子の作製

本方法は混合しない二種類の高分子(PS, PMMA)を溶解させた酢酸エチル溶液を水溶性高分子等の水溶液と混ぜることにより O/W 乳化のマクロエマルジョンを作成、油相の沸点と水溶液の沸点の差によってヤヌス粒子構造を形成するものである(図2)。

共焦点ラマン顕微鏡による計測の結果、水溶性高分子にポリビニルアルコールを用いた場合二極に分かれている粒子全体を PMMA がカバーしていることが確認された(図3)。

### 3. マイクロスポンジ構造の形成

PEDOT:PSS 溶液に混合しない二種類の高分子(PS, PMMA)を溶解させたギ酸ゲラニル溶液を超音波によって混ぜることにより W/O 乳化のマクロエマルジョンを作成、ギ酸ゲラニル溶液相を型とした PEDOT:PSS のマイクロスポンジ構造を形成するものである

(図4)。PS, PMMA を単独で使用した場合にはクリーニング速度が上がりマイクロスポンジ構造を作成することができない。また、 $\text{TiO}_2$  に代表されるナノ粒子を混入することが可能であり、作成したスポンジ構造を熱酸化分解によって有機物を分解することにより、無機化合物 ( $\text{TiO}_2$ ) で構成されたマイクロスポンジ構造を形成する事が可能である(図5)。

#### 4. ポリスチレン相の選択的析出

ポリスチレンに添加物を添加することにより特定湿度領域内でポリスチレン相を発生させることで構造を形成する事が出来るものであり、PS, PMMA 混合溶液を用いた場合、乾燥時の湿度により PS, PMMA パターンが変化することが確認された (図6)。また、この形成方法は通常のスピンコート分解現象とは異なり、ポリマーがポリスチレン単体であっても形成が可能である。さらに、ポリスチレン相の選択的析出では生体模倣構造が形成可能であるのでそれについても検討を行った。

最後に、本研究において、開発した形成方法の実用性もあわせて検討を行った。これは、研究内容が形成技術であり、かつ自己組織化現象という形状の標準偏差が広い為、特定の利用者を対象とした「摺り合せ技術や Usability」を目指すのではなく、幅広い利用者を対象とした「モジュール技術や Accessibility」を重要視するものである。

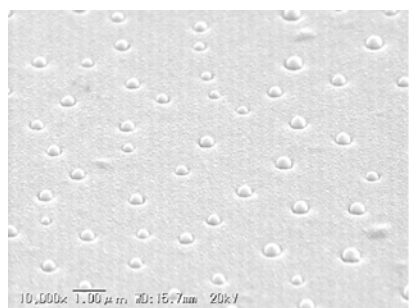


図1 雲母上に形成した金の中空粒子

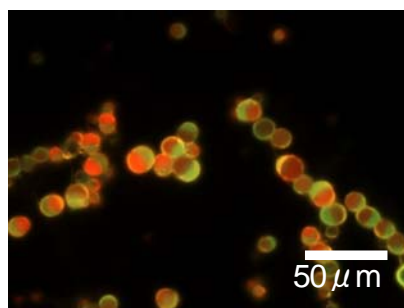


図2 PS, PMMA のヤヌス粒子  
(オレンジ: ポリスチレン, 緑: PMMA)

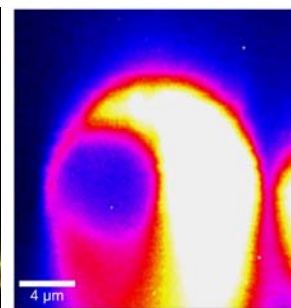


図3 ヤヌス粒子の PS ラマンスペクトル強度分布

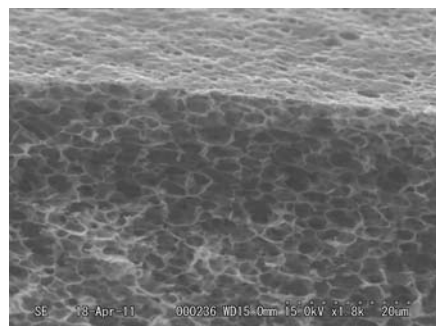


図4 PEDOT:PSS のマイクロスポンジ構造

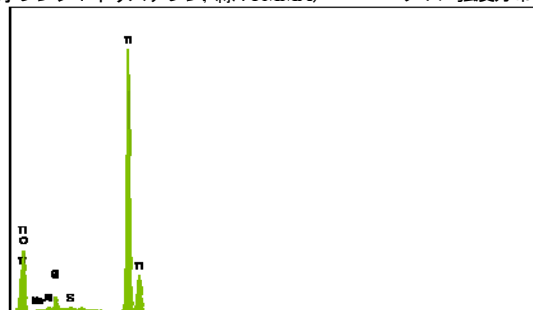


図5 熱酸化により作成した TiO<sub>2</sub> マイクロスポンジ構造の EDX スペクトル

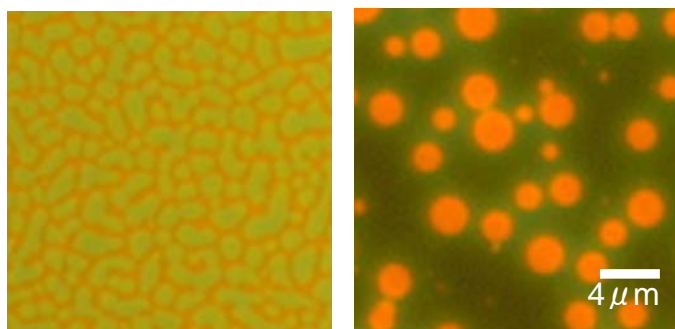


図6 湿度による相分離構造の変化 (左: 乾燥空気, 右: 湿度40% オレンジ: ポリスチレン)

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、現象は無機化合物から生物界まで幅広く存在する自己組織化現象と、均一な混合物がエネルギー的に安定な複数の相へ分離する相分離現象とを用いて、メゾスコピック構造の形成方法を複数開発し、その研究成果をまとめたものである。開発内容としては、(1)サブミクロンサイズにおけるポリスチレンの定位置球状形成方法、(2)ヤヌス粒子の作製、(3)マイクロスポンジ構造の形成、(4)ポリスチレン相の選択的析出、の4点であり、公聴会ではこれらの順に内容について発表した。

(1)の方法は、ポリスチレンを任意の位置に配置し、ゲル化させることのできる溶媒を添加することにより高分子が軟化し、高分子自身の表面張力により位置を保持したまま球状に形成する方法である。金をスパッターにてコーティングし熱酸化により高分子球を分解除去することにより任意の位置に中空の金粒子を設置することが可能である。

(2)の方法は、混合しない二種類の高分子(PS, PMMA)を溶解させた酢酸エチル溶液を水溶性高分子等の水溶液と混ぜることにより O/W 乳化のマクロエマルジョンを作製し、油相の沸点と水溶液の沸点の差を利用することによってヤヌス粒子構造を形成するものである。

共焦点ラマン顕微鏡による計測の結果、水溶性高分子にポリビニルアルコールを用いた場合二極に分かれている粒子全体を PMMA がカバーしていることが確認された。

(3)の方法は、PEDOT:PSS溶液に混合しない二種類の高分子(PS, PMMA)を溶解させたギ酸ゲラニル溶液を超音波によって混ぜることにより O/W 乳化のマクロエマルジョンを生成し、ギ酸ゲラニル溶液相を型とした PEDOT:PSS のマイクロスポンジ構造を形成するものである。PS, PMMA を単独で使用した場合にはクリーニング速度が上がりマイクロスポンジ構造を作製することができない。また、 $\text{TiO}_2$  に代表されるナノ粒子を混入することが可能であり、作製したスポンジ構造を熱酸化分解によって有機物を分解することにより、無機化合物 ( $\text{TiO}_2$ ) で構成されたマイクロスポンジ構造を形成する事が可能である。

(4)の方法は、ポリスチレンに添加物を添加することにより特定湿度領域内でポリスチレン相を発生させることで構造を形成する事が出来るものであり、PS, PMMA 混合溶液を用いた場合、乾燥時の湿度により PS, PMMA パターンが変化することが確認された。また、この形成方法は通常のスピノーダル分解現象とは異なり、ポリマーがポリスチレン単体であっても形成が可能である。さらに、ポリスチレン相の選択的析出では生体模倣構造が形成可能であるのでそれについても検討を行った。

最後に、本研究において開発した形成方法の実用性もあわせて検討を行った。これは、研究内容が形成技術であり、かつ自己組織化現象という形状分布の収束が悪い方法であるため、特定の利用者を対象とした「すり合せ技術や Usability」を目指すのではなく、幅広い開発者を対象とした「モジュール技術や Accessibility」を重要視するものである。

発表後の質疑応答では、(1)について赤色になる理由、また金粒子が中空である理由について、(2) (4)について、ポリスチレン以外のポリマーの使用可能性についての質

疑があったが、いずれにも明快な説明がなされた。

以上の結果から、本論文は千歳科学技術大学大学院学則第 25 条および千歳科学技術大学学位規定の定めるところにより、博士（理工学）の学位を授与するのに十分との結論に達した。