

# 博士学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 田中 汰久治

学位の種類 博士（理工学）

報告番号 甲第22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30年3月17日

## 学位論文題目

「剛直高分子の形成するスメクチック相をテンプレートに用いた  
金属ナノパターンニングに関する研究」

論文審査委員 主査 教授 大越 研人

委員 教授 下村 政嗣

委員 教授 川辺 豊

# 学 位 論 文 要 旨

光科学研究科 光科学専攻

学籍番号：D2150020

氏 名： 田中 汰久治

## 剛直高分子の形成するスメクチック相をテンプレートに用いた金属ナノパターンニングに関する研究

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状粒子がその濃厚相において、体積密度を上げていくとネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー相といった高次液晶相に、段階的な相転移を示す事が古くから計算モデルを用いた理論的研究により予測されている。これらの理論的予測の多くは、剛体斥力(エントロピー)のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、その実験的検証はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究室では、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子であるポリシラン(**Figure 1**)を合成し、その分子量分布を非常に狭く調製する事によって理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し報告してきた。私は、発見した数十~百 nm 程度の棒状高分子のスメクチック相の層構造をテンプレートに用いたナノパターンニングの作製を目的に、以下のアプローチで検討を行っている。

1) 棒状粒子系に球状粒子を混合すると、枯渇作用によって球状粒子が層間に分離してスメクチック相を安定化することが理論的に予測されている。**Figure 2** はポリシラン/球状化合物の二成分混合試料の、放射光を用いた小角/広角 X 線 (SR-SAXS/WAXD) 散乱プロファイル、および原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (位相像) である。球状分子を混合することによりレイヤーフレクシオンの面間隔から見積もられるスメクチック相の層間隔は増大しており、これは対応する AFM 像でも観察することができる。同時に広角 X 線回折で観察される横方向の分子間距離には全く変化が見られないことから、球状分子の定量的

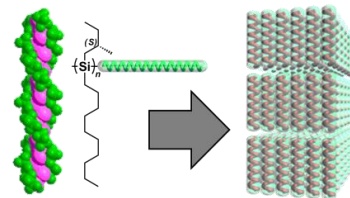


Figure 1. Chemical structures of Polysilane.

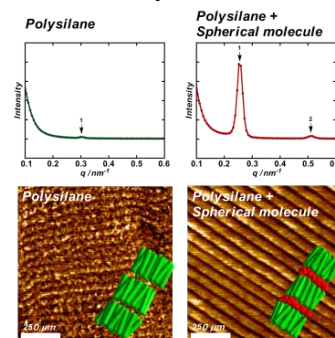


Figure 2. X-ray scattering profiles and AFM images of mixture.

なスメクチック相の層間への分離が起こっていることが分かる。さらに、混合する球状粒子の直径を系統的に変化させ同様の実験をした結果、球状分子の直径がポリシラン太さと同程度の場合に選択的にスメクチック相の層間にほぼ定量的に收容されることを明らかにした。この発見を応用して、金属皮膜基板上にポリイミド液晶配向膜を形成させ、その上に相分離構造を展開、球状分子のみ溶解洗浄させることによってストライプ状のポリシランを残し、このポリシランをマスクとしてポリイミドおよび金属皮膜をエッチングすることによりナノパターニングの作製を試みた(Figure 3)。

2) 棒状の粒子(ロッド)の末端に柔軟な鎖(コイル)を付けた粒子が、固体状態で様々な相構造を発現することが理論的に予測されている。ポリシランの両末端は Si-H 構造になっていることが報告されており、ヒドロシリル化反応によりポリシランの末端を柔軟鎖で修飾することができる。スメクチック相を形成すると柔軟鎖は層間に濃縮されるため、これを液晶配向膜で配向制御することにより柔軟鎖の配列が可能になる。そこで私は、白金触媒を用いたヒドロシリル化反応を用いた重合開始剤によるポリシラン末端の化学修飾を行い、反応がほぼ定量的に進行することを赤外分光スペクトル(FT-IR)における Si-H 結合の特性吸収帯の消失によって確認した。得られた Macroinitiator を開始剤として用いて、原子移動ラジカル重合(ATRP)法によりポリシランの両末端からポリスチレン鎖を伸長させ、ロッド-コイル-ブロック共重合体を合成し(Figure 4)、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルおよびゲル浸透クロマトグラム(GPC)によって構造を確認した。Figure 5 は得られたブロック共重合体および原料ポリシランの SR-SAXS 散乱プロファイル、および AFM 像(位相像)である。ポリスチレン鎖を伸長させることにより、スメクチック相の層間隔の増大が確認でき、ポリシランの末端のポリスチレンが相溶したラメラ相を形成していることを明らかにした。この発見を応用して、無電解めっきの触媒成分であるパラジウムイオンが選択的に配置することが報告されているポリ-4-ビニルピリジン鎖を両末端から伸長させ、可視光ワイヤーグリッド偏光子に応用可能な金属ナノパターニングの作製を試みた。

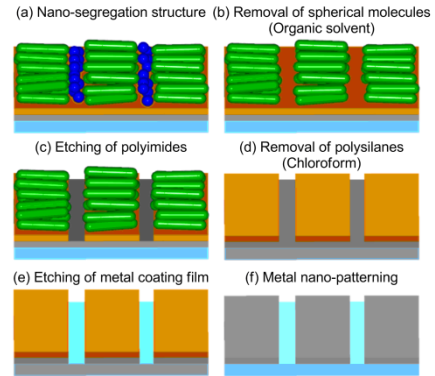


Figure 3. Nano-patterning process.

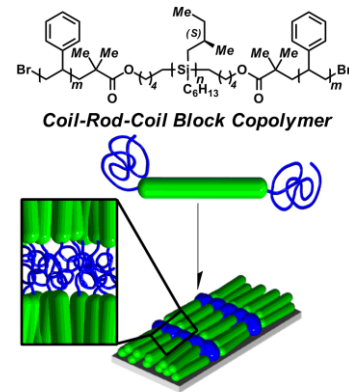


Figure 4. Illustration of target molecule and prospective structure.

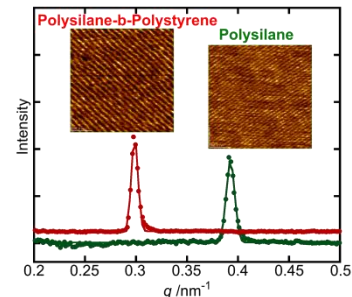


Figure 5. X-ray scattering profiles and AFM images of rod-coil block copolymer.

## 論文審査の結果の要旨

申請者 田中汰久治の博士学位論文に対して、審査員 大越研人（主査）、下村政嗣（副査）、川辺豊（副査）の行った審査結果についてその要旨を記す。

論文審査は、2017年11月24日13時15分より研究棟E216号室にて行った博士学位論文予備審査から開始した。予備審査では、申請者より博士学位論文の概要に関する発表が約20分、審査員らとの質疑応答が約20分、それぞれ行われた後、審査員3名により学位論文審査出願の可否を検討した。その結果、本論文が博士（理工学）の学位を出願するに十分な内容を含むものと認められた。これを以て、2018年1月9日に学位論文ならびに学位論文出願書が提出され、2018年1月17日18時15分より大会議室にて開催した光科学研究科委員会にて出願書受理が承認された。

本論文は6章より構成されている。第1章では、本研究の目的である、棒状分子（ポリシラン）のスメクチック相構造をテンプレートに用いて金属ナノ細線を作製するアイデアの背景と、その工業的価値について説明されている。第2章では、棒状分子と球状分子の二成分混合系において、物理モデルを用いたシミュレーションにより理論的に予測されているスメクチック相の層間への球状分子の選択的偏析について、これを初めて実験的に実証し、さらに球状分子の偏析の程度が棒状分子の直径の変化によって大きく影響を受けることが述べられている。第3章では、大きさの異なる14種類の球状分子を合成し棒状高分子と混合すると、棒状分子の形成するスメクチック相の層間への偏析の程度が球状分子の大きさに対して極大値を示し、その極大値を示す大きさが棒状分子の直径とほぼ等しいことが述べられている。第4章では、棒状分子であるポリシランの両末端のSi-H結合を足場に、ヒドロシリル化反応を用いて開始剤構造を導入し、ATRP法を用いてビニルポリマーを伸長、生成したコイルーロッドーコイルブロック共重合体が、柔軟鎖（ビニルポリマー）を層間に偏析させたスメクチック（ラメラ）構造を形成することが述べられている。第5章では、得られたスメクチック相の層間への偏析構造をテンプレートとして利用した、「無電解めっき」と「下地金属のエッチング」の二つのアプローチによる金属ナノパターンニングの検討について述べられている。第6章では、得られた研究結果の総括が記述されている。

論文審査過程において、広角X線回折プロファイルの散乱ベクトル表示範囲に関する不備、層間／層内／層外への球状分子の分配率を表す式の不備、棒状分子の形成する六方晶の格子面積の計算方法に関する不備、2-ビニルピリジンモノマーを用いたATRP法による重合実験の追記、および用いる用語、単位の不統一、英文の不備を修正するよう指示し、適切な修正がなされた最終稿が2018年3月5日に申請者から提出された。

本論文の研究業績は、発表済のものが査読付き原著論文（英語）2報、総説（日本語）1報、国際学会プロシーディング1報、発表予定のものが査読付き原著論文（英語）1報であった。

博士学位論文発表会は、2018年3月5日13時15分より大学院棟F203号室開催され、申請者による博士学位論文の発表が約40分、質疑応答が約20分行われた。学術的成果を以下に総括する。本論文において、これまで理論的に予測されながら実験的証明がな

されてこなかった、棒状分子の形成するスメクチック相の層間への球状分子の偏析を、初めて実験的に実証し、それが構成分子の相対的な大きさに大きな影響を受けていることを示した。また、棒状分子の両末端から柔軟なビニルポリマーを伸長させる方法を開発し、生成する共重合体が柔軟鎖を層間に偏析させたスメクチック相を形成することを示した。さらに、これらの構造をテンプレートに用いた金属ナノ細線の作製方法について検討し、完成には至らなかったが大きな工業的価値を創出できる可能性を示した。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条及び千歳科学技術大学学位規定の定めるところより、博士（理工学）の学位を授与するに値すると結論した。