

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 加藤 樹

学位の種類 博士（理工学）

報告番号 甲第24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 令和2年3月20日

学位論文題目

「棒状らせん高分子混合系におけるエントロピーを駆動力とした
液晶構造形成に関する研究」

論文審査委員 主査 教授 大越 研人

委員 教授 川辺 豊

委員 教授 下村 政嗣

学 位 論 文 要 旨

光科学研究科 光科学専攻

学籍番号 : D 2 1 6 0 0 2 0

氏 名 : _____ 加藤 樹 _____

棒状らせん高分子混合系における エントロピーを駆動力とした液晶構造形成に関する研究

棒状の剛体粒子の濃厚相における振る舞いについては、3次元の計算機シミュレーションを用いた理論的研究が古くから行われており、ネマチック相—スメクチック相—コラムナー相の段階的な相転移が再現されることが報告されている。これらの理論的予測はほとんどの場合、エントロピー（剛体斥力）のみを考慮に入れた無熱系で行われており、分子間ポテンシャルの存在する現実の系では適当な実験系が存在しなかったために、このような理論的予測を実証する研究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(Fig 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ている。私は、同様な棒状粒子の力学モデルを用いたさらなる理論的予測の実験的検証をテーマに研究を行い、これまでに以下の内容について取り組んできた。

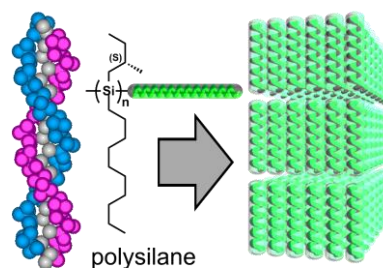


Fig 1. Smectic phase of poly[n-decyl-(S)-2-methylbutylsilane].

1) 太さの異なる棒状粒子の混合系において、混合した二成分の相分離が起こることが理論的に予測されている。アルキル側鎖炭素数が異なるために長軸まわりの平均回転半径が異なるポリシランの二成分混合系において、予測されたスメクチック—スメクチック相分離が起こることを明らかにした(Fig 2)。

2) 5倍以上長さの異なる棒状粒子の混合系においてもスメクチック相の相分離が起こることが予測されている。分子量が5倍以上異なるポリシラン

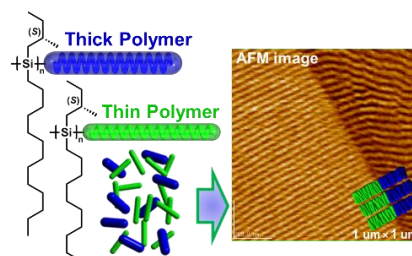


Fig 2. Segregation of polysilanes with different diameters.

の二成分混合系において、予測されたスメクチック相分離が起こることを明らかにした (Fig 3)。

3) S 体の光学活性側鎖を持つ左巻きらせんポリシラン (Fig 1) をポリイミド配向膜上に展開すると、層法線がラビング軸に対して時計回りに 33 度傾いたスメクチック相を形成し、右巻/左巻きらせんの等量混合物である側鎖に光学活性側鎖をもたないアキラル体のポリシランを配向膜上に展開すると、時計方向に 33 度傾いたドメインと反時計方向に 33 度傾いたドメインが相分離することをこれまでに見出している。そこで R 体の光学活性側鎖を持つ右巻きらせんポリシランを合成し、S 体ポリシランとの混合系においてこれら 2 種類の光学異性体の自然分掌が起こるのかを検証した (Fig 4)。

4) スメクチック相を形成する棒状ポリシランに球状粒子である Tetraalkylsilane を混合すると、枯渇作用によるエントロピー的な効果により、球状粒子がスメクチック相の層間に選択的に収納されることを実験的検証から明らかにしており、特に、この系が示す間隔が 10–100 nm 程度のストライプ状の大面积に方向を制御して作製することは今のところどのような方法でも報告例が無く、この構造をテンプレートとして利用したパターンニング技術へ応用展開することにより、電子材料や光学フィルム等の新しいナノ加工技術へ展開できる可能性がある。そこで、金属薄膜付き基板上にポリイミド液晶配向膜または高磁場によって本系を配向展開し、球状粒子の除去後、ポリシランをマスクとして金属薄膜をエッチングすることにより、金属ナノ細線をパターンニングすることを目的に検討を行った (Fig 5)。

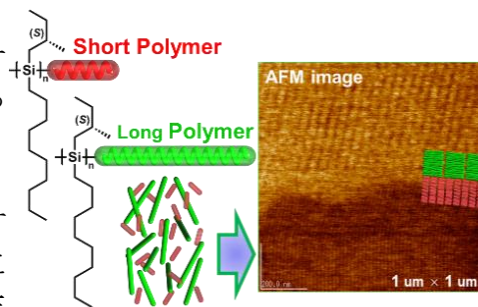


Fig 3. Segregation of polysilanes with different molecular lengths.

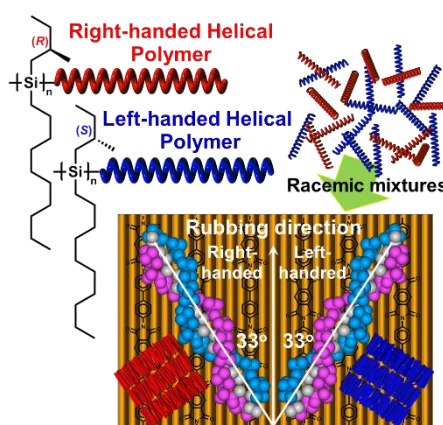


Fig 4. Segregation of (S)- and (R)-form polysilanes in their racemic mixtures.

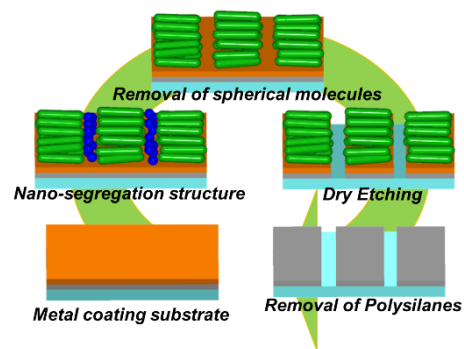


Fig 5. Nano-patterning process.

論文審査の結果の要旨

申請者 加藤樹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、2018年12月17日15時00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、2019年1月9日に学位論文出願書が提出され、2019年1月16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8章より構成されている。第1章では、本研究の対象である、棒状分子(ポリシラン)のエントロピーを駆動力とした液晶構造形成について、理論的背景と実験的実証例、およびその工業的価値について説明されている。第2章では、研究に用いた化合物の合成方法、および各種測定方法の詳細が述べられている。第3章では、スメクチック相を形成する太さの異なる(側鎖アルキル鎖長の異なる)二種類の棒状高分子を混合すると、分子動力学計算により見積もられる分子直径比が1.23倍以下では二成分は混合し、平均的な層間隔のスメクチック相を形成するが、1.23倍以上ではスメクチック-スメクチック相分離が発現することが述べられている。第4章では、スメクチック相を形成する長さの異なる(分子量の異なる)二種類の棒状高分子を混合すると、分子量比が4.82倍以上ではスメクチック-スメクチック相分離が発現し、長い方の分子がスメクチック相を形成しない場合でも、相分離が発現することが述べられている。第5章では、スメクチック相を形成する巻き性の異なる(右巻きと左巻き)二種類の棒状高分子を混合すると、光学分割は起こらず二成分が混合した平均的な層間隔のスメクチック相を形成することが述べられている。第6章では、スメクチック相の層間へ偏析した球状分子を良溶媒で選択除去し、この構造をテンプレートとして利用した下地基板のドライエッチングによるナノパターンニングの検討について述べられている。第7章では、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法を用いて各種ビニルポリマーを伸長、生成したコイル-ロッド-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8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、章番号、図表番号の誤記、参考文献の不備、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2019年3月5日に申請者から提出された。

この時点での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)1報、国際学会プロシーディング1報、投稿中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、2019年3月4日13時15分より大学院棟F204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30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、太さ／長さの異なる棒状粒子の二成分混合系が形成するスメクチック-スメクチック相分離を初めて実験的に実証し、その形成が理論的予測の通り構成分子の太さ／長さ比に支配されていることを示した。また、スメクチック相をテンプレートとして利用した下地基板のドライエッチングによるナノパターンニングについて検討し、実際にパターンをSi基板上に転写できることを実証した。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。

最終試験（口頭試問）は2019年3月4日14時30分より大学院棟F204号室にて行い、学位論文に関する学術的議論を通して申請者の学識を確認した。

申請者は、博士後期課程における研究の過程で、学位論文に記載されるほかにも膨大な合成および物性実験を経験しており、物質科学者として十分なトレーニングを積んでいる。自ら合成した化合物のキャラクタリゼーションを通して、核磁気共鳴（NMR）、各種クロマトグラフィー（SEC/GC）、質量分析（MS）、各種分光分析、原子間力顕微鏡（AFM）、電子顕微鏡（SEM/TEM/STEM）、近接場光学顕微鏡（SNOM）、分子力場計算（MM）/分子動力学計算（MD）等、物質科学者として必要な分析技術を身に付けている。とりわけSpring-8およびPhoton Factoryなどの学外の放射光共同利用実験施設で5年間に渡り行ったX線回折実験を通して、大規模実験施設のオペレーションに習熟し、なにより複雑なデータ解析に取り組んだことでX線構造解析について深い理解を得ている。これらの経験は、科学者として今後活躍していくための背骨となるはずである。

今後は、提示された課題ではなく、自ら課題を設定し解決法を探索していかねばならないが、学位論文後半のスメクチック相をテンプレートとして利用したドライエッチングによるナノパターンニングの検討のような前例となる論文のない問題解決においても、独自のアイデアで局面を打開しており、独力で研究を展開できる能力を有していると考えられる。

これらの事から判断し、最終試験は合格と結論した。

2019年3月6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おいて、申請者は必要な研究指導を受け、教育課程を終えたことを認められた。

2020年2月10日、審査制度のある学術誌に論文が受理されたことから、公立千歳科学技術大学大学院学則28条及び公立千歳科学技術大学学位規定の定めるところにより、退学後1年以内に学位が申請された。