

氏 名	おう ししょう 王 芝 祥
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 4 8 6 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Novel Nanostructures Fabrication in Ultrathin Diblock Copolymer Films Using Dopant-Induced Site-Selective Laser Ablation Technique and Spin-Coating Method</b> (色素増感レーザーアブレーション法及びスピncコート法によるジブロック共重合体フィルムの新規ナノ構造の創製) (主査)
審 査 委 員	教授 板谷 明 教授 堤 直人 教授 宮田貴章 准教授 町田真二郎

## 論文内容の要旨

色素増感レーザーアブレーションは、増感剤の添加によりターゲット物質のアブレーション閾値を下げると同時に長波長のレーザー光の利用が可能となるレーザーアブレーション手法である。この手法を、色素を選択的にドーブしたナノサイズの相分離構造を有するジブロック共重合体フィルムに適用すれば、共重合体中の片方成分のみの選択的なレーザーアブレーションを誘起することができると考えられる。この様な色素増感レーザーアブレーション法を多種のナノ構造を有するブロック共重合体系に適用し、この手法を高分子フィルム表面のナノ構造を制御する新しい手法として確立することを目的とした。その過程で、色素のジブロック共重合体フィルムへの選択的ドーブ自身が、そのフィルム表面のナノサイズの形態変化を誘起すること、更にジブロック共重合体フィルム薄膜の作成条件が、基板の位置に依存したナノサイズの形態変化を誘起することを見出し、それらの機構についても検討を加えている。

本論文は、第 6 章の総括を除き次の 5 章より構成されている。

第 1 章では、上記のような研究の背景と本研究の目的について述べている。

第 2 章では、色素増感レーザーアブレーション法をナノサイズの海島構造を有する薄膜に適用している。ポリスチレン (PS) とポリ (4-ビニルピリジン) (P4VP) のジブロック共重合体 (PS-*b*-P4VP) のナノサイズ相分離海島構造を有する薄膜とカルボキシル基を 4 個有するポルフィリン系誘導体を色素として用いている。色素のカルボキシル基と高分子側鎖のピリジル基の窒素原子との間での多点の水素結合を利用し、その色素溶液に高分子薄膜を浸漬することにより、色素を島部位の P4VP 成分のみに選択的にドーブすることを試み、吸収スペクトル及び原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により P4VP 成分への選択的にドーブできたことを確認している。ナノ秒 Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーを用い、空气中及び P4VP の良溶媒であるメタノール液中とその蒸気雰囲気下でアブレーションを行い、メタノール液中では共重合体フィルムの島部位の PS 成分をアブレーションすることなく、色素が選択的にドーブされた島部位の P4VP 成分のみをアブレーションできることを示している。このようにブロック共重合体フィルムのナノ構造の中に、更に細かいナノサイズの構

造を色素増感レーザーアブレーション法により生成することができることについて述べている。なお、これはジブロック共重合体系の選択的な色素増感レーザーアブレーションに関する最初の報告である。

第3章では、この手法の一般性の確認を行っている。上記と異なる表面ナノ構造を有するPSとP4VPの分子量比の異なるジブロック共重合体のフィルムと上記の色素およびそれと異なる化学構造の色素を用いて、上記と同様な実験を種々の条件下で行っている。その結果、種々の表面ナノ構造を有する共重合体フィルムでも、多点の水素結合を用いることにより選択的に増感色素をドーピングできることが分かり、また選択的に色素増感レーザーアブレーションを誘起でき、新規な表面ナノ構造を創製できることを示している。このようにして、この手法がある程度一般的に適用可能であることを明らかにしている。

第4章では、スピncコート法を対称ジブロック共重合体の超薄膜作成に適用すると、ナノサイズの表面形態が基板の位置に依存することを見出し、その現象の出現機構について考察している。異なる分子量のポリスチレンとポリメタクリル酸メチルの対称ジブロック共重合体（PS-*b*-PMMA）を用いると、ある適当な分子量のときに、スピncコート法により作成した超薄膜のナノスケール表面形態は、基板中心部でネットワーク状、基板端部で球状と同心円状の位置依存性が観察されることを示し、この現象の出現機構について、スピncコート時に起こる種々の物理現象に基づき考察を加えている。この様なスピncコート法により作成した超薄膜の表面形態の位置依存性は、ジブロック共重合体系では最初の報告である。

第5章では、上記現象の考察を更に進めるため、その現象の溶媒・溶液濃度・基板・スピncコート速度・膜厚等の依存性について検討を行っている。それらの結果をもとに、スピncコート過程に起こる種々の物理現象などと上記の因子を考慮し、超薄膜表面における連続的なナノ構造変化の形成メカニズムについて議論し、そのメカニズムを提案している。

## 論文審査の結果の要旨

申請論文は、ナノサイズの表面相分離構造を有するジブロック共重合体フィルムを色素溶液中に浸漬するだけで、水素結合を利用し共重合体の片方成分ドメインに選択的に色素をドーピングでき、それにより表面ナノ構造の制御が出来ること、更にその色素を増感色素として用いレーザーアブレーションを誘起することにより選択的に片方成分ドメインにアブレーションを誘起でき、ナノサイズの表面構造を制御できることを示している。また、スピncコート法により作成したジブロック共重合体超薄膜のナノサイズ表面構造が、基板中心から端部へと位置依存性を示すことを見出し、それについて、共重合体の分子量・基板・溶媒などの薄膜作成条件を変え検討し、その機構を考察している。

申請論文は、ジブロック共重合体薄膜のナノサイズ表面相分離構造の色素の選択的ドーピング・選択的色素増感レーザーアブレーション・スピncコート条件変化によるナノレベルでのモルフォロジー制御に関する新規かつ重要な結果を含む学術的に価値ある論文である。ここで得られた結果は、今後の高分子薄膜系ナノ材料の創製研究に向けて基礎的に重要なものと言える。

本申請論文の内容の一部は、以下の2報の学術論文としてまとめられ、公表済みである。申請者は、それら2編において筆頭著者となっている。

1. Zhixiang Wang, Sadahiro Masuo, Shinjiro Machida, Akira Itaya,  
“Application of Dopant-Induced Laser Ablation to Site-Selective Modification of Sea-Island Structures of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Films”,  
*Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 44, No. 12, L402-404 (2005).
2. Zhixiang Wang, Sadahiro Masuo, Shinjiro Machida, Akira Itaya,  
“Site-Selective Doping of Dyes into Polystyrene-block-Poly(4-vinyl pyridine) Diblock Copolymer Films and Selective Laser Ablation of the Dye-Doped Films”,  
*Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 46, No. 11, 7569-7576. (2007).