

氏 名	しま ざき ゆずる 島 崎 譲
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2021 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Polymer Films Based on the Charge-Transfer Interaction (電荷移動相互作用に基づく交互吸着高分子薄膜に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 紳 三 郎 教 授 中 條 善 樹 教 授 岩 田 博 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電荷移動 (CT) 相互作用を駆動力としてナノ層構造を持つ高分子交互吸着膜の作製が可能であることを示したものである。その構造と吸着の素過程を明らかにするとともに、交互吸着膜の光機能化を行った研究成果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、研究目的とその背景及び本論文の概要をまとめている。

第2章では、CT 相互作用による交互吸着膜の作製条件を検討するとともに、実際に厚さ数ナノメートルの交互吸着膜が吸着回数に比例して積層されることを表面プラズモン測定により示した。また、Benesi-Hildebrand 式に従い、交互吸着膜の作製に用いた高分子間の CT 錯体生成定数を評価し、その値が低分子モデル化合物における値より2桁以上大きくなることを見出し、高分子特有の大きな錯体形成能が表面吸着の駆動力になっていることを明らかにした。

第3章では、紫外可視吸収スペクトル測定により得られた結果から、交互吸着膜の内部構造及びその耐熱性を詳細に評価した。電子ドナー性高分子の吸光度の層数依存性、及び層数の偶奇性より、膜厚が約2nmの電子ドナー層が電子アクセプター層と交互に積層されることを示した。また、電子アクセプター性高分子が電子ドナー層表面に吸着する際の電子ドナー基と CT 錯体の吸光度の増減から、吸着界面において高分子層の相互侵入が起こり CT 錯体が形成することを見出した。その結果、数ナノメートルの電子ドナー層と電子アクセプター層が CT 錯体層を介して交互積層したナノ構造膜が形成していることを明らかにした。さらに、この層状構造は、200℃まで安定に保持されることを分光的に実証した。

第4章では、金表面近傍における交互吸着膜の表面形態と膜厚を表面プラズモン測定及び原子間力顕微鏡により検討した。交互吸着膜表面における凹凸の平均間隔及び各層吸着後の膜厚増加量が6層以上の吸着において一定になったことから、累積により金表面が交互吸着膜固有の表面に推移することを示した。また、吸着膜厚の時間発展を表面プラズモン測定により評価し、初期の吸着速度は溶液中の高分子の拡散速度に支配され、その後の吸着は高分子の再配列による吸着部位の増加に起因することを示した。

第5章では、用いる高分子の分子量が交互吸着に及ぼす影響を検討した。初期の吸着速度は高分子の分子量の増加に従って減少し、その分子量依存性は Fick の拡散式に従った。このことから、初期の吸着速度は溶液中の高分子の拡散速度に支配されていることを明らかにした。また、吸着層の膜厚は高分子の分子量や濃度に依らずほぼ一定の値を示し、吸着した高分子鎖が表面との強い CT 相互作用により広がった形態で平衡に達していることを明らかにした。

第6章では、非線形光学 (NLO) 色素を共重合により導入した電子ドナー性高分子を用いて交互吸着膜を作製し、そのナノ構造を利用した光機能化を行った。累積膜からの第二次高調波発生 (SHG) 挙動を詳細に検討した結果、電子アクセプター表面に吸着した NLO 色素を含む電子ドナー層の SHG 挙動から、電子ドナー基が電子アクセプター表面と相互作用する際に NLO 色素の優先配向が誘起され、吸着膜が SHG 活性を持つことを示した。また、NLO 色素を含む電子ドナー性高分子を複数層吸着した累積膜からの SH 強度は、吸着層数の増加に関わらずほぼ一定の値となった。これより、更なる

高分子層の吸着時に起こる NLO 色素の配向緩和を抑制することが、より高い SHG 活性を持つ薄膜を作製するために必須な条件であることを示した。さらに、SH 強度は 120℃ 付近の高温まではほぼ一定値に保たれることを示した。

第 7 章では、核酸塩基を含む 2 種類の非イオン性高分子を用いた交互吸着膜の作製について検討した。高分子の核酸部位に起因する吸光度が吸着層数にはほぼ比例して増加したことから、これらの高分子を用いて交互吸着膜が作製できることを示した。また、高分子の溶解度が大きい pH 領域では交互吸着膜が作製できなかったことから、高分子の溶液への溶解性が交互吸着の作製に影響することを示した。さらに、同種の高分子の連続吸着が可能であったことから、交互吸着膜作製の駆動力は高分子間の疎水の相互作用によるものであることを明らかにした。

最後に、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子ドナー性高分子と電子アクセプター性高分子との間に働く電荷移動 (CT) 相互作用を駆動力として、ナノスケールの層構造を持つ交互吸着膜が形成されることを明らかにしたものであり、得られた多層薄膜の層構造と吸着の素過程を解析するとともに、交互吸着膜の光機能化を行った研究成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. CT 相互作用を利用することにより、疎水性高分子の交互吸着膜が作製できることを初めて見出した。表面プラズモン測定などから厚さ数ナノメートルの交互積層薄膜が形成されることを明らかにするとともに、低分子モデル化合物には見られない高分子特有の大きな錯体形成能が表面吸着の駆動力になっていることを明らかにした。これにより、有機機能性基を含む新しい分子集合構造の作製が可能になった。

2. 分光法により交互吸着膜の内部構造を詳細に検討し、電子ドナー層と電子アクセプター層とが CT 錯体層を介して交互積層したナノ構造膜が形成されていることを明らかにした。また、この層構造が 200℃ まで保持されることを実証し、高分子鎖間の CT 錯体形成により安定化された層構造が極めて高い耐熱性をもつことを示した。

3. 表面プラズモン測定により、吸着膜厚の時間発展を直接評価するとともに、用いる高分子の分子量が交互吸着速度に及ぼす影響を詳細に検討した。その結果、初期の吸着速度は溶液中の高分子の拡散速度に支配され、その後の吸着は高分子の再配列による吸着部位の増加に起因することを明らかにした。また得られた膜構造と分子量の関係から、高分子鎖が表面との強い CT 相互作用により、平面状に広がった形態で吸着されていることを示した。

4. 非線形光学 (NLO) 色素を共重合により導入した電子ドナー性高分子を用いて交互吸着膜を作製し、そのナノ構造を利用した光機能化を行った。累積膜からの第二次高調波発生 (SHG) 挙動を詳細に検討した結果、電子ドナー基が電子アクセプター表面と相互作用する際に NLO 色素の優先配向が誘起され、吸着膜が SHG 活性を持つことを示した。

以上要するに本論文は、電荷移動相互作用を駆動力として、ナノスケールの層構造を持つ交互吸着膜が形成される過程ならびにその膜構造の特性を明らかにし、高分子集合組織体の新しい構築技術の基礎を確立したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。