

Title	Syntheses, Structures and Properties of Alternating Copolymers
Author(s)	曾, 維平
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37028
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【12】

氏名・(本籍)	曾 維 平
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 8 8 9 2 号
学位授与の日付	平成元年11月30日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Syntheses, Structures and Properties of Alternating Copolymers (交互性共重合体の合成, 構造および性質)
論文審査委員	(主査) 教授 城田 靖彦 (副査) 教授 艸林 成和 教授 庄野 利之 教授 柳田 祥三 教授 横山 正明 教授 高椋 節夫 教授 竹本 喜一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新手法としての蛍光分光法による交互性共重合体のマイクロ構造の解析、新規な交互共重合体の合成と性質ならびに材料への応用を目的として行なった研究結果をまとめたものであり、序論、本論3章および総括からなっている。

序論では、本研究の意義、目的および研究内容の概要について述べている。

第1章では、共重合体マイクロ構造解析の新手法として蛍光分光法を導入し、いくつかの交互性共重合体のマイクロ構造について検討した結果をまとめている。従来1:1交互共重合体とみなされてきたスチレン-無水マレイン酸系共重合体のマイクロ構造が完全な交互ではないこと、塩化亜鉛存在下のスチレン-アクリロニトリル系、スチレン-メチルメタクリレート系で生成する共重合体のマイクロ構造は、前者では完全な交互であるが、後者では交互より大きくずれていることを明らかにしている。また、蛍光分光法が共重合体のマイクロ構造の解析、とくに構造が交互であるかどうかを識別するのに鋭敏かつ簡便な手法となることを提唱している。

第2章では、新しい反応系である2-ビニルナフタレン-無水マレイン酸系のラジカル共重合について検討し、生成する共重合体の同定とそのマイクロ構造に対する重合温度の影響及び共重合反応機構を検討した結果をまとめている。2-ビニルナフタレン-無水マレイン酸系の共重合体はモノマー仕込み組成1:1近傍では組成1:1の共重合体を生成するが、そのマイクロ構造は顕著なモノマー仕込み組成依存性および重合温度依存性を示すことを明らかにしている。また、組成ならびに蛍光スペクトルにおけるモノマー蛍光とエキシマー蛍光の解析から共重合反応が電荷移動錯体の関与する機構により合理的に説明できることを示し、蛍光分光法がマイクロ構造のみならず重合機構の解明の手法としても役立つこと

を提唱している。

第3章では、新規な交互共重合体の合成及びそのレジスト特性について検討した結果をまとめている。多官能性モノマーであるエチルグリシジルフマレート、アリルグリシジルフマレートとN-ビニルカルバゾールとのラジカル共重合により橋かけ官能基を有する交互共重合体が生成することを明らかにしている。また、それら交互共重合体はオニウム塩の存在下 KrF エキシマーレーザー照射により橋かけ固化し、高い感度とコントラスト値を有し、ネガ型 Deep UV レジスト材料として有望であることを示している。

総括では、本研究で得た知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

交互共重合体は、一次構造が規制された高分子であり、機能性材料への応用の観点からも興味もたれ、合成ならびに生成機構、マイクロ構造および物性の解明は高分子化学の分野において重要な研究課題の一つとなっている。

本論文は、新手法としての蛍光分光法による交互性共重合体のマイクロ構造の解析、新規な交互共重合体の合成と性質ならびに材料への応用を目的として行なった研究結果をまとめたものであり、その成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 共重合体のマイクロ構造の解析に蛍光分光法を導入し、従来1:1交互共重合系とみなされてきたスチレン-無水マレイン酸系で生成する共重合体のマイクロ構造が完全な1:1交互ではないこと、それに対して塩化亜鉛存在下で生成するスチレン-アクリロニトリル系共重合体は1:1交互であることなどを明らかにし、蛍光分光法が共重合体のマイクロ構造の解析、とくに1:1共重合体における交互からの乱れを検出するのに鋭敏かつ簡便な手法となることを提唱している。
- (2) 新しい反応系である2-ビニルナフタレン-無水マレイン酸系のラジカル共重合について検討し、共重合体マイクロ構造が顕著な重合温度依存性を示すことを蛍光分光法から明らかにしている。また、この共重合反応が電荷移動錯体の関与する機構により合理的に説明できることを組成ならびに蛍光の解析により明らかにし、蛍光分光法がマイクロ構造のみならず共重合反応機構に対しても有用な知見を与えることを明らかにしている。
- (3) 新規な橋かけ官能基を有する交互共重合体の合成に成功するとともに得られた共重合体がネガ型 Deep UV レジスト材料として有望であることを示している。

以上のように、本論文は交互性共重合体のマイクロ構造の解析および共重合機構の解明に対して新しい手法を提唱するとともに、いくつかの交互性共重合体のマイクロ構造を解析し、また、新規な交互共重合体の合成に成功しており、高分子化学の発展に寄与し、学術的、工業的発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。