



Title	Modification of Polymer Materials with the Combination Effects of Beam Irradiation and Thermal Treatment
Author(s)	趙, 文偉
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41386">https://hdl.handle.net/11094/41386</a>
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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	趙文偉
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第14599号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Modification of Polymer Materials with the Combination Effects of Beam Irradiation and Thermal Treatment (放射線照射と加熱処理の複合効果による高分子材料の機能化に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一
	(副査) 教授 城田 靖彦 教授 新原 晃一 教授 米山 宏 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 足立 吟也 教授 平尾 俊一

### 論文内容の要旨

本論文は、放射線を用いた新しい高分子材料の開発を目指し、高分子化合物の加熱処理と放射線照射の複合効果について行われた研究の成果をまとめたもので、緒論、第1章～第3章および結論より構成されている。

緒論では、本研究の目的と意義について述べている。

第1章では、ポリビニルアルコールおよびポリ塩化ビニルの加熱処理による共役二重結合の生成反応が放射線照射により著しく促進されることを示している。すなわち、ポリビニルアルコールでは加熱と同時にガンマ線を照射することにより、また、ポリ塩化ビニルでは加熱処理の前に室温においてガンマ線照射を行うことにより、側鎖脱離反応による共役構造の生成速度が飛躍的に増大することを見出している。さらに、それぞれの高分子化合物の照射効果について反応機構の解明を行っている。この方法は、汎用高分子化合物の加工性や機械的特性を維持し、新たに電気的あるいは光学的な機能をビーム照射により付与させるものであることを示している。さらに、マスクを通した照射あるいはフォーカスしたスポットの照射により共役構造の空間的解像性を得ることが可能となることを述べている。

第2章では、ポリアクリロニトリルの加熱によるニトリル基の環化反応がガンマ線の前照射により著しく促進されることを示している。ESRを用いて前照射によって生成するラジカルの挙動の温度依存性を明らかにし、高温においてラジカルにより開始される環化反応の機構を提案している。前照射により、ポリアクリロニトリルからの炭素繊維の製造の第一段階である環化反応をより低温で行うことができ、環化反応の発熱性による主鎖切断や酸素による酸化反応の抑制により炭素繊維の性質を向上させることができることを述べている。

第3章では、ポリアクリロニトリルのニトリル基の環化反応を利用して、レジストのドライエッチング耐性の向上を目指して合成した三元共重合体樹脂について述べている。ドライエッチング耐性の良い、ArFエキシマーレーザリソグラフィ用化学增幅型レジストとして必要な特性を有するレジスト樹脂を開発している。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

### 論文審査の結果の要旨

放射線照射による高分子材料の加工や物性の制御は架橋反応を利用した絶縁被膜や形状記憶フィルムをはじめ広範

圍に実用化されており、放射線高分子化学反応の研究は1950年代より活発に行われている。本論文は、汎用高分子材料に機能性を付与することを目指し、高分子反応における加熱処理および放射線照射の複合効果に着目した独創的な研究の成果をまとめたもので、その成果を要約すると次のとおりである。

- (1) ポリビニルアルコールやポリ塩化ビニルの加熱処理による側鎖脱離反応は放射線照射により促進され、高分子主鎖上の共役二重結合構造がより低温で進行することを見出し、照射により高分子化合物の物性の制御が可能であることを明らかにしている。
- (2) ポリビニルアルコールの加熱処理による共役二重結合の生成は、加熱処理の前に室温で前照射を行うより、加熱と同時にガンマ線を照射する方がより効果的に促進されることを見出し、ラジカルやイオンのような照射によって生成する短寿命反応活性種の寄与が重要であることを明らかにしている。
- (3) ポリ塩化ビニルでは前照射の促進効果がより大きく、塩化水素のような放射線分解の生成物により側鎖脱離反応が効果的に開始されることを明らかにしている。
- (4) ポリアクリロニトリルの加熱処理による側鎖環化反応は放射線前照射によって著しく促進されることを見出し、照射によって生成するラジカルの加熱処理における挙動を明らかにしている。
- (5) ポリアクリロニトリルのニトリル基の環化反応によるレジストのドライエッチング耐性の向上を目指して合成した三元共重合体樹脂について述べている。ドライエッチング耐性が高く、化学增幅型レジストとして必要な特性を兼ね備えた樹脂の開発に成功している。

以上のように本論文は高分子化合物の加熱処理と放射線照射の複合効果ならびにその反応機構を明らかにし、放射線により高分子材料に新しい機能を付与する方法の実用性を示したものである。これらの成果は放射線高分子化学の発展ならびに機能性高分子の創製のための放射線化学プロセスの開拓に貢献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。