

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Mesoscale Polymer Structures by Self-Organization

(自己組織化によるメソスケール高分子構造の作製)

学位論文内容の要旨

ナノメートルから数十マイクロメートルに至るメソスケールにおいて微細構造を作製することは、材料科学の分野で非常に重要である。その方法として、低次元のナノスケール構造体を作製し、階層的に組織化することにより、新規の機能性材料を創製するボトムアップ型の構造形成が近年注目されている。一方対流など熱力学的な非平衡状態で形成される構造（散逸構造）は幅広いスケール、材料系において観察される普遍的な現象である。本研究では高分子溶液から溶媒が蒸発していく過程（散逸過程）で自発的に形成される構造を利用し、これらを固定化することによって、自己組織的に微粒子、二次元・三次元構造などのメソスケール構造形成を試みた。

ナノスケールのビルディングブロックのひとつとしてナノ微粒子が挙げられる。ナノ微粒子はバルク材料の破碎や界面活性剤を用いたエマルジョン重合などが一般的に用いられている。しかしながらこれらの方法は粒径の制御が困難であること、材料の多様性がないことが問題であった。これら既存の方法に対し、良溶媒に微粒子化したい材料を溶解させ、これに貧溶媒を加えた後、良溶媒を蒸発させることにより、貧溶媒中に材料が微粒子とし

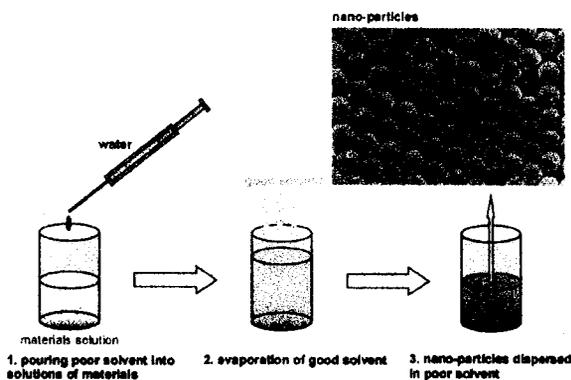


Fig.1. Preparation method of nano-particles.

て分散することを新規に見出した (Fig. 1)。動的光散乱を用いた粒径測定により、形成された粒子の粒径は数十 nm から数十 μm まで溶液濃度と、貧溶媒の量を変化させるだけで大幅に変化した。貧溶媒混合後の粒径の時間変化を、良溶媒の蒸発速度を一定にして測定したところ、しばらく一定の粒径を保った後、急激な粒径の増加が観察された。このことから粒子の形成メカニズムは次のように考えられる。貧溶媒混合後、粒子は析出と溶媒和した状態を行き来しており、一定の溶媒組成になった後、粒子の核が析出する。この核に材料が吸着され、次第に粒子が成長したものと考えられる。

DNA や RNA などの核酸はアデニン-チミン (ウラシル)、シトシン-グアニンという相補的な水素結合を形成する。アデニン、ウラシル、シトシンをそれぞれ持つ一本鎖 RNA, polyA, polyU, polyC と脂質のポリイオンコンプレックスを調製し、これらの微粒子をそれぞれ調整した。調製

した微粒子のうち、相補的な塩基対を形成する polyA 微粒子と polyU 微粒子を混合すると、直ちに数百 μm の凝集体が形成された。一方、非相補的な polyA 微粒子と polyC 微粒子を混合した場合では、それぞれの粒径のピークが観察され、凝集体は形成されなかった。このことから微粒子表面に核酸塩基が存在しており、微粒子表面間においても相補的な塩基対を形成していることが示唆された。

一方高分子溶液を固体基板上に滴下すると、溶媒の蒸発を駆動力として結露、対流、ディウエツティングなどが引き起こされる。これらの現象を高分子パターンの作製に利用することで、2次元・三次元的なメソ構造が作製可能であることを見出した。高湿度下においては、溶媒が蒸発する際の潜熱により、溶液表面が冷却され、溶液表面上に空気中の水蒸気が結露する。結露した水滴は毛管力により細密充填し、これを鋳型とすることでハニカム状多孔質膜が形成される。

本研究では機能性材料からのハニカム状多孔質膜の作製を試みた。ポリイミドはスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られ、耐熱性・耐薬品性の高い材料である。しかしながらポリイミドは難溶解性であり一般的な有機溶媒に不溶である。そこでポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を用いた。ポリアミック酸は水溶性であるため、これを脂質とのポリイオンコンプレックスを形成させることで、クロロホルムに溶解させた (Fig. 2)。これを高湿度下でキャストすることによって、ハニカム状多孔質膜を得、さらに化学イミド化することによって、ポリイミドハニカム状多孔質膜を得た。FT-IR RAS 測定により、イミド化を確認した。ハニカム状多孔質膜はイミド化後も周期性を保っており、レーザ散乱による回折実験においても7次以上の回折スポットが観察された。フィルムの耐熱性を熱重量分析 (TGA) により測定したところ、作製したポリイミド多孔質膜は 450°C 以上の耐熱性を持っていることがわかった。

そのほかにもフッ素系高分子から同様の構造を作製し、その撥水性について検討を行った。また、ハニカム状多孔質膜を鋳型として他の材料に構造を転写することによって、マイクロレンズアレイや微粒子の新規な作製法を見出した。さらに溶液界面から溶媒が蒸発する過程を用いてドット、ストライプ、ラダーパターンを作製できることを見出した。

本研究によりメソスケールにおいて機能性材料から微粒子、二次元・三次元パターンを、溶液からの溶媒の蒸発過程における自己組織化により作製できることが明らかとなった。これらの方法は機能性材料の新規なメソスケール構造体作製法として幅広い分野への応用が期待できるものと考えられる。

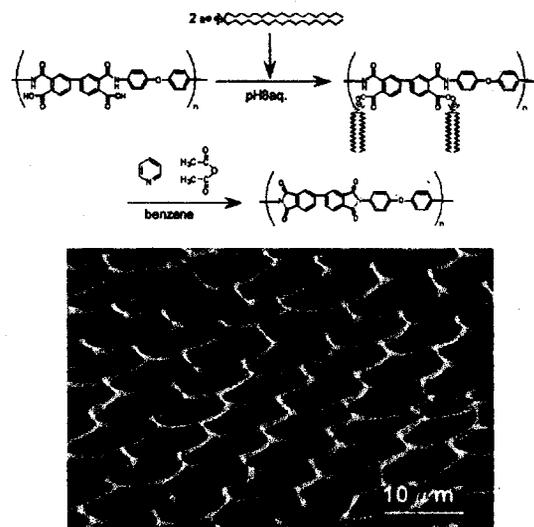


Fig.2. Reaction scheme and scanning electron micrograph of polyimide honeycomb-patterned film.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 下 村 政 嗣
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 教 授 居 城 邦 治

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Mesoscale Polymer Structures by Self-Organization

(自己組織化によるメソスケール高分子構造の作製)

現在マイクロファブリケーション技術はフォトリソグラフィを基本としたトップダウン型の微細加工技術が主流である。しかしながら本質的に多段階プロセスであり、回折限界などの技術的な問題点が指摘されている。一方、非平衡・開放系において形成される自己組織化構造は幅広いサイズスケール・材料系に見られる普遍的な現象である。この自己組織化構造を固定化し、メソスケールの構造化に利用することが出来れば新たなメソスケール構造形成の手法となる。

本論文は、高分子の溶液から溶媒が蒸発していく過程に着目し、その過程で形成される自己組織化構造を高分子の析出という手段を用いて固定化し、0次元から3次元に至るメソスケールの構造形成に成功したものである。著者は貧溶媒を加えた溶液中から良溶媒が蒸発する過程で貧溶媒中に材料が微粒子として析出する「自己組織化析出法」を見だし、様々な機能性材料からの微粒子形成を可能とした。さらに核酸-脂質複合体微粒子を本方法で調製し、相補的な塩基対を形成する微粒子間だけに凝集体が形成されることを明らかにした。この結果は本方法で調整した核酸-脂質複合体微粒子が生体内と同様の分子認識能を保持していることを示している。さらに高分子の溶液を高湿度下でキャストすることにより得られるハニカム状多孔質膜について、耐熱性は高いが従来加工が困難であったポリイミドからハニカム状多孔質膜を得る方法を考案した。前駆体であるポリアミック酸と脂質の複合体を有機溶媒に溶かし、これを高湿度下でキャストした後に化学イミド化を行うことで熱分解点が500度以上の耐熱性ハニカムフィルムの作製に成功した。また、撥水材料のフッ素樹脂についても同様にハニカム構造・ピラー構造を自己組織化により作製し、超撥水膜が作製出来ることを示した。これらの結果から自己組織化により機能性材料からメソスケールの構造形成が可能であると結論した。

これを要するに、著者は、自己組織化を用いたメソスケールの構造形成を各次元において成功したものであり、自己組織化による機能性材料の創製の新たな指針を明らかにしたものとして、ナノサイエンスに対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。