

## 審査の結果の要旨

氏名 廣田 晃 輔

本論文は六章より構成されており、機能性ポリマーの相分離構造をナノメートルサイズで制御する二つの手法を提案し、それらによる新規機能材料の開発への方向性を議論している。手法の一つはコイル・コイルブロックコポリマーの相分離構造を利用し、従来の方法より飛躍的に簡便な新しい機能化の方法を提案するものである。もう一つは分子の自己組織化により導電性ポリマー内にナノメートルサイズの構造形成を行い、光電変換の重要な一成分である電荷輸送を有利に行うための新規な材料を提案するものである。

第一章ではポリマー中のナノメートルサイズの構造形成およびその機能化について既存の研究例紹介と研究の方向付けがなされ、続く四つの章で具体的な研究成果が示されている。第二章、第三章はコイル・コイルブロックコポリマーを利用した手法について、第四章、第五章では自己組織性分子を利用した有機薄膜太陽電池の新材料について提案が行われている。最後の章では全体の総括と研究に関する将来の展望が述べられている。

第一章は序論として、まずポリマー中の相分離構造の形成過程について物理化学的見地から、また現実のプロセス下の場合について工学的見地から過去の研究例を踏まえて制御因子と構造の相関について詳述されている。さらに相分離によるポリマー中のナノメートルサイズの構造形成と、それを利用した機能化についても既存の研究例を踏まえて研究の方向付けが示されており、明確に本論文の目的を定義している。

第二章ではコイル・コイルブロックコポリマーのテンプレートとしての工学的応用の際に問題となっている、一方のセグメントのみを選択的に除去する方法について新規な手法の提案を行っている。基板として酸化チタンを使用し表面の光触媒的酸化反応を利用することにより、ポリスチレン等からなるセグメントのみが酸化分解され、ポリジメチルシロキサン等炭素原子以外の構成原子を含むセグメントはシリカ等無機物へと変質する。その際数十ナノメートルサイズのナノ構造は保持されたままであることが原子間力顕微鏡観察や高解像度の電子顕微鏡観察により示されている。これは有機物のナノ構造を無機物ナノ構造へと一段階で転写する新しい手法であり、ブロックコポリマーを利用した簡便なナノ構造材料開発手法の提案として重要な意味を持つ。

第三章では電極表面を被覆したブロックコポリマー（ポリスチレン・ポリエチレンオキシド）中の一方のセグメントのみを選択的に膨潤させる溶液（スルホラン）を電解液として選択することにより、数十ナノメートルの柱状構造中を電気化学種が拡散し、ナノ電極集合体として機能するという新しい手法を提案し、実証している。従来は一方のセグメントを選択的に除去するために大掛かりな装置が必要とされていたが、本手法では必要ないため工学的な応用範囲が広い。また本章ではフェロセンがブロックコポリマーの25 nm程度の構造中を拡散する際の拡散係数の算出まで行っており、ポリマー被覆電極等に用いられる材料探索の手法としての可能性も示している。材料の利用手法の提案という見地のみでなく、新しい電気化学系の提案として学術的にも

意味を持つ。

第四章では自己組織性の高いディスコチック液晶分子を有機太陽電池の新規な電子アクセプタ材料として使用することを提案している。対称性が高く電気化学的な電子授受が高速で行われるという特徴を持つデカシクレンに電子吸引性の官能基を導入することでアクセプタ性を持たせ、その結果導電性ポリマーの電子アクセプタとして光電変換が可能となることを示している。光電変換効率が相分離構造の影響を強く受けていること、および液晶転移温度付近でアニールすることで結晶性が向上し電荷輸送が向上している可能性が高いことを原子間力顕微鏡による観察と光電変換の測定結果を関連付けて説明している。さらに用いられた系では有機太陽電池としては比較的高い開回路電位を示しており、電気化学測定から算出された化合物の高いLUMO位置と相関づけられている。エネルギー変換効率の高い有機太陽電池開発に向けた手法の一つとしてアクセプタ側のLUMO位置制御が重要であることを示唆しており当該分野での工学的な意味を持つ。

第五章では自己組織性を持つロッド・コイルブロックコポリマーとして新規なポリチオフェン設計と合成を行っている。従来カップリング反応により合成され低分子に留まっていた $\pi$ 共役系ブロックコポリマーを近年提案されたリビング重合的な方法（Grinard メタセシス重合法）を用いている。特に結晶性の高いセグメントとアモルファス状セグメントを併せ持つ全芳香族系のロッド・コイル状ポリマーは前例がない。ゲル浸透クロマトグラフィーや核磁気共鳴スペクトルなどによりリビング的な鎖長伸長による合成が行われていることを示している。また得られた新規化合物が数十nmのマイクロ相分離構造を形成すること、セグメントの体積比により相分離構造が異なることも示している。数十nmの構造形成を最も重要な技術課題としている有機太陽電池分野の新しいドナー材料として有用性が高い。

第六章では本論文で独自になされたことをまとめ、今後の展望について述べている。

以上のように、本論文ではポリマー相分離構造を利用した機能材料の開発について多くの提案がなされており、材料化学を始め、電気化学など関連の様々な学際領域の発展に寄与すると認められる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。