

第33号

平成26年4月1日

博士學位論文

内容の要旨及び審査結果の要旨

(平成25年度授与分)

金沢工業大学

目 次

◇博士

(学位記番号)	(学位の種類)	(氏名)	(論文項目)
博甲 第 96 号	博士(理工学)	後藤 洋介	オゾンを用いた環境に優しいレジスト除去に関する研究・・・・・・・・・・ 1
博甲 第 97 号	博士(工学)	奥屋 嗣之	一方向 CFRP の強度信頼性確保のための材料特性試験法確立に関する研究・・・ 6
博乙 第 52 号	博士(理工学)	谷田 育宏	生分解性高分子の高機能および高性能化に関する研究・・・・・・・・・・ 9

は し が き

本誌は、学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日文部省令第 9 号）第 8 条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を収録したものである。

氏名	ごとう ようすけ 後藤 洋介		
学位の種類	博士（理工学）		
学位記番号	博甲 第96号		
学位授与の日付	平成26年3月17日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項相当		
学位論文の題目	オゾンを用いた環境に優しいレジスト除去に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授	大澤 敏	教授 谷口 昌宏
		教授 露本 伊佐男	教授 前田 正彦
		金沢大学 教授 山岸 忠明	

論文内容の要旨

半導体デバイス(IC, LSI)や液晶ディスプレイ(LCD)の製造では、レジストと呼ばれる感光性樹脂が用いられている。基板上に塗布したレジストを回路パターンが描かれたフォトマスクを通して露光し、現像することにより、レジスト上に集積回路のパターンが転写される。このレジストをマスクとして基板のエッチングやイオン注入が行われ、最終的に不要になったレジストを除去する。現在、レジスト除去工程では酸素プラズマアッシングや薬液(硫酸-過酸化水素混合液)が用いられている。酸素プラズマアッシングは高温プロセスで、薬液は高環境負荷であるという問題があり、これらを解決する新規なレジスト除去技術の開発が産業界で強く求められている。

本研究では、薬液フリーかつ低温プロセスである湿潤オゾン方式によるレジスト除去技術の高度化を目指した。この方式は、オゾンガスを温水にバブリングし生成した湿潤オゾンを大気圧下でレジストに照射するものである。オゾンはフッ素に次ぐ高い酸化還元電位を持ち、酸化力が高いため、酸素プラズマアッシングや薬液に替わる新規なレジスト除去方式になる見込みがあるといえる。そこで筆者は、湿潤オゾンを用いたレジスト除去について湿潤オゾンの照射条件、湿潤オゾンとレジストとの反応メカニズム、さらにイオン注入されたレジストの除去性について詳細に検討した。

本論文は、第1章(序論)、第2章から第6章(本論)、第7章(総括)から構成されている。

第1章では、本論文の背景、レジストの光化学反応機構及び、研究目的と論文の構成について述べた。

第2章では、最適湿潤オゾン照射条件の検討について述べた。レジスト除去速度は湿潤オゾン方式の水分量に大きく影響され、最適量の水分を供給するための温度差(=湿潤オゾン温度-基板温度)の制御が非常に重要であることを実証した。条件の最適化により、半導体プロセスで要求される除去速度の約1.8倍(1.8 μ m/min)を達成し、さらに一般的なアッシング方式の活性化エネルギーと比較し10~20 kJ/mol 小さいことを明らかにした。

第3章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去性と分光学的手法を用いた湿潤オゾンとポリマーとの反応メカニズムの解析について述べた。各露光波長用 (i線 (365nm), KrF (248nm), ArF (193nm)) レジストのベースポリマー (ノボラック樹脂, ポリビニルフェノール:PVP, ポリメタクリル酸メチル:PMMA) 及びそれぞれに類似した化学構造のポリマー (cis-1,4-ポリイソプレン, ポリスチレン:PS, ポリ塩化ビニル:PVC) の湿潤オゾンによる除去反応を解析した。FT-IR 測定よりベンゼン環を主鎖に持つポリマーは主鎖の切断による分解反応、側鎖にベンゼン環を持つポリマーはベンゼン環がカルボン酸に変化し、カルボン酸ポリマーとなることによって除去されたといえる。さらに、湿潤オゾン方式では、除去速度はポリマーの分子量に依存しないことを明らかにした。

第4章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い、FT-IR 及び in situ FT-IR により反応生成物とポリマー除去中のアウトガス分析からポリマーとレジストとの除去反応機構をさらに明らかにした。ノボラック樹脂は湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され、カルボン酸を経て、最終的に CO₂ などの低分子ガスにまで分解される。一方、PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し、ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマー (ポリアクリル酸) に変化し、副生成物のカルボン酸の一部はオゾンにより酸化され、CO₂ などの低分子ガスにまで分解される。

第5章では、イオン注入レジスト変質層の化学構造の解析結果について述べた。UV, XPS 及び FT-IR 測定よりヒドロキシル基のピーク強度は低下し、ベンゼン環由来のピーク強度が増加した。これより、レジスト変質層はポリマー中のヒドロキシル基が脱離し、架橋した構造であるため除去が困難になることを初めて解明した。

第6章では、イオン注入条件 (イオン種, 注入量, 加速エネルギー) の異なるレジストの湿潤オゾン方式による除去性について述べた。レジスト断面の SEM 観察や溶剤を用いたイオン注入レジストの剥離現象の観察より、イオン注入レジスト表面に変質層が存在することを明確にした。湿潤オゾンによるレジスト除去において、注入量の増加 ($5 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{14} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ atoms/cm²) にしたがってレジスト表面の硬さが増加し、レジストは除去されにくくなった。注入量、加速エネルギーを固定し、イオン種 (ホウ素:B, リン:P) について比較した場合、B イオン注入レジストは P イオン注入レジストより容易に除去された。イオン注入シミュレーション (SRIM2008) 結果より、B イオンは P イオンより軽く、レジストの奥深い部分まで注入される。この際、イオンがレジストに与えるエネルギーが分散するため、レジスト硬化の度合いは B イオン注入レジストの方が P イオン注入レジストに比べて低くなり、除去されやすくなったと推察される。注入イオン種、注入量を固定した場合、加速エネルギーの増加に伴い、レジスト除去は困難になった。これは加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の硬さが増加したためであるといえる。ただし、レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 2 倍以下であれば未注入レジストとほぼ同様に除去でき、また 1×10^{15} atoms/cm² の高注入量においても加速エネルギーが 3keV 程度であれば除去可能であることを解明した。

第7章は結論であり、以上6章で得られた知見についてまとめた。

本研究成果は、低環境負荷、かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式の半導体デバイス

や液晶ディスプレイ製造への適用性を実証したものであり、レジスト除去技術の発展に貢献できるものと期待する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、集積回路のパターンを転写するために不可欠な感光性樹脂（レジスト）を環境に優しい工程で除去する方法について研究した結果をまとめたものである。現在、レジスト除去工程では酸素プラズマアッシングや薬液（硫酸-過酸化水素混合液）が用いられている。酸素プラズマアッシングは高温プロセスでエネルギー消費が大きく、薬液処理は高環境負荷であるという問題があり、これらを解決する新規なレジスト除去技術の開発が産業界で強く求められている。そこで、本研究では、薬液フリーかつ低温プロセスである湿潤オゾン方式によるレジスト除去技術の高度化を目指した。具体的には、湿潤オゾンを用いたレジスト除去について湿潤オゾンの照射条件、湿潤オゾンとレジストとの反応メカニズム、さらにイオン注入されたレジストの除去性について詳細に検討している。本論文は、第1章(序論)、第2章～第6章(本論)、第7章(総括)から構成されており、第2章～第6章の主要な部分は、8編の査読論文として公表されている。以下に本研究で目指した自然に優しいレジスト除去に関する主要な成果を示す。

第2章では、最適湿潤オゾン照射条件の検討について述べている。レジスト除去速度は湿潤オゾンの水分量に大きく影響され、最適量の水分を供給するための温度差（＝湿潤オゾン温度－基板温度）の制御が非常に重要であることを実証した。条件の最適化により、半導体プロセスで要求される除去速度の約1.8倍を達成し、さらに一般的なアッシング方式の活性化エネルギーと比較し10～20 kJ/mol 小さいことを明らかにした。

第3章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去性と分光学的手法を用いた湿潤オゾンとポリマーとの反応メカニズムを解析している。各露光波長用で、代表的なレジストのベースポリマーであるノボラック樹脂、ポリビニルフェノール (PVP)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 及びそれぞれに類似した化学構造の cis-1,4-ポリイソプレン、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC) の湿潤オゾンによる除去反応を解析した。FT-IR 測定よりベンゼン環を主鎖に持つポリマーは主鎖の切断による分解反応、側鎖にベンゼン環を持つポリマーはベンゼン環がカルボン酸に変化し、カルボン酸ポリマーとなることによって除去されること、さらに、湿潤オゾン方式では、除去速度はポリマーの分子量に依存しないことを明らかにした。

第4章では、化学構造の異なるポリマーの湿潤オゾンによる除去を行い、FT-IR により反応生成物とポリマー除去中のアウトガス分析からポリマーとレジストの除去反応機構をさらに明らかにしている。ノボラック樹脂は湿潤オゾンにより主鎖が低分子化され、カルボン酸を経て、最終的に CO₂ などの低分子ガスにまで分解された。一方、PVP は側鎖のベンゼン環に湿潤オゾンが反応し、ポリマーはカルボキシル基を持つ水溶性ポリマー(ポリアクリル酸)に変化し、副生成物のカルボン酸の一部はオゾンにより酸化され、CO₂ などの低分子ガスにまで分解されることを明らかにした。

第5章では、イオン注入レジスト変質層の化学構造を解析している。UV, XPS 及び FT-IR 測定より、イオン注入量の増加に伴い、ヒドロキシル基のピーク強度は低下し、ベンゼン環由来のピーク強度が増加した。これより、レジスト変質層はポリマー中のヒドロキシル基が脱離し、架橋した構造であるため除去が困難になることを初めて解明した。

第6章では、イオン注入条件(イオン種, 注入量, 加速エネルギー)の異なるレジストの湿潤オゾン方式による除去性について検討している。レジスト断面の SEM 観察や溶剤を用いたイオン注入レジストの剥離現象の観察より、イオン注入レジスト表面に変質層が存在することを明確にした。湿潤オゾンによるレジスト除去において、注入量の増加($5 \times 10^{13} \rightarrow 5 \times 10^{14} \rightarrow 5 \times 10^{15}$ atoms/cm²)にしたがってレジスト表面の硬さが増加し、レジストは除去されにくくなった。注入量、加速エネルギーを固定し、イオン種(ホウ素:B, リン:P)を比較した場合、B イオン注入レジストは P イオン注入レジストより容易に除去された。イオン注入シミュレーション結果より、B イオンは P イオンより軽く、レジストの奥深い部分まで注入されることが示唆された。この際、イオンがレジストに与えるエネルギーが分散するため、レジスト硬化の度合いは B イオン注入レジストの方が P イオン注入レジストに比べて低くなり、除去されやすくなったと推察される。注入イオン種、注入量を固定した場合、加速エネルギーの増加に伴い、レジスト除去は困難になった。これは加速エネルギーの増加にしたがってレジスト表面の硬さが増加したためであるといえる。ただし、レジストの塑性変形硬さが未注入レジストの 2 倍以下であれば未注入レジストとほぼ同様に除去でき、また 1×10^{15} atoms/cm² の高注入量においても加速エネルギーが 3keV 程度であれば除去可能であることを示した。

以上のように本研究は、低環境負荷、かつ低温プロセスである湿潤オゾン方式の半導体デバイスや液晶ディスプレイ製造への適用性を実証したものであり、レジスト除去技術の発展に貢献できるものと期待できる。よって博士(理工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

氏名	おくや つぎゆき 奥屋 嗣之	
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	博甲 第96号	
学位授与の日付	平成26年3月17日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項相当	
学位論文の題目	一方向 CFRP の強度信頼性確保のための材料特性試験法確立に関する研究	
論文審査委員	(主査) 教授 宮野 靖	教授 金原 勲
	教授 遠藤 和弘	教授 中田 政之
	東京理科大学 教授 荻原 慎二	

論文内容の要旨

本研究の狙いは、炭素繊維強化プラスチック（以下 CFRP と記す）の利点を最大限に活かした構造設計を行うに際して、製品の長期信頼性を確保する上で最も基本的な繊維方向強度に関する設計データを取得するための材料特性試験法の確立を図ることである。そのため、一方向 CFRP について繊維方向静的強度の評価試験法の改良、温度依存性の予測法の検証及びクリープ破断時間の統計的予測法の検証を行った。

本研究の成果は、以下の通りである。

(1) 一方向 CFRP 繊維方向の静的強度の評価試験法を確立するために、試験片の構造依存性が最も小さいと考えられる樹脂含浸炭素繊維ストランド（以下 CFRP ストランドと記す）試験片についてタブの構造と試験片の製法について改良を行った。

従来の接着組立式 CFRP ストランド試験片を用いて静的強度試験を行った結果、破断荷重の小さい T300-3000 についてはバラツキが小さく安定した試験結果が得られるが、破断荷重の大きい T800-12000 についてはタブ内での滑りが多く認められ、破断強度のバラツキが大きいため安定した試験結果が得られなかった。

接着組立式 CFRP ストランド試験片のストランドとタブの接着強度不足の対策のため、一体成形式 CFRP ストランド試験片を試作して静的強度の評価試験を行った。その結果、ストランドとタブの接着強度不足によると考えられるタブ内の滑りは対策できたが、T300-3000、T800-12000 とともに静的強度のバラツキが大きく安定した試験結果が得られなかった。このため、強度低下対策として成形過程におけるストランドの損傷防止及び巻付け硬化取外しタブ端部での応力集中緩和を行った結果、T300-3000、T800-12000 とともに静的強度のバラツキが小さく安定した試験結果が得られ、信頼性のある繊維方向静的強度の評価試験法を確立することができた。

(2) 一方向 CFRP 繊維方向強度の時間温度依存性をマトリックス樹脂の剪断弾性率の時間温度依存性と炭素繊維の引張強度のワイブル分布における形状係数から予測する方法について、信頼性の高い一体成形式 CFRP ストランド試験片を用いて検証を行った。T800-12000 について炭素繊維単体の引張強度試験、CFRP ストランドの動的粘弾性試験及び温度をパラメータとした静的強度試験を行った。

炭素繊維単体の引張強度はワイブル分布に従い、炭素繊維の長さが短いほど尺度パラメータは高くなるが、形状パラメータはほぼ一定であることが確認できた。CFRP ストランドの動的粘弾性試験の結果からマトリックス樹脂の剪断弾性率の温度依存性を算出した。CFRP ストランドの静的強度は炭素繊維単体と同様にワイブル分布に従い、温度が高くなるほど尺度パラメータは低くなるが、形状パラメータはほぼ一定の値であることが確認できた。

以上の試験結果に基づき、ローゼンモデルで予測した CFRP ストランドの静的強度の温度依存性は試験結果と良く一致しており、CFRP ストランドの静的強度の温度依存性の予測法を検証することができた。

(3) 一方向 CFRP の静的強度がワイブル分布に従う時、応力負荷履歴に対する破断応力が温度、時間及び破断確率の関数としてワイブル分布における尺度パラメータと形状パラメータ及びマトリックス樹脂の粘弾性特性で表すことができる。また、クリステンセンの粘弾性体の亀裂進展モデルによりクリープ破断時間は、静的強度の破断時間から求めることができる。これらの関係を用いて、マトリックス樹脂のクリープ試験結果と CFRP ストランドの静的強度試験結果からクリープ破断時間を統計的に予測した。

一方、一定の温度及び荷重における CFRP ストランド (T800-12000) のクリープ破断試験を行い破断時間と破断確率の関係を求めた結果、試験結果と予測結果とは良く一致しており、クリープ破断時間の統計的予測手法を検証することができた。

以上の結果より、CFRP の強度特性を最大限に活かした構造設計において最も重要な繊維方向の強度特性を評価するための試験法を開発するとともに、クリープ破断時間に関する予測手法を検証し、長期信頼性を確保するために必要な材料特性試験法を確立することができた。

論文審査の結果の要旨

炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics, 以下 CFRP と略称）は、軽量かつ高強度・高剛性を有することから航空・宇宙分野を始め、様々な工業分野で利用されてきている。

申請者は電機製造会社において長年に亘って CFRP 構造体の開発に携わってきた。長期信頼性を保証する一次構造部材に CFRP を使用するには、それに関わる諸特性を明らかにすることが重要であると認識し、とりわけ構造材に加わる負荷の大半を負担する繊維方向の強度を正確に評価しなければならないとの考えに至った。そこで、CFRP 繊維方向の強度を評価するための材料試験法さらには耐久性評価法の開発にこれまで取り組んできた。

本論文の目的は、CFRP の利点を最大限に活かした構造設計を行うに際して、その長期信頼性を確保する上で最も基本的な CFRP の繊維方向強度に関する設計データを取得するための材料特性試験法の確立を図ることにある。その成果は以下の通りである。

- (1) CFRP の繊維方向の静的強度の評価試験法を確立するため、構造依存性が最も小さいと考えられる樹脂含浸炭素繊維ストランド（以下 CFRP ストランドと略称）を試験片に選び、チャック部の構造および試験片の製法について改良を行った。破断荷重の大きい高強度の CFRP ストランドについては従来型のチャック部では滑りが多く認められ、破断強度のバラツキが大きく安定した試験結果が得られなかった。チャック部との一体式の CFRP ストランド試験片を開発し、様々な強度低下要因に対する対策を行った結果、静的強度のバラツキが小さい安定した試験結果が得られ、信頼性のある CFRP 繊維方向の静的強度の試験法を確立することができた。
- (2) (1) で開発した信頼性の高い一体成形式 CFRP ストランド試験片を用いて、CFRP 繊維方向の静的強度の温度依存性を評価した。その結果、静的強度はワイブル分布に従い、その形状係数は温度により変化しないが、温度の上昇によって尺度母数は明らかに低下することが分かった。前者は粘弾性クラックから導いたクリステンセンの理論に従い、後者は炭素繊維単体の強度のばらつきとマトリックス樹脂の粘弾性から予測されるローゼンの理論に従うことが分かった。これより CFRP ストランドの静的強度の時間依存性の予測法を検証することができた。
- (3) CFRP 繊維方向の静的強度の温度依存性がクリステンセンとローゼンの理論に従う時、クリステンセンの理論により任意の温度で任意の一定応力の下でのクリープ破断時間を統計的に予測できる。この予測結果は CFRP ストランドのクリープ破断試験を行い破断時間と破断確率の関係を求めた実験結果と良く一致し、CFRP ストランドのクリープ破断時間の統計的予測手法の信頼性を検証することができた。

以上の知見は長期信頼性の確保が最重要となる構造物に CFRP を適用する際の設計上の重要なツールを与えるものであり、工学上および工業上貢献するところ大である。よって、申請者は博士（工学）の学位を受ける資格があるものと認める。

氏名	たにだ　いくひろ 谷田　育宏
学位の種類	博士（理工学）
学位記番号	博乙　第52号
学位授与の日付	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項相当
学位論文の題目	生分解性高分子の高機能および高性能化に関する研究
論文審査委員	（主査）教授　大澤　敏　　　　　教授　小松　優 教授　尾関　健二　　　　　教授　小田　忍 金沢大学　教授　山岸　忠明

論文内容の要旨

環境調和材料として利用が期待されている生分解性高分子の普及には、用途拡大が重要な課題である。そこで本研究では、従来用途に捉われない生分解性高分子の新たな用途展開を目指した高機能・高性能化技術の開発を行った。生分解性高分子の従来用途としては土壤中に廃棄した場合を想定した、農業用フィルムや植木ポットなどが挙げられる。しかしながらそれ以外の用途としては発展途上といえる。環境調和材料としてのメリットを最大限に活用し高機能・高性能化することができれば、多岐の分野において今後の製品開発に大きな影響を及ぼすことが期待される。そこで本研究では工業的に簡便な手法を用いて、微生物や植物の有用な機能を利用することによる高機能および高性能な生分解性高分子材料を開発し、多方面への用途展開を図った。本研究では以下の高機能・高性能化技術を提案しその性能を明らかにした。

1. 生分解性高分子表面への微細構造付与と微生物付着特性

融点が低く成形性に優れた生分解性高分子であるポリ（ ϵ -カプロラクトン）を用いて、溶融転写法により表面に種々の微細構造を構築し、液中での微生物の表面付着性を調べた。本結果から10 μ m～30 μ mの微細構造にPCL分解能を有し安全性の高い麴菌の強固な付着が認められた。工業的に簡便な手法で生分解性高分子表面の微細構造を制御することにより、微生物付着性を制御することができる重要な知見を得た。この特性をもとに微細構造を付与した麴菌付着基板が作製でき用途拡大における基礎技術となった。

2. 麴菌による生分解性高分子の衛生的分解

生分解性高分子表面に微細構造を構築することは有用な麴菌だけでなく、大腸菌などの有害微生物の付着も促すことになる。そこで、予め微細構造に麴菌を強固に付着させたPCLシートにて大腸菌の表面付着抑制効果を調べ、衛生的な分解が可能な構造の構築を目指し

た。麴菌による PCL 分解試験の結果、表面が平滑な PCL シートに比べて 20 μ m メッシュ PCL シートは約 4 倍の分解促進効果が認められた。また、大腸菌培養液に浸漬させた麴菌付着 PCL シートは、表面が平滑な PCL シートでは大腸菌の繁殖が確認されたのに対し、20 μ m メッシュ転写 PCL シートにおいて顕著な大腸菌付着抑制効果が認められた。これより、微細メッシュ PCL シートにおいて衛生的分解構造を構築することができた。

3. 水溶性有害物質の高分解性担体の開発

麴菌の強固な表面付着基板を環境浄化用担体として利用しホルムアルデヒドなどの水溶性有害物質の分解試験を行い性能評価した。その結果、麴菌付着担体は 200ppm 濃度のホルムアルデヒド水溶液中に浸漬させると 3 週目で残留濃度がゼロとなり、麴菌の孢子のみを浸漬させた場合と比べて約 2.5 倍の高い分解促進効果が認められた。また、生分解性高分子と麴菌の栄養源を混練後、微細メッシュ構造を転写し麴菌を繁殖させた担体は 100 日後においてもホルムアルデヒドの高い分解性能を有することが示された。これにより、長期的な分解性能維持環境浄化担体を実現した。

4. 植物構造を模倣した撥水性生分解性高分子基板の開発

生分解性高分子表面に、撥水性植物の葉の表面構造に類似の構造を転写し、撥水性と抗菌性を付与する方法を考案した。超撥水性を示すサトイモの葉の表面構造を観察したところマイクロスケールの周期構造をもつことが分かった。さらに、同植物より抽出したワックス成分を分析した結果、ケトンを含む 12-トリコサノンに類似の構造であることが分かった。そこで、マイクロスケールの凹凸をもつワイヤメッシュシートを生分解性高分子に溶融転写することによりサトイモの葉と類似の構造を構築し、その後、12-トリコサノンおよびステアリン酸を塗布したところ 110° の高撥水性表面が得られた。さらに、この表面には水滴の滑落性能や大腸菌の付着を抑制する衛生的効果が認められた。

5. 天然色素で着色した生分解性高分子材料の開発

環境調和材料の観点から、生分解性高分子に有害性が危惧される着色剤を添加することはできない。そこで安全な植物由来の天然色素で生分解性高分子を着色することにより、加飾関連分野や識別関連分野への用途展開を目指した。紫外線暴露下では天然色素着色生分解性高分子は退色しやすい。そこで、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤に構造が類似したタマネギ外皮由来のケルセチン誘導体を添加したところ高い退色抑制効果が認められた。

以上の様に、様々な用途展開が可能な高機能・高性能生分解性高分子を提案した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、資源循環型社会を実現するための方法の一つとして生分解性高分子の普及に着目し、その用途拡大のために必要な高機能・高性能化技術に関して、申請者が9年間かけて行った研究の成果をまとめたものである。論文の主要な部分は、国内外の査読論文5編と国際会議におけるProceedings 2編で構成されている。第1章は諸言であり、高分子の用途全般を外観し、既存の合成高分子の15%以上が環境循環型の生分解性高分子に代替できること、さらに代替率を上げるために必要な分野は、環境関連分野、食品衛生分野、装飾分野であることを明確にしている。その上で、次世代型生分解性高分子に要求される機能と性能として、有害物質の分解性、抗菌性、撥水および親水性、着色性、耐久性が必要であることを示している。本研究の特徴は、工業的に実用可能な手法を用いて微生物や植物の有用な機能を利用することによる高機能および高性能な生分解性高分子材料を開発し、多方面への用途展開を図った点にあるといえる。このように、環境調和材料としてのメリットを最大限に活用し高機能・高性能化することができれば、今後の製品開発に大きなインパクトを与えることが期待される。

第2章～第7章は上述の高機能および高性能化技術に関する基礎および応用研究の成果が述べられており、第8章は結論である。以下に本研究で得られた主な成果を示した。

第2章では、融点が低く成形性に優れた生分解性高分子であるポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)を用いて、溶融転写法により表面に種々の微細構造を構築し、液中での微生物の表面付着特性を調べ、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ の微細構造にPCL分解能を有し安全性の高い麴菌の強固な付着が認められることを明らかにしている。工業的に簡便な溶融転写法で生分解性高分子表面の微細構造を制御することにより、微生物付着性を制御することができる重要な知見を得ている。この特性をもとに微細構造を付与した麴菌付着基板が作製でき環境浄化用途への応用展開の基礎技術を確立した。

第3章では、生分解性高分子表面に微細構造を構築することで有用な麴菌だけでなく、大腸菌などの有害微生物の付着も促すという問題の解決策を示している。予め微細構造に麴菌を強固に付着させた生分解性高分子を作製し、大腸菌の表面付着を抑制して、衛生的な分解が可能な構造の構築を試みている。その結果、表面に $20\mu\text{m}$ メッシュ凹凸構造を転写したシートは生分解性高分子には顕著な大腸菌付着抑制効果が認められ、分解速度も4倍に向上した。このように生分解性高分子を衛生的に分解する構造を示し、食品・衛生分野での応用を可能にした。

第4章では、麴菌が強固に付着した基板を環境浄化用担体として利用し、ホルムアルデヒドなどの水溶性有害物質の分解性能を明らかにしている。麴菌付着担体を200ppmのホルムアルデヒド水溶液中に浸漬させると1週間で残留濃度がゼロとなり、麴菌のみを浸漬させた場合と比べて約2.5倍の高い分解促進効果が得られた。また、生分解性高分子と麴菌

の栄養源を混練した後、表面に微細メッシュ構造を転写した担体は 100 日後においてもホルムアルデヒドの高い分解性能を有することが示され、これにより、長期的な分解性能を維持した環境浄化担体を実現した。

第 5 章では、生分解性高分子表面に、撥水性植物の葉の表面構造に類似の構造を転写し、撥水性と抗菌性を付与する方法を考案している。超撥水性を示すサトイモの葉の表面構造を観察したところマイクロスケールとサブミクロンスケールの二重周期構造をもつことを明らかにし、さらに、同植物表面より抽出したワックス成分がケトンを含む 12-トリコサノンまたは長鎖脂肪酸に類似の構造であることを明らかにした。マイクロスケールの凹凸を生分解性高分子に溶融転写後、12-トリコサノンおよびステアリン酸を塗布したところ 110° の高撥水性表面が得られ、この表面には水滴の滑落性能や大腸菌の付着を抑制する衛生的効果が認められた。一方、第 6 章では、生分解性高分子にセルロース繊維の類似構造を転写し-OH 基を導入すると超親水構造が得られ、保水性材料としての応用が可能であることを示した。

第 7 章では、生分解性高分子に添加されてきた有害な合成着色剤を安全な植物由来の天然色素に代替し、加飾関連分野や識別関連分野への用途展開を試みている。紫外線暴露下では天然色素が退色しやすい問題点をベンゾフェノン系の紫外線吸収剤に構造が類似したタマネギ外皮由来のケルセチン誘導体を添加することで退色の抑制に成功している。これにより、加飾分野、退色を利用した色彩センサー分野での応用を可能にした。

以上の様に、本論文は、応用展開が可能な次世代型の高機能・高性能な生分解性高分子を提案し、その基礎的知見と実用例を示しており、博士（理工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。