



キオキサン<sup>①</sup>の表面集積のための原動力として、フルオロアルキル鎖による表面自由エネルギーを下げようとする効果と共に、熱アニール処理が寄与していることを明らかにした。

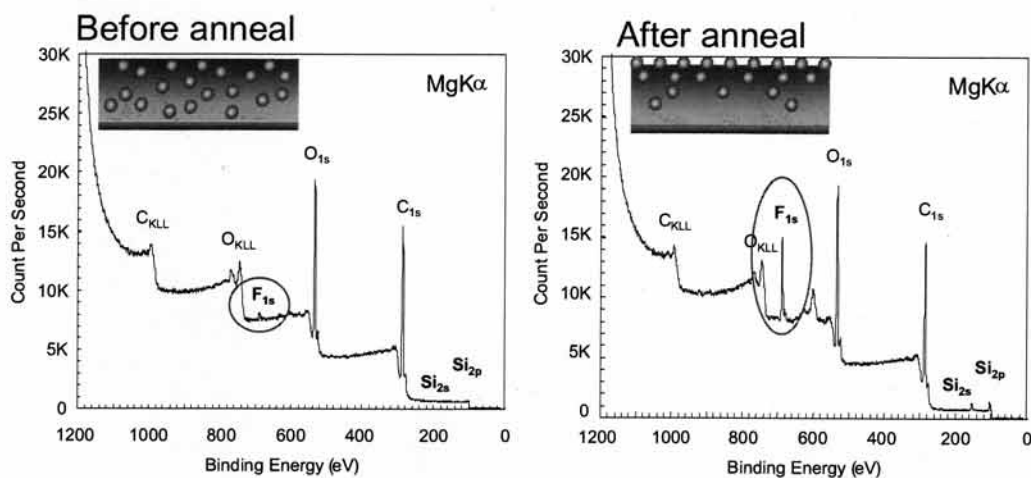


図1 熱アニール処理前後のXPSサーベイ・スペクトル (Takeoff Angle: 90° )

また、表層から 2nm までの間に 70%ものフッ素含有シルセスキオキサンが集積していることから、僅かな添加でも表層近傍には高濃度でフッ素含有シルセスキオキサンを集積することが可能である。そのため、従来であれば一定量以上の添加が必要になるエッチング耐性の付与を僅かな添加で達成できる。

以上の結果から、フッ素含有シルセスキオキサンは、僅かな量で表面に機能を付与することが可能な新しい表面改質材料として有用であることが明らかになった。

### 第3章 フッ素含有シルセスキオキサンポリマーを用いたエポキシハイブリッド皮膜の表面特性制御

原子移動ラジカル重合開始能を有する長鎖フッ素含有シルセスキオキサンの合成、及び当該開始剤を用いたポリ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート)の合成を行った。得られたポリマーを用いたエポキシハイブリッド皮膜の表面集積性を評価し、フルオロアルキル鎖長の長さ由来するフッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性の向上と表面自由エネルギーの低下効果を確認した。長鎖のフルオロアルキル基を有するフッ素含有シルセスキオキサンが、より高濃度で表面に集積する傾向にあることが確認された。この表面集積性の向上には、フルオロアルキル基の鎖長の長さ起因するフッ素含有シルセスキオキサンの集合作用の強化が寄与しているものと思われる。長鎖のフルオロアルキル基は、それ自体が持つ低表面自由エネルギーに加え、シルセスキオキサンの集合作用を強化できることから、優れた表面改質機能を有している。

架橋性部位として側鎖にエポキシ基を有するポリマーを用いることで、バルクを形成する樹脂に表層を覆うフッ素含有シルセスキオキサンを固定化することができ、表面状態の固定化、表面機能の固定化を達成した。加えて、架橋性部位の導入により膜強度の向上及び基材への密着性向上といった膜質の改善が図られていることを確認した。

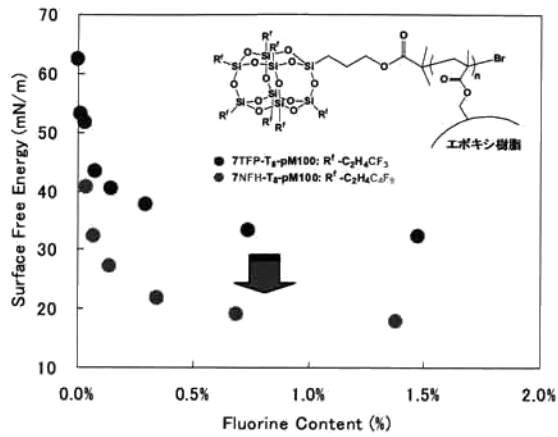


図2 皮膜中のフッ素濃度と表面自由エネルギーの関係

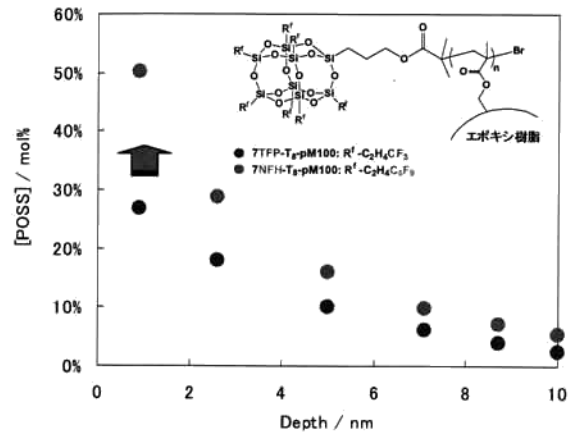


図3 エポキシハイブリッド皮膜のXPSデプスプロファイリング

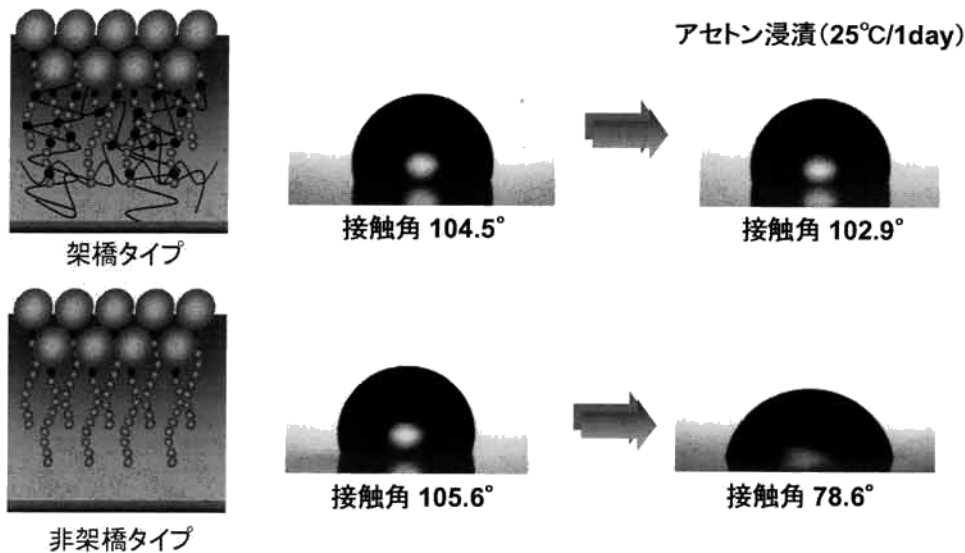


図4 表面状態の固定化の有無によるアセトン浸漬前後での撥水性変化

加熱によるフッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性の向上効果と硬化反応の促進との協奏的な皮膜形成において、どちらの効果が支配的であるかを検証するため、硬化反応に影響を与える因子（酸発生剤濃度、硬化温度）及び表面集積性に影響を与える因子（フッ素含有シルセスキオキサン濃度）を変えてエポキシハイブリッド皮膜を作製し、その表面特性を評価した。結果、フッ素含有シルセスキオキサン濃度の低い場合は硬化反応の促進が支配的で、フッ素含有シルセスキオキサン濃度が高くなるにつれて表面集積性の寄与が大きくなり、表面自由エネルギーが極小値を示す硬化条件が存在することを明らかにした。極小値を示す硬化条件では、表面集積性の向上効果と硬化反応による固定化とのバランスが良く、効果的な表面改質に適した硬化条件であったことが分かる。以上の結果から、フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性を、より効率的に利用するための樹脂設計、硬化条件設定の最適化に必要な指針が明らかになった。

#### 第4章 フッ素含有シルセスキオキサンを用いた耐熱・光学コーティング膜の表面特性制御

コーティング膜を形成するバルク樹脂層の耐熱性・透明性の付与を目的としたダブルデッカー型シルセスキオキサンポリマーの合成、及び表面改質性の付与を目的としたフッ素含有シルセスキオキサンが側鎖にグラフトされたポリマーの合成を行った。それぞれのポリマーを混合してコーティング膜を作製し、その表面特性を評価した結果、フッ素含有シルセスキオキサンの僅かな添加で表面自由エネルギーの低下がみられたことから、フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積特性はグラフトポリマーを用いた場合でも保持されていることを確認した。

グラフトポリマーの合成にはフリーラジカル重合法を用いることができるため、より工業的な汎用性の高い樹脂設計が可能になる。コーティング膜を形成する樹脂成分はガラスと同等の透明性を有しており、紫外線劣化の少ない耐光性に優れた材料であることに加えて、樹脂層は300℃以上の耐熱性を有していることから、耐熱・光学コーティング材料として有用であることを確認した。フッ素含有シルセスキオキサンの添加によるバルク

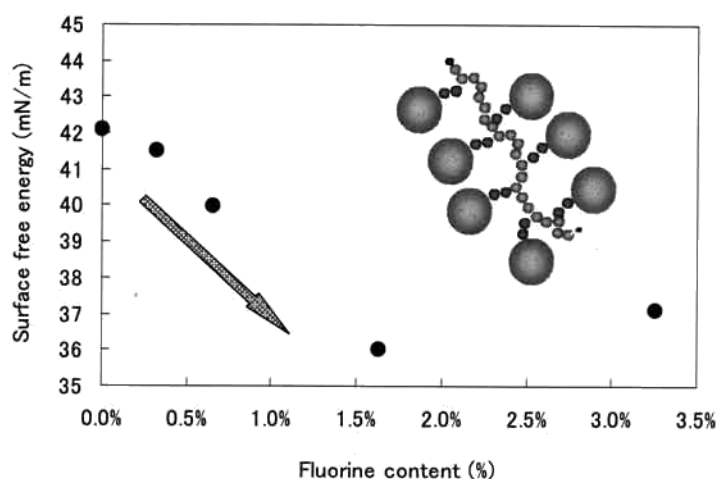


図5 フッ素含有率と表面自由エネルギーの関係

特性への影響はみられず、バルクを形成するダブルデッカー型シルセスキオキサンの透明性、耐熱性を損なわずに表面特性のみを制御することが可能な材料であることを確認した。

工業的な汎用性の高い手法の利用が可能であること、及びバルクの特性に影響を与えずに表面のみを僅かな使用量で改質できることから、フッ素含有シルセスキオキサンの応用分野の拡大が期待できる。

#### 第5章 総括

以上のように、フッ素含有シルセスキオキサンの特徴である表面への集積性を詳細に検証すると共に、表面状態の固定化の達成及び工業的な汎用性の高い手法を用いて耐熱・光学コーティング材料としての有用性を実証した。フッ素含有シルセスキオキサンは少量で効果を発揮する高機能な表面改質材料となり得る。フッ素含有シルセスキオキサンの特徴を活かすことで基板表面に防汚性や指紋拭き取り性といった機能を付与でき、タッチパネル用途や液晶ディスプレイのガラス基板代替をターゲットとした新たな光学基板材料への展開が可能となる。

# 論文審査結果の要旨

有機-無機ハイブリッド材料は、有機材料および無機材料単独では見出せない特性が期待できる。かご型構造を有するフッ素含有シルセスキオキサンは、有機-無機ハイブリッド材料の前駆体、特に表面への機能性付与材料として優れた特徴を有しているが、その構造と機能発現との相関は明らかではない。以上の観点から、本論文はフッ素含有シルセスキオキサンの表面への集積機構と表面改質剤としての応用をまとめたものであり、全5章で構成されている。

第1章では緒言として、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、原子移動ラジカル重合開始能を有するフッ素含有シルセスキオキサンを用いて、フッ素含有シルセスキオキサンを「頭」に、有機セグメントを「尻尾」に持つおたまじゃくし型構造のポリマーを合成している。ポリメチルメタクリレートとのブレンドコーティング膜の表面特性を評価し、フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積のための原動力に熱アニール処理が寄与していることを明らかにしている。少量で高濃度の集積状態の構築が可能であり、表面改質剤としての有用性を見出している。

第3章では、フルオロアルキル鎖長の異なるフッ素含有シルセスキオキサンを用いたエポキシハイブリッドコーティング膜を作製している。フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性と鎖長との関係性を明らかにすると共に、架橋構造を導入することで表面状態の固定化に成功している。さらに、フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性を効率的に利用するための樹脂設計、硬化条件設定に必要な指針を提案している。

第4章では、フッ素含有シルセスキオキサンポリマーを用いた耐熱・光学コーティング膜について述べている。膜形成材料にダブルデッカー型シルセスキオキサンポリマーを採用し、耐熱性、透明性に優れたコーティング膜を構築している。また、フッ素含有シルセスキオキサンポリマーの合成法として汎用性の高いフリーラジカル重合法を採用することで、材料としての工業的価値を高めることにも成功している。

第5章では本論文の研究成果を総括している。

以上要するに本論文は、フッ素含有シルセスキオキサンの表面集積性の機構の解明と、工業的に利用可能な表面改質材料への応用をまとめたものであり、高分子化学および応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。