

論文内容要旨 (和文)

平成 29 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 傅 茂 鈞

論文題目 Functionalization of Triazine-based Aromatic Polymers and Its Application to High Refractive Index Materials(トリアジン環を有する芳香族系高分子の機能化と高屈折率材料への応用)

高い透明性もつ高屈折率 (high- n) ポリマー材料は、様々な光学デバイスの重要部材に用いられている。特に、近年の超薄型レンズ、CMOSイメージセンサ用マイクロレンズ等の高機能な光学デバイスでは、1.7以上または1.8以上の非常に高い屈折率 (n) が要求されている。有機-無機ハイブリッド材料の台頭により、材料の超高屈折率化が達成されつつあるが、光学特性や透明性を保ちつつ、しかも加工性に富んだ射出成形可能な単一高分子材料の創出は極めて限定的である。本論文では、トリアジン骨格の特異な化学的・物理的性質に着目し、トリアジン骨格の化学的性質への理解を深めると共に、一連のトリアジン骨格を有する新規光学材料を系統的に合成し、それらサンプルの熱特性、屈折率、透明性、複屈折率の評価結果について記述した。

第一章では、high- n 材料に関する背景および国内外の開発動向、トリアジン骨格の化学、および本研究の目的と位置付けについて多面的に論述した。

第二章では、トリアジン骨格の化学的性質への理解を深化を図るため、トリアジン環を有するポリシアヌレートとベンゾオキサジン誘導体間の硬化システムについて詳細な検討を行った。硬化反応には以下のステップが含まれる：(1) ベンゾオキサジンの開環反応、(2) トリアジンエステルへのベンゾオキサジンの挿入反応、(3) トリアジンエステルのイソシアヌレートへの転位反応。硬化反応では、ベンゾオキサジンの自己重合反応が併発し、架橋体にフェノール基 (Ph-OH) が導入されることが分かった。この副反応を抑制するため、ベンゾオキサジン環上のすべての反応部位をメチル基で置換した。その結果、モデル反応においてPh-OHの形成はなく、低誘電率・熱硬化性材料を志向した有用な硬化システムを見出した。本成果が、成形加工後の化学安定性を高めることができるトリアジン骨格由来のポリマー硬化システムとして確立されれば、大変意義深い。

第三章では、トリアジン骨格を有する新規ポリ(フェニレンスルフィド) (PPS) を合成し、それらの化学構造と光学特性の相関関係を明らかにすることにより、これまで課題となっていた高屈折率と低複屈折率の間の二律背反の払拭に成功した。主鎖にトリアジン骨格をもつ高 n 、高硫黄含有率、高透明のPPS材料を開発するため、異なるリンカー (-O-および-NH-結合) を介してさまざまなペンダント基を持つ6種のモノマーT1~T6を新たに設計・合成した。PPS (P1-P6) の合成は、それぞれT1~T6および市販の芳香族ジチオールである4,4'-チオビスベンゼンチオールの重縮合により達成された。光学特性解析の結果、得られたP1-P6は、高い n_d 値 (n_d : 1.6902-1.7169 @ 633 nm)、高い光透過性 ($T\% > 90\%$ @ 400 nm) および低い複屈折率 ($\Delta n = 0.0015-0.0042$) を示した。すべてのPPSは高い n_d 値 (1.6340~1.6654) を示し、可視領域だけでなく赤外-近赤外領域にも適用できる高屈折率・高透明トリアジン含有PPS材料の開発に成功した。特に、水素結合をポリマー鎖に導入することにより、分子間相互作用が向上し、屈折率を高められることが明らかとなった。

第四章では、高屈折率、高透明、完全無色、高硫黄含有率およびアルカリ水溶液可溶性のトリアジン骨格含有PPSの設計および合成を行った。実際に、ヒドロキシ基および置換tert-ブチル基を側鎖にそれぞれ持つ2つの新規トリア

ジシ含有モノマーT1' およびT2' を合成した。さらに、T1' /T2' および4,4'-チオビスベンゼンチオール/ベンゼン-1,3-ジチオールを用いた重縮合により目的のPPSの合成にも成功した。得られたPPSサンプルは、高屈折率およびアルカリ水溶液への高い溶解性を示した。さらに、これらのPPSは、高い屈折率 (n_{av} : ~1.7530 @ 633 nm)、高い光透過性 ($T\% > 90\%$ @ 400 nm)、低い複屈折率 ($\Delta n = 0.0014-0.0080$)、および良好なアルカリ溶解性を示した。本研究により開発したPPSのアルカリ水溶液への可溶性は、高屈折率フォトレジストへの高い適合性を示唆している。

第五章では、本論文内容を総括するとともに将来展望について論述した。

論文内容要旨 (英文)

平成 29 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 _____ 傅 茂鈞



論 文 題 目 Functionalization of Triazine-based Aromatic Polymers and Its Application to High Refractive Index Materials

The development of high-refractive-index (high- n) polymers (HRIPs) with high optical transparency has led to a revolution in our daily life. Nowadays, a very high- n value with over 1.7 or even 1.8 is highly desired in the optical devices, such as super thin glasses lens and CMOS image sensors, to ensure their high performance. However, to balance all the desired properties in a single material is still a challenge for the researchers in this field. In this thesis, a series of triazine-based polymers were synthesized to accomplish high- n values, high transparency and low birefringence values, showing a high potential in optical applications, offering a new strategy to balance the desired properties in a single polymer. This thesis can be divided into five chapters.

In the first chapter, the background introducing recent progresses of the development of high- n polymers, the applications to high- n materials, triazine chemistry and the purpose/potential of this research are widely described.

In the second chapter, the curing system of polycyanurate/benzoxazine was investigated in detail. The results showed its high potential not only in the low- k materials but in the curing process of triazine-based polymers which could enhance their stability and thermal/mechanical properties after forming processing.

In the third chapter, a series of novel triazine-based poly(phenylene sulfide)s (PPSs) were synthesized, exhibiting the high- n value up to 1.7169 with low birefringence value (0.0015) with maintaining transparency ($T\% > 90\%$ @400 nm). The results indicated that, by introducing the hydrogen bonding into the polymer matrix, the refractive index could be further enhanced, which offers a new design concept for accessing to high- n materials.

In the fourth chapter, a series of novel alkaline-soluble triazine-based PPSs were synthesized through the side chain modification. Indeed, the alkaline-soluble, transparent ($T\% > 90\%$ @400 nm) and high- n PPSs (1.7530 @633nm) could be obtained, showing a high potential in the application to high- n photoresist materials.

In the fifth chapter, the summary and future prospects of this thesis are described.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 2年 2月 5日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

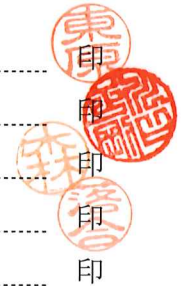
主査 東原 知哉

副査 川口 正剛

副査 森 秀晴

副査 落合 文吾

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 傅 茂鈞		
論文題目	Functionalization of Triazine-based Aromatic Polymers and Its Application to High Refractive Index Materials (トリアジン環を有する芳香族系高分子の機能化と高屈折率材料への応用)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 2年 1月 29日～ 令和 2年 2月 5日
論文公聴会	令和 2年 2月 5日	場 所	工学部10-405教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 2年 2月 5日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、特異な化学反応性を示すトリアジン誘導体に着目し、これらを用いた芳香族系高分子の架橋システムの構築および高屈折率材料への応用について記述されている。第1章では、トリアジン誘導体の化学的性質や反応性について概観するとともに、これまでの高屈折率材料の分子設計指針について現状をまとめつつ、問題点の提起と解決法の提案を行っており、研究の背景と意義について明確に論述している。第2章では、トリアジン誘導体の特異な反応性に着目し、ポリシアヌレートとベンゾオキサジン誘導体との架橋反応を詳細に検討しており、低誘電・熱硬化性材料および高屈折率材料への応用の可能性を示している。第3章では、トリアジン骨格を有し、かつ高い硫黄含有率を有する新規ポリ(フェニレンスルフィド)の合成に成功しており、本材料を用いたフィルムが、633 nmの波長を有する光に対して1.6902~1.7169の高屈折率、高い透明性(400 nmの波長を有する光の透過率90%以上)および低い複屈折率($\Delta n = 0.0015 \sim 0.0042$)を示すことを見出している。特に、側鎖アミノ基の水素原子とトリアジン環の窒素原子との間に形成し得る水素結合により、ポリ(フェニレンスルフィド)主鎖とトリアジン骨格を介した側鎖がほぼ直交することが分かり、分極の異方性をキャンセルすることで低複屈折率($\Delta n < 0.002$)の達成に至ったと結論づけている。第4章では、感光性材料への応用を志向し、アルカリ現像可能な高屈折率材料の創成を行っている。実際に、トリアジン骨格を有するポリ(フェニレンスルフィド)への水酸基または酢酸 *tert*-ブチル側鎖基の導入に初めて成功している。また、本材料を用いたフィルムが、633 nmの波長を有する光に対して1.6490~1.7530の高屈折率、高い透明性(400 nmの波長を有する光の透過率90%以上)、低い複屈折率($\Delta n = 0.0014 \sim 0.0080$)を示し、さらに *tert*-ブチル側鎖基を有する材料においては、脱保護後にアルカリ水溶液(2.38 wt%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)への可溶性を示すことを明らかにしている。第6章では全体を総括するとともに、結論および将来展望について論述している。

本論文に関連する成果は、学術雑誌に2報(内、筆頭著者論文2報)掲載され、国内外の学会・シンポジウムで14件発表している。特許についても2報公開されている。以上を総合的に判断し、本論文の成果は、博士(工学)の学位論文の研究成果として審査基準を満たしており、合格と判定した。本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文の口頭発表45分と質疑応答30分により実施した。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき、論理的かつ明確に述べられており、質疑に関する的確な応答がなされた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。