

氏 名	やま うち かず ひろ 山 内 一 浩
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2480 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Analytical Studies of Complex Microdomain Structures of Block Copolymers by a Novel Technique (新規手法によるブロック共重合体の複雑なマイクロ相分離構造の解析) (主 査)
論文調査委員	教 授 橋 本 竹 治 教 授 吉 崎 武 尚 助 教 授 堂 寺 知 成

論 文 内 容 の 要 旨

ブロック共重合体の形成するマイクロ相分離構造のナノテクノロジー分野における産業利用が望まれる現状において、本論文は、マイクロ相分離構造の多様性とその成否の鍵を握るとし、ブロック共重合体の構造形成過程を利用した新たなマイクロ相分離構造の創製・制御法並びに多相からなるマイクロ相分離構造の新規解析法を提案したものであり、序論一章と本論六章から構成されている。

第一章は序論であり、3種の異種高分子 A, B, C からなる ABC トリブロック共重合体の2段階の構造形成を利用した構造制御法、高濃度下におけるブロック共重合体の重合過程を利用した構造制御法の2つの新規構造制御法を提案している。両者ともに全く新しい発想に基づくマイクロ相分離構造の創製・制御法であるが、その複雑な構造形成過程を解析するための適切な解析手法は、これまで知られていなかった。その解析手法の確立のために必要な課題を、(i)最終的に得られた複雑な多相構造をどのように観察するか、(ii)最終構造に至る構造形成過程をどのように観察するかという2点に集約している。課題(i)については第二章から第四章、課題(ii)については第五章から第七章でその解決法を明示している。

第二章では、ABC トリブロック共重合体に代表される多成分多相構造の透過型電子顕微鏡 (TEM) による新規観察法、各相間で異なるコントラストを得て多相構造を明確に観察する手法について紹介している。非弾性散乱電子線を利用して像を結像するエネルギーフィルタ電子顕微鏡 (EF-TEM) 法を応用することで、従来の観察法ではコントラストが得られず観察不可能であった3種の異なる置換ポリアセチレンからなる ABC トリブロック共重合体の3相マイクロ相分離構造観察に成功し、TEM 観察の適用範囲をコントラストが弱い高分子材料にまで格段に広げることができた。

第三章では、複雑な形状の多成分多相マイクロ相分離構造の新規観察法について紹介している。TEM 像は3次元物体の投影像であるため、構造が複雑な場合、もとの3次元構造を TEM 像から予測することは極めて困難である。ここでは、電子線トモグラフィーによる傾斜像のシリーズ画像から3次元再構成像を得ることにより、ポリスチレン (PS)、ポリイソプレン (PI)、ポリジメチルシロキサン (PDMS) からなる ABC スターブロック共重合体の3次元構造観察を行い、3相すべてが湾曲したシリンダー構造を形成していることを明らかにしている。湾曲したシリンダー状の構造の存在を、電子線トモグラフィーによる3次元構造観察により初めて証明した。

第四章では、第三章で紹介した ABC スターブロック共重合体の3次元構造観察結果の詳細について議論している。第三章で得られた ABC スターブロック共重合体のシリンダー構造は同一配向を持つ領域 (グレイン) が極めて小さいが、その原因がシリンダー構造の湾曲にあると考え、ABC スターブロック共重合体にホモポリマーを混合することにより3成分の組成を変化させ湾曲を解消する実験を行っている。その結果、ある組成比においてシリンダー相の湾曲が解消され、グレインサイズが、飛躍的に増加することを発見し、3成分スターブロック共重合体の形成する3つのシリンダー相が正方格子状に充填するために最適な3成分間の組成比が存在することを示した。以上の結果は、第三章で紹介した新規構造観察法の材料研究への展開を果たしたものであり、第二章、第三章で紹介した多成分多相構造の新規観察法の有用性を証明している。

第五章では、ABCトリブロック共重合体の2段階の構造形成過程、つまり、3成分のうちのある1成分が最初にマイクロ相分離し、その構造の存在下でさらに残りの2成分がマイクロ相分離する構造形成過程について紹介している。2段階の構造形成過程がABCトリブロック共重合体に普遍的なものと考え、その構造形成過程の直接観察がABCトリブロック共重合体のマイクロ相分離構造の創製・制御につながるのと視点から、直接観察の対象試料としてPI、重水素化ポリスチレン(DPS)、ポリビニルメチルエーテル(PVME)からなるABCトリブロック共重合体を選択し、その合成に初めて成功している。試料中のDPS成分とPVME成分は昇温によりマイクロ相分離する下限無秩序—秩序転移(LDOT)型の相挙動を示すため、室温においては、DPS成分とPVME成分は相溶し、PI成分のみがマイクロ相分離した状態にあるが、昇温によりDPS成分とPVME成分のマイクロ相分離が達成される。よって本試料の構造形成過程が上記の2段階のマイクロ相分離を果たすものであることが示されている。

第六章ではABCトリブロック共重合体の2段階の構造形成過程のその場観察結果について紹介している。温度変化による3成分系の相構造変化を小角散乱法により追跡するにあたり、原子による散乱能が中性子線とX線で大きく異なることに着目し、3成分に対し異なるコントラストを与えることを可能にする小角中性子散乱(SANS)と小角X線散乱(SAXS)を相補的に用いた手法を開発している。第五章で合成したABCトリブロック共重合体の散乱測定におけるコントラストは、SANS測定では重水素化したDPS成分のみが強調され、SAXS測定ではDPSとPVME間の散乱コントラストが得られないことから、PI成分のみが強調される。つまり、両測定で注目する成分が異なるため、両測定で得られる相補的で異なる知見を比較できる。その結果、系全体の構造形成過程の解明に成功している。

第七章では、高濃度下におけるブロック共重合体の重合過程を利用する構造制御法を提案している。これは、重合反応中にマイクロ相分離構造を出現させ、さらにマイクロ相分離構造内で重合反応を進行させることによってモルフォロジーを変化させる手法であり、合成されたブロック共重合体の溶媒キャスト過程における構造形成とは全く異なる構造形成過程を利用したものである。この過程のその場観察法として、中性子線の物質透過性の大きさに着目し、時分割SANS法により、DPSとPIからなるジブロック共重合体の重合過程における、高分子鎖の成長反応からマイクロ相分離構造の出現、モルフォロジー転移に至る一連の構造変化の直接観察に成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文はブロック共重合体の構造形成過程を利用した新たなマイクロ相分離構造の創製・制御法並びに多相マイクロ相分離構造の新規解析法を提案したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ABCトリブロック共重合体に代表される複雑な多成分多相構造の構造解析法として、非弾性散乱電子を利用して像を結像するエネルギーフィルタ電子顕微鏡(EF-TEM)法と、3次元構造観察を可能にする電子線トモグラフィー法を提唱し、従来の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察法ではコントラストが得られず観察不可能な試料や、構造の複雑さのため3次元構造をTEM像から予測することが困難な試料に対する電子顕微鏡観察の適用範囲を格段に広げた。
2. 3種の異種高分子A, B, CからなるABCトリブロック共重合体について、3成分のうちのある1成分を最初にマイクロ相分離させ、その構造の存在下でさらに残りの2成分をマイクロ相分離させる2段階の相分離過程を利用した構造制御法を提唱した。2段階の相分離過程はABCトリブロック共重合体に普遍的なものと考え、その手法が多彩なマイクロ相分離構造の創製・制御法であることを明示している。2段階の相分離過程の直接観察手段として、成分高分子のX線と中性子線に対するコントラストの相違を利用して小角X線散乱法と小角中性子散乱(SANS)法を相補的に用いる手法を見出し、3成分の相挙動の識別に関する問題を解決してその解析に成功した。
3. 高濃度下でブロック共重合体の重合を行い、重合反応中にマイクロ相分離構造を出現させ、さらにマイクロ相分離構造の内部で重合反応を進行させることによりモルフォロジーを変化させる構造制御法を提唱した。これは、一般的に行われているブロック共重合体に対するキャスト溶媒の選択性を利用した手法とは全く異なる。構造形成過程のその場観察には、中性子線の物質透過性の大きさに注目し、時分割SANS測定により重合過程における高分子鎖の成長反応からマイクロ相分離構造の出現、モルフォロジーの転移に至る一連の構造変化の直接観察に成功した。

以上、本論文は複雑な構造形成過程の直接観察から最終構造の決定に至る一連の解析手法を提供しているが、その手法は

多成分多相系高分子材料に広く応用できる普遍性をもつものである。またそれと同時にモルフォロジーの多様性拡大，ナノパターンの構造制御の可能性を示し，工学的にも貢献するところが少なくない。よって，本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成17年1月24日，論文内容とそれに関連した事項について試問した結果，合格と認めた。