

(論文内容の要旨)

本論文は、高分子ブレンド薄膜の相分離と脱濡れ現象の解明を目指して、その構造と構造生成過程を時間分割静的光散乱法、原子間力顕微鏡、近接場光学顕微鏡、位相差光学顕微鏡法及び中性子反射率法を用いて測定した結果をまとめたものであり、全7章から成る。各章の要旨を以下に述べる。

第1章は序論であり、これまでの高分子ブレンド薄膜研究等を概観し、本研究の背景について述べている。

第2章では、静的光散乱法と中性子反射率法の基礎理論及び本論文で用いた装置の性能・特性をまとめている。

第3章では、膜厚が40nmから65 μ mのポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル(PS/PVME)の高分子ブレンド薄膜を用いて、二相領域における相分離と脱濡れ構造及びその構造形成過程を光学顕微鏡、原子間力顕微鏡、静的光散乱法により調べている。その結果、40nm以上の膜厚では4つの膜厚領域に分類できることを明らかにした。すなわち、膜厚が15 μ m以上ではバルク状態で見られる通常のスピノーダル型の相分離が発現するが、膜厚が15 μ m以下で1 μ m以上の領域ではスピノーダル型の相分離は発現するが、その濃度揺らぎは膜厚により抑制されるために、相分離の特性波長が減少する。1 μ m以下で200nm以上の領域では、脱濡れと相分離現象が同時に発現し、それらの特性波長が混在する。膜厚が200nm以下では誘導期を経て脱濡れ現象のみが発現することが明らかとなった。

第4章では、高分子鎖のサイズである慣性半径の2倍よりも薄い膜厚領域でのPS/PVME薄膜の相分離と脱濡れの構造及び構造形成過程について調べている。膜厚が慣性半径の2倍以上では成膜直後では表面が平坦な均一膜を生成するが、慣性半径のおよそ2倍以下の膜厚では、成膜直後からブレンドの一相領域であるにも関わらず、脱濡れが発現することが明らかとなった。一方、二相領域では初期状態によらず、最終的には、ドロップレット状の脱濡れ構造を形成することが明らかとなった。このドロップレット状の脱濡れ構造を調べるために、ペリレンでラベルしたPSを用いて、近接場光学顕微鏡(SNOM)による観察を行った。その結果、PSはドロップレット構造の内部にのみ存在し、基板上には存在しないことが示された。

第5章では、200nm以下で慣性半径の2倍以上の膜厚領域における脱濡れ現象に着目し、その機構を解明するために脱濡れ誘導期における膜面に垂直な方向の濃度揺らぎを中性子反射率測定により調べている。その結果、一相領域ですでに表面と基板界面にPVMEが偏析しており、二相領域では誘導期において相分離による界面での濃度揺らぎが成長していることを見いだした。この結果をもとに、相分離による濃度揺らぎが面内で不均一に起こるため、膜の不安定化を誘発し、脱濡れが発現するという新たな機構を提案している。

第6章では、より詳細な脱濡れ発現機構の解明を目的として、98nm、42nmの2種類の膜厚試料について二相領域における脱濡れの構造発展を飛行時間反射率測定法により時間分割測定した。同時に、非鏡面反射測定を行うことにより、脱濡れ発現後のドロップレットの内部構造を観察することを試みた。脱濡れ発現以前の誘導期において、初期には表面PVMEと中間相溶相の界面粗さが増加し、後期において基板側のPVME相と中間相溶相の界面粗さが増加するという界面粗さ発展に非対称性が観察された。これは、基板近傍での分子運動性の抑制が原因であると帰属された。非鏡面反射測定においては、脱濡れ発現後に散乱ピークが出現することが世界で始めて示された。このピークの原因について、脱濡れによるドロップレット内部における相分離の特性波長によるものである可能性を議論している。

第7章では、PS/PVME薄膜の臨界及び非臨界組成での二相領域における構造発展を位相差顕微鏡観察と中性子反射率測定により調べている。その結果、薄膜の脱濡れは、臨界組成ではスピノーダル分解型の構造発展を示したのに対し、非臨界組成では核生成・成長型の発展を示すことが明らかになった。相分離については、臨界組成ではスピノーダル型、非臨界組成では核形成・成長型の構造形成を示すことが知られているが、脱濡れの構造形成が相分離のそれと一致するという本結果は、脱濡れが相分離の過程に強く支配されていることを明らかにしたものである。

氏名	小川 紘樹
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高分子ブレンド薄膜の相分離と脱濡れ現象の解明を目指して、その構造と構造形成過程について時間分割静的光散乱法、種々の顕微鏡法及び中性子反射率法を用いて測定した結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

高分子ブレンドの代表として、ポリスチレン(PS)とポリビニルメチルエーテル(PVME)のブレンドを取り上げ、膜厚が数十 μm から数nmまでの幅広い範囲において、二相領域における相分離と脱濡れの挙動を調べた。その結果、相分離および脱濡れ挙動より、5つの膜厚領域に分類できることを見いだした。すなわち、膜厚が15 μm 以上ではバルク状態で見られる通常の相分離が発現するが、15 μm 以下で1 μm 以上では相分離の特性波長が膜厚により抑制され、その特性波長は減少する。1 μm 以下で200nm以上の膜厚では脱濡れ現象が相分離現象と同時に発現し、それらの特性波長が混在する。膜厚が200nm以下では誘導期を経て脱濡れのみが発現し、膜厚をさらに減少させ、高分子鎖の慣性半径の2倍以下になると、成膜直後から脱濡れが発現することを見いだした。さらに、200nm以下の薄膜の脱濡れ現象に着目し、その機構を解明するために、脱濡れ誘導期における膜面に垂直な方向の濃度揺らぎを中性子反射率測定により調べた。その結果、一相領域ですでに表面と基板界面にPVMEが偏析しており、二相領域では誘導期において相分離による界面での濃度揺らぎが成長していることを見いだした。この結果をもとに、相分離による濃度揺らぎが面内で不均一に起こるため、膜の不安定性を誘発し、脱濡れが発現するという新たな機構を提案している。同時に、世界で初めての脱濡れ誘導期における膜面に垂直方向の濃度揺らぎの実時間観察により、誘導期の濃度揺らぎが表面と基板界面では非対称に成長することを見だし、その原因が基板近傍での分子運動性の低下である可能性を示した。脱濡れにより生じたドロップレットの内部構造について、近接場光学顕微鏡観察および斜入射小角中性子散乱の結果より、ドロップレットは内部のPSと表面のPVME層からできていることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、高分子ブレンド薄膜の相分離及び脱濡れ現象の膜厚依存性を実験的に明らかにし、200nm以下のブレンド薄膜では、脱濡れが相分離による濃度揺らぎにより誘発されることを示した。これらの研究成果は高分子ブレンド薄膜の基礎物性と応用を理解する上での重要な知見を多く含んでいる。本研究によって得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年6月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。