

(論文内容の要旨)

本論文は、ブロック共重合体が形成するナノメートルスケールの複雑なマイクロ相分離構造を電子線トモグラフィーにより解析するとともに、その知見を利用して構造形成機構の解明や構造制御法の開発を行った研究の成果についてまとめたものであり、序論1章と本論8章からなっている。

第1章は序論であり、バルク状態及び薄膜でのジブロック共重合体のマイクロ相分離に関する物理化学と実験および理論による相図を紹介すると共に、マイクロ相分離構造をナノテクノロジー材料(ナノ材料)として応用する際の問題点および構造制御の重要性が述べられている。また、本論文の研究で使用する主たる構造解析法である電子線トモグラフィーの原理と方法およびその応用について説明している。ブロック共重合体マイクロ相分離構造の中には複雑な3次元ネットワーク構造を持つものがあり、その実空間解析は通常の透過型電子顕微鏡観察では困難であった。しかし、電子線トモグラフィーを用いることによりそれらの3次元像を得ることが可能となり、たとえ未知の構造であっても推測に依存しない構造解析が可能であるため、ナノ材料の研究に広く用いられるべきであると提唱している。また、近年自己組織化ナノ材料として非常に注目されているブロック共重合体のマイクロ相分離構造を利用した応用展開の可能性についても言及している。

第2章ではポリスチレンとポリイソプレンから成るジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマーとの混合系におけるジャイロイド網目からなるマイクロ相分離構造(ジャイロイド)のグレインがその成長過程に発現する線状格子欠陥について、その3次元構造を電子線トモグラフィーにより解明し、その形成機構を議論している。即ち、ジャイロイドグレイン中に閉じこめられた線状格子欠陥とジャイロイドグレインの端に開口部を持つ線状格子欠陥について、欠陥周辺のジャイロイド構造の整合性に相違が観察され、ジャイロイドグレインの成長機構を示唆する結果であることを示している。また、いずれの線状格子欠陥についても、欠陥部とジャイロイドとの界面はジャイロイドの(220)面に沿って発現していることを明らかにしている。

第3章では第2章と同様、ポリスチレンとポリイソプレンから成るジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマーとの混合系を観察し、ジャイロイドグレインの成長過程に発現する点状格子欠陥について、その3次元構造を電子線トモグラフィーにより解明している。ここでは、点状格子欠陥が周囲のジャイロイドの網目構造にどのような影響を与えているかについて3次元再構成像を用いて議論している。その結果、点状格子欠陥の存在によりジャイロイドの網目構造が被る変形は極めて限定的で局所的であることを明らかにしている。第2章および第3章から得られた結果は、ジャイロイドにホモポリマー等の不純物を混入することにより意図的に欠陥を導入できる可能性を示しており、極めて重要な知見である。

第4章ではポリスチレンとポリイソプレンから成るジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマーとの混合系におけるジャイロイドグレインの成長過程に発現するジャイロイドグレインと一方の層に穴の開いたラメラ構造(PL)からなるグレインとのグレインバウンダリーの構造を電子線トモグラフィーにより解析している。その結果、PLグレインからなるマトリックス中でのジャイロイドグレインの成長過程について、グレインバウンダリーにおける両者の配向がジャイロイドグレインの成長機構に影響を及ぼすことを示している。特に、PLの層状面の方向がジャイロイドの(111)面に平行である場合については、ジャイロイド網目のエピタキシャル成長を観察している。他方、両者の配向が一致しない場合はPLの層状面とジャイロイド網目の連続性は規則性がないが、グレイングレインバウンダリー近傍では、PLからジャイロイドへの転移がスムーズに行くようにPLの層状面が曲がり、その配向を変化させていることを示している。

以上、第2章から第4章ではジャイロイドグレイン中の格子欠陥やPLグレインとのグレインバウンダリーの3次元構造を電子線トモグラフィーを用いて解明し、それらの生成消滅の機構を考察した。ここで得られた知見は単結晶状ジャイロイドを利用したフォトニック結晶の創製に向けて多大な寄与をするものと考えられる。

第5章では3成分トリブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の多様性について調べ、選択溶媒をキャスト溶媒とする2段階のマイクロ相分離過程を利用した多様なマイクロ相分離構造の創製法を提言している。また、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリジメチルシロキサンから成る3成分系トリブロック共重合体について、選択溶媒によるキャストにより多様なマイクロ相分離構造が得られることを示している。その一例として、網目状マイクロ相分離構造を有する新規マイクロ相分離構造について電子線トモグラフィーによる解析を行っている。網目構造を抽象化するミディアルサーフェス法を用いた幾何学的解析の結果、その構造がFd₃d₃空間群の対称性をもつコアシェル型の二重網目構造を形成することを証明している。この構造は非平衡構造ではあるが、これまでに発見されていない新規な構造である。電子線トモグラフィー法は幾何学的解析と組み合わせることで、未知な共連続構造を解明する手法として有用であること示している。

第6章ではポリイソプレンとポリ2ビニルピリジンから成るジブロック共重合体のラメラ状マイクロ相分離構造をテンプレートとしたパラジウムイオンのその場還元法によるパラジウムナノ微粒子の選択的導入法を確立し、マイクロ相分離構造中の金属ナノ微粒子の粒径分布や分散状態を電子線トモグラフィーにより解析している。さらに、導入量の制御にも成功している。この新規開発した導入法を用いれば、任意のマイクロ相分離構造に高い選択性で金属ナノ微粒子を導入することが可能であり、金属ナノ微粒子/高分子複合体による新規機能性材料の創製に多大な寄与をするものと考えられる。

第7章ではポリスチレンとポリメタクリル酸メチルから成るジブロック共重合体薄膜について、シリンダー状マイクロ相分離構造の新規制御法を提唱している。ジブロック共重合体にポリスチレンホモポリマーをブレンドすることにより、シリコン基板に対して垂直に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造が熱力学的安定構造として形成されることを電子線トモグラフィーにより明らかにし、更にグレイティングを施したシリコン基板を用いることによりシリンダー状マイクロ相の配列の向上が得られることを証明している。このパターン形成技術は磁気記録媒体の高密度化等に用いるナノリソグラフィーのエッチング用マスクとして非常に有用であり、工業的にも多大な貢献をすることが期待される。

第8章ではポリスチレンとポリメタクリル酸メチルから成るジブロック共重合体を用いているが、異なる組成のブロック共重合体をブレンドすることにより、第7章と同様の熱力学的効果が得られることを示している。この薄膜をグレイティング基板上で作製し、膜厚を制御することで基板に対して垂直に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造がより安定に形成されることを明らかにしている。

以上、第7章、第8章で示された構造制御法はブロック共重合体マイクロ相分離構造を用いたナノリソグラフィーへの応用展開に対する大きな寄与を示すものであり、従来の手法であるフォトリソグラフィー等のトップダウン的手法と、ブロック共重合体マイクロ相分離構造の形成過程が自己組織化で進行するというボトムアップ的手法のそれぞれの利点を相補的に利用した新たな技術革新を提唱するものである。

第9章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	赤坂哲
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ブロック共重合体が自己組織化により形成するナノスケールの複雑なマイクロ相分離構造を電子線トモグラフィーにより解析すると共に、その構造制御法に関して研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

本論文の前半では、複雑なナノ構造の3次元実空間解析を可能にした電子線トモグラフィー法のブロック共重合体が形成するナノ構造の解析への応用について紹介している。まず、ジブロック共重合体とホモポリマーの混合系において共連続マイクロ相分離構造であるジャイロイド構造が形成する際に生じる格子欠陥やグレインバウンダリーを電子線トモグラフィー法により解析し、その3次元構造を明らかにしている。その結果、ホモポリマーの凝集により生じた格子欠陥がその周辺のジャイロイド構造に及ぼす影響を示すとともに、PL構造(穴のあいた層状構造)からジャイロイド構造へのモルフォロジー転移におけるグレインバウンダリーの解析からはその転移機構を明らかにしている。これらはジャイロイド構造の構造制御に関する重要な情報である。また、3成分トリブロック共重合体の複雑な3次元網目状マイクロ相分離構造についても、電子線トモグラフィー法を用いた構造解析により、それが3および4分岐からなりFddd空間群の対称性を有するコア-シェル型のダブルネットワークからなる新規なマイクロ相分離構造であることを発見している。これらより、電子線トモグラフィー法による3次元構造解析から得られる情報量はこれまでの手法に比べて格段に多いため、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を用いた新奇材料開発の促進に大きな寄与をもたらす可能性があることを示している。

本論文の後半では、マイクロ相分離構造のナノパターンを利用した金属ナノ微粒子の配列制御法と、ナノリソグラフィーに対応するブロック共重合体薄膜の構造制御法を提唱している。金属ナノ微粒子に関する研究では、微粒子を任意のマイクロ相に選択的に導入するとともに、その導入量を制御するための金属イオンのその場還元法による新規手法を提唱している。また、マイクロ相中における微粒子の分散状態ならびにその粒径分布の解析には電子顕微鏡写真による2次元像の解析では不十分であり、電子線トモグラフィー法による3次元構造解析が必要であることを示している。薄膜に関する研究では、ブロック共重合体にホモポリマーや他のブロック共重合体をブレンドすることにより、基板に対しシリンダー状マイクロドメインを直立させる配向制御法を開発するとともに、さらに、それらをグレイティング基板により配列させる手法を開発している。また、直立したシリンダー構造は膜を貫通していることを3次元観察により証明している。これらの知見は、ブロック共重合体のナノマテリアルとしての実用化に大きく貢献することが期待できる。

以上、本論文は電子線トモグラフィーを用いたブロック共重合体における三次元ナノ構造の解析と制御に関する研究結果について述べられている。ここで得られた知見はブロック共重合体のマイクロ相分離構造を用いたナノスケールの材料開発へ大きく寄与するもので、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21年1月26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。