

(論文内容の要旨)

本論文は、異種の高分子鎖AおよびBが線状に結合したブロック共重合体の秩序構造形成の過程が、移動する温度勾配（移動温度勾配）によってどのように影響されるかを調べるために行った実験的研究の成果を取りまとめたものであり、序論1章と本論5章、結論1章で構成されている。

第1章は序論であり、ブロック共重合体の秩序構造（マイクロドメイン構造）の成すグレイン構造の特徴およびグレイン構造を制御する手法であるゾーンヒーティング法の工業的、学術的意義について述べ、更に第2章以下の概要を記している。

同手法は、ガラス表面という外場と移動温度勾配という外場を組み合わせ、グレイン構造を制御し、巨視的に配向したマイクロドメイン構造を得ようとするものである。第2章から第5章では、ブロック共重合体の無秩序状態から六方充填したシリンダー状マイクロドメイン構造（hex-cyl）が形成される秩序状態への転移（秩序—無秩序転移（ODT））過程に対して転移温度（ T_{ODT} ）を交差する移動温度勾配が及ぼす効果について議論している。このうち、第1章から第4章までは、温度勾配方向とガラス表面の単位法線ベクトル（ $\mathbf{n}_g$ ）方向が平行になるように配置したゾーンヒーティング法（非傾斜ゾーンヒーティング法）を用いており、第5章は $\mathbf{n}_g$ が温度勾配方向に対して 45° の角度をなすように配置したゾーンヒーティング法（傾斜ゾーンヒーティング法）を用いている。移動温度勾配とガラス表面はいずれも一軸対称性を有する外場であり、その対称軸は前者では温度勾配方向、後者では $\mathbf{n}_g$ 方向に平行である。即ち、第1章から第4章は、二つの外場の効果を協調させた場合について、第5章は二つの外場の効果を分離した場合について調査している。一方、第6章ではブロック共重合体の一方の成分のガラス化により意図的に非平衡状態である hex-cyl に固定されたブロック共重合体が平衡状態であるラメラ状マイクロドメイン構造（lam）へと秩序—秩序転移（OOT）する過程に対し、非傾斜ゾーンヒーティング法により OOT 温度（ T_{OOT} ）を交差する移動温度勾配を適用した場合の効果について議論している。

第2章は、上述の非傾斜ゾーンヒーティング法によって得られる hex-cyl の集合体構造について述べている。本章では、2次元小角X線散乱法を用いたフーリエ空間における解析により、次のような特徴を持つ hex-cyl の集合体構造が得られることを初めて明らかにしている。(1) 温度勾配方向に長く伸びた柱状グレインが充填した構造であること、(2) シリンダー軸は全てのグレイン内において温度勾配軸に垂直であり、シリンダー軸の方向は温度勾配軸回りの回転角 ϕ を用いて表すことができ、 ϕ は一つのグレイン内では一定であるが、異なるグレイン間ではランダムに変化していること、(3) hex-cyl の(100)面が温度勾配軸方向に垂直となる配向が優先して得られることである。このような特徴を持つ構造はゾーンヒーティング法固有のものであり、このことを明らかにしたことは大きな成果であり、以下の第3章から第5章の研究へと発展させている。

第3章は、上述の非傾斜ゾーンヒーティング法に特徴的な hex-cyl の集合体構造を得るためには、温度勾配の移動速度を最適化する必要があることを説いている。本章では、 T_{ODT} における分子運動性が異なる2種類のブロック共重合体に対して非傾斜ゾーンヒーティングの実験を行い、hex-cyl の柱状グレインが温度勾配方向に長く伸

びるためには、温度勾配方向へグレインが連続的に成長することが必要であり、そのためには、温度勾配の移動速度はブロック共重合体の分子運動性に合わせて最適化されなければならないことを明らかにしている。即ち、上述の特徴的な hex-cyl の集合体構造が得られる温度勾配の移動速度には上限があり、その上限はブロック共重合体の分子運動性と共に増加することを明らかにしている。

第4章は、上述の特徴的な hex-cyl の集合体構造の透過型電子顕微鏡および偏光顕微鏡を用いた実空間観察により得られた知見について述べている。本章では、柱状グレインの温度勾配方向への連続性を定量的に評価するだけでなく、温度勾配方向に垂直な方向のサイズや形状、更にはグレインバウンダリーにおける hex-cyl の格子面の接合を明らかにしている。更には、その接合がグレインバウンダリー付近における hex-cyl のドメイン間隔が平衡状態のそれに比べて歪むことにより達成される場合があることも明らかにしている。これらグレインバウンダリーの実空間観察結果の解析からゾーンヒーティングによる特徴的な hex-cyl の集合体構造の形成過程を示唆しているが、hex-cyl のグレインバウンダリー構造 (GBS) に関する研究例がほとんどないことを考慮すると、GBS の一般論としても非常に意義深い。

第5章は、移動温度勾配そのものに本来備わっている無秩序状態から hex-cyl への相転移過程に対する効果について述べている。本章では、傾斜ゾーンヒーティング法を用いることにより、移動温度勾配に誘起された秩序化とガラス表面に誘起された秩序化を分離することが可能であることを明らかにし、ガラス表面の効果が無い場合においても、移動温度勾配そのものが前述のゾーンヒーティング法に特徴的な hex-cyl の集合体構造を誘起することを初めて明らかにしている。これは、前述の特徴的な hex-cyl の集合体構造の発見と並ぶ大きな成果である。

第6章は、第2章から第5章までで用いた無秩序状態から秩序状態への転移に代わり、非平衡状態である hex-cyl から平衡状態である lam への 00T をゾーンヒーティング法に利用した場合について検討することで、ゾーンヒーティング法の更なる発展と一般化を図ったものである。ここで用いた 00T は、構成成分のガラス転移温度 (T_g) 以下の温度に保つことにより非平衡構造を固定したブロック共重合体に対し、その T_g 以上に温度を上げることにより得られる転移であり、 T_{00T} には依存しない。特に本章では、 $T_g < T_{00T}$ の条件が満たされており、ゾーンヒーティング法の中で用いた温度勾配も T_{00T} 以下である。その意味で、コールドゾーンヒーティング法と呼ぶことができ、その考え方が本章で初めて導入されている。また、コールドゾーンヒーティング法により、ラメラ法線が温度勾配方向に平行となる配向が優先して得られること、配向が異なる二つの hex-cyl 試料を初期状態として用いた比較実験により、良好な lam の配向を得るためには hex-cyl の (100) 面が温度勾配方向に垂直に配向した試料を初期状態として用いることが好ましいことを明らかにしている。

第7章は結論であり、各章で得られた成果について、相互の関係を中心に要約している。第2章から第6章に記された成果は、移動温度勾配がブロック共重合体の秩序化過程に及ぼす影響を初めて明らかにしたものであり、高く評価できる。

(論文審査の結果の要旨)

二種類の高分子鎖が共有結合により線状に連結されたブロック共重合体は、異種高分子鎖間に働く斥力的相互作用により相分離し、長距離秩序と様々な空間対称性を持った秩序構造、すなわち、マイクロドメイン構造を形成する。本論文は、ブロック共重合体が、移動する温度勾配（移動温度勾配）下に置かれたときの秩序化挙動について実験による調査を行い、その成果を取りまとめたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

1. 高温では無秩序状態、低温ではシリンダー状マイクロドメインが六方充填した秩序構造（以下 hex-cyl と略記）をとるブロック共重合体試料について、無秩序-秩序転移温度を交差する移動温度勾配の適用により、温度勾配軸方向に長く伸びた柱状の hex-cyl グレインが形成されることを見出している。ここで、グレインとはマイクロドメインが単結晶格子状に配列した領域のことである。また、マイクロドメインのシリンダー軸は、全てのグレインについて温度勾配軸に垂直であるが、温度勾配軸回りの回転角はグレインによりランダムに変化していることを明らかにした。さらに、hex-cyl の特定の格子面である (100) 面が温度勾配軸方向に垂直となる配向を持つグレインが優先的に形成されることを明らかにした。

2. hex-cyl グレインが温度勾配軸方向に長い柱状の形状を有するのは、無秩序-秩序転移温度領域が温度勾配軸方向に移動することによりグレインが温度勾配軸方向にのみ連続的に成長するためであるとの推測に基づき、このグレインの連続的な成長を達成するためには、温度勾配の移動速度を無秩序-秩序転移温度におけるブロック共重合体の分子運動性に合わせて最適化する必要があることを示している。

3. 一方、柱状グレインの温度勾配軸に垂直な方向への成長は、同時多発的に成長開始した隣接グレイン間の衝突によって自然停止することを明らかにし、さらに、その衝突したグレインの粒界（グレインバウンダリー）では両グレインの hex-cyl の格子面の接合（コメンシュレーション）が生じていることを明らかにしている。

4. さらに、平衡状態ではラメラ状マイクロドメイン構造をとるブロック共重合体試料を用い、選択溶媒で製膜することにより得られた非平衡状態の hex-cyl について、そのガラス転移温度を低温から高温へと交差する移動温度勾配を適用した場合の秩序化挙動に対しても検討している。その結果生じるラメラ構造では、ラメラ法線が温度勾配軸に平行となる配向が優先して得られることを明らかにしている。

以上、本論文は、移動温度勾配を用いたブロック共重合体の秩序化制御によるマイクロドメイン構造の配向制御ならびにグレインの形状・粒径制御の可能性を示したものであり、工学的に重要な知見を与えている。また、移動温度勾配下でのブロック共重合体の秩序化の過程を初めて明らかにしたものであり、学問的にも意義深い。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11月27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。