

氏 名	ふく なが けん じ 福 永 謙 二
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3798 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Self-Assembly of Polymer Alloys in Thin Films (薄膜中におけるポリマーアロイの自己集積)

論文調査委員 (主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 田 中 文 彦 教 授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多成分高分子物質いわゆるポリマーアロイの薄膜について、表面が薄膜中の構造にもたらす効果、特にその高分子効果、について行った実験的研究の成果をとりまとめたものであり、本論7章と結論で構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景、ポリマーアロイの中で特に研究の対象とした高分子混合系及びブロック共重合体の特徴、ポリマーアロイ薄膜の構造に関する研究成果の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。

第2章では、相分離しガラス状態にあるポリマーアロイ薄膜の自由表面の構造を明らかにするための研究を展開している。溶媒で膨潤した状態から乾燥固化後、ガラス状態に至ったポリマーアロイの表面では、表面近傍での相分離構造及び相分離した各々の相に対する溶媒の親和性の違いに応じて、表面に特徴的な凹凸が存在することを発見した。これは溶媒との親和性が低い成分からなる相が、親和性が高い成分からなる相より早くガラス化した結果、自由表面で相対的に突出した形をとるためであることを明らかにした。この現象を利用し、異種の高分子鎖A、B、Cが線状に共有結合したブロック共重合体(以下ABCブロック共重合体と定義する)薄膜がガラス状態で自由表面上にナノメートルスケールの凹凸を示すこと、この凹凸の形態が、表面近傍のミクロ相分離構造に対応していることを明らかにした。

第3章では、基板表面でポリマーアロイの単分子層がとる構造を明らかにするための研究を展開している。ABCブロック共重合体を、中央のBブロック分子を選択的に吸着する基板上に、1分子層吸着させた場合、基板に吸着したBブロック層の上部でA、Cの末端ブロック分子が短距離秩序を持って互いに凝集(ミクロ相分離)した構造を生じることを明らかにした。この吸着単分子膜は熱処理によって構造が変化せず、この上に高分子混合系の薄膜を積層した場合、吸着単分子膜の構造が高分子混合系薄膜との界面を通して混合系薄膜の相分離に影響を及ぼし、相分離後の各相の空間配置を決定することを明らかにした。

第4章では、ポリマーアロイ薄膜の内部構造を明らかにする研究を展開している。バルクでA/B/C 3相共存ラメラを形成するABCブロック共重合体を用いて、Bブロック分子を選択的に吸着する基板上に薄膜を製膜した時に形成されるミクロ相分離構造を明らかにした。溶液から製膜した直後の薄膜中には短距離秩序しか持たないスポンジ状の3相相分離構造が形成されること、この薄膜を溶媒蒸気雰囲気置くことにより、薄膜表面に平行に配列した3相ラメラ構造へ急速に秩序化することを明らかにした。更にこの薄膜に対して溶媒処理を継続すると、薄膜は基板から脱濡れを起こすと共に内部のラメラの厚化が生じることを発見した。すなわち最初の薄い非平衡ラメラの形成と、その後続くラメラ厚化の2段階の非平衡過程を経て、薄膜内部が平衡構造に達することを明らかにした。またこの薄膜の基板表面近傍には3相ラメラとは異なる空間対称性を持つミクロドメイン構造が生じていることを明らかにした。この構造は、第3章で明らかにした吸着単分子膜と同様に、基板に吸着したBブロック分子の1分子層の上部でA、Cブロック分子が面内でミクロ相分離した構造であること、この構造は薄膜が脱濡れした後も基板表面に残ることを明らかにした。この特別な構造を通して、基板表面が薄膜の内部構造に及ぼしている影響を明らかにするため、次の第5章に記載する研究を展開した。

第5章では、基板とBブロック分子の間にはたらく相互作用の強さの違いが、第4章に記載したABCブロック共重合体薄膜の非平衡過程にもたらす影響を明らかにした。相互作用の大きさが異なっても、溶媒処理によって、製膜直後におけるスポンジ状構造は薄膜表面に平行に配列した3相ラメラ構造に急速に変化するが、基板がBブロック分子を吸着する強さが弱い場合、この1段目の非平衡過程でラメラは既に平衡な厚みに達していること、すなわち吸着力が強い場合に見られた2段目のラメラ厚化過程が存在しないことを明らかにした。この場合においても、基板側の薄膜表面には3相ラメラとは異なる空間対称性を持つ特異なマイクロドメイン構造が生じているが、基板の吸着力の強さに応じてこの特異な構造が変化していることを明らかにした。吸着力が強い場合、基板上のB分子鎖は表面に沿って大きく引き伸ばされた形態をとり、この特殊な形態が高分子鎖の連結性を通して薄膜内部の広い範囲におけるマイクロ相分離構造及びその内部の高分子鎖の形態に影響を及ぼし、1段目の非平衡過程で平衡状態より薄いラメラが形成されることを明らかにした。

第6章では、ラメラ構造を内部構造として持つブロック共重合体薄膜について、自由表面に生じるラメラ周期に対応する高さの段差（ステップ）が表面上を運動するとき、薄膜内部の構造にもたらされる影響を明らかにした。このステップはその周囲の広い範囲に亘る高分子鎖の協同的な拡散を伴って運動し、このステップ運動の速度が大きい場合、高分子鎖が拡散する過程でラメラ構造中に欠陥が形成され、ステップが運動していった後に、欠陥が未緩和のままラメラ構造内部にとり残され、ストリング構造が形成されることを発見した。

第7章では、ブロック共重合体薄膜の基板表面からの脱濡れが、薄膜内部の長距離秩序に及ぼす影響を明らかにした。ラメラ構造を形成した薄膜が基板から脱濡れを起こす場合、脱濡れに伴って生じる薄膜内部の流動の歪速度に応じて、ラメラが流動方向に対し特定の方向に配列することを明らかにした。特に歪速度が大きい場合、ラメラの界面が薄膜表面に対して垂直且つ流動方向と平行な方向へ配列することを明らかにした。この現象を利用して、ラメラ界面を薄膜面内で特定の方向に一様に配列させることができることを実証した。

結論では、本論文で得られた成果について要約している。第2～7章に記載された成果は、高分子物質の表面がその内部構造に及ぼす新たな効果を明らかにしたものであり注目に値する。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子ブロック共重合体や高分子混合系等多成分高分子物質（ポリマーアロイ）の薄膜について、表面が薄膜中の構造にもたらす効果、特にその高分子効果、について研究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。

1. ブロック共重合体は、異種高分子鎖のマイクロ相分離により、長距離秩序を有し、様々な空間対称性を持ったマイクロドメイン構造を形成する。異種高分子鎖A, B, Cから成る三元ABCブロック共重合体で、バルクでは各々のブロック鎖が、A/B/C 3相共存ラメラを形成するブロック共重合体を用いて、中央のBブロック鎖を選択的に吸着する基板の上に薄膜を製膜した場合、基板側の表面近傍に3相ラメラとは異なった空間対称性を持つマイクロドメイン構造が形成されることを発見した。更に、異なる基板を用いた一連の実験により、この構造がその上に積み重なった何層ものラメラの周期に影響を及ぼしていることを明らかにした。また、それぞれの基板の場合について、薄膜中に平衡構造が形成される非平衡過程について多くの新しい知見を得た。即ち、基板側表面に生じる特別な構造が、モノマーの連結性を通して、薄膜のラメラ秩序化過程に著しい影響を及ぼすことを明らかにした。
2. 基板上にブロック共重合体の単分子層を吸着させ、その上に高分子混合物の薄膜を積層した場合、ブロック共重合体の吸着層に生じる構造によって、高分子混合物の相分離が影響を受け、各相の空間配置が変化することを明らかにした。
3. ラメラ構造を有する薄膜の自由表面には、ラメラの周期に対応する高さの段差（ステップ）が生じることが知られている。薄膜の熱処理過程において、このステップはその周囲の広い範囲に亘る高分子鎖の協同的な拡散を伴った運動をすること、またこのステップの運動速度が大きい場合、高分子鎖の拡散の痕跡がラメラ構造中に未緩和の欠陥としてとり残される結果、ストリング構造を発現することを明らかにした。
4. 一般に薄膜の内部構造は薄膜と表面の濡れ性の影響を受ける。薄膜が基板表面から脱濡れする場合、薄膜内部には流動が生じ、この流動による歪速度が大きくなると、薄膜内部のマイクロドメイン界面が薄膜表面と垂直で流動方向と平行に

配列することを明らかにした。これらの知見はこれまで知られていない全く新しいものである。

本論文は、ポリマーアロイが薄膜中で示す自己集積構造の検討を通して、高分子物質の表面がその内部構造に及ぼす新たな効果を明らかにしたものであり、学術上、実際に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16年1月29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。