

氏 名	た ぐち けん 田 口 健
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2428 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	高 分 子 超 薄 膜 に お け る 結 晶 成 長

論文調査委員 (主 査) 助教授 宮 地 英 紀 教 授 吉 川 研 一 教 授 藪 崎 努

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、代表的な立体規則性高分子であるアイソタクチックポリスチレンの薄膜における溶融体からの結晶成長を、広い範囲の膜厚 (μm から nm) と結晶化温度にわたって成長速度とモルホロジー (形態) を測定・観察することにより研究し、高分子の結晶成長について新しい知見を得て、結晶成長の分野に新たな視点を開いたものである。

まず、溶融体中の高分子鎖の広がり (回転半径) が数十 nm であることに着目し、この広がりより薄い一様な厚さの薄膜 (超薄膜と呼ばれる) を作製するため、スピコート回転速度、基板の種類、溶媒を探索した。その結果、炭素蒸着したガラス基板の上にアイソタクチックポリスチレン (iPS) のシクロヘキサノン溶液 (濃度 0.3~1.0%) を回転速度 4000rpm でスピコートすることにより、厚さ 4nm から 100nm の一様な iPS 薄膜の作製に成功した。用いた iPS の平均回転半径は 22nm であり、作製された薄膜は超薄膜領域を含んでいる。これらの薄膜の溶融状態からの結晶成長の「その場観察」を微分干渉光学顕微鏡を用いておこなって、モルホロジーを観察し、結晶成長速度を測定した。 μm 以下のミクロなモルホロジーと厚さの情報を得るために、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行っている。また、結晶構造・結晶方位を決定するため電子顕微鏡観察、電子回折をおこなっている。

従来行なわれていた薄膜における iPS 結晶の成長の研究は膜厚 20nm までであり、モルホロジーはバルクと同じであった。すなわち 210°C 以上ではファセットを持った正六角形、200°C では角が丸い六角形、180°C 以下では円形の単結晶が、いずれも分子鎖を基板に垂直にした方位で成長し、成長速度 G は

$$G(d) = G(\infty)(1 - a/d) \quad (1)$$

と表され、膜厚 d の減少とともに、遅くなる。ここで、 $G(\infty)$ はバルクの場合の成長速度、 a は結晶化温度等に依存しない定数で約 7nm である。

申請者は、まず、一定の膜厚 11nm の iPS 超薄膜について、結晶成長の結晶化温度依存性を結晶化温度 180°C から 210°C にわたって研究した。210°C では従来観察されていた正六角形であったが、205°C 以下では結晶が枝分かれした分岐構造である dendrite や Dense Branched Morphology (DBM) が現われることを初めて観察した。この分岐構造は拡散律速で成長する結晶に見られるもので、溶融体から成長する高分子結晶では従来全く予想されていなかった結果である。分岐構造の特性長である分岐枝間の距離は結晶化温度とともに増加する。この増加を溶融体中の高分子鎖の拡散定数 D と結晶成長速度 G の比、 D/G で与えられる拡散長によって、定性的に説明している。電子顕微鏡と電子回折によって、これらの結晶は分子鎖が基板面に垂直な単結晶であることを示した。原子間力顕微鏡により、結晶の厚さを推定すると、結晶化温度の上昇とともに厚くなり、その変化はバルクの場合と同じであると結論している。また、結晶先端の成長速度 G の絶対値は(1)式に従って、バルクの場合の約半分 (5/11) に減少しているが、成長速度の結晶化温度依存性はバルクの場合と同じである。したがって、結晶成長を支配する界面キネティクスは超薄膜においても変化せず、結晶成長面への高分子鎖の拡散が超薄膜では遅くなったと結論している。ここで、溶融体からの結晶化でどのような拡散場を考えるとどのような重要な問題に対して、

申請者は原子間力顕微鏡像の詳細な検討を行ない、成長する結晶の周りの溶融体の厚さが薄くなっている事実に着目して、溶融体の膜厚の勾配が拡散場を形成し、溶液成長の場合の濃度場に対応したものになっていると指摘した。

次に申請者は iPS の結晶成長速度が最大の温度 (180°C) における結晶成長の膜厚依存性を膜厚 4nm まで研究した。成長速度 G は、膜厚の減少とともに膜厚 8nm までは、(1)式に従って減少するが、8nm より薄くなると(1)式からはずれ、減少の割合は小さくなることを見いだした。同時に、モルホロジーは DBM からフラクタルに変化し、分岐した結晶の幅は膜厚とともに増大するという興味深い観察を報告している。モルホロジーの変化にかかわらず、結晶の厚さは一定 (約8nm) の単結晶であることは原子間力顕微鏡と電子顕微鏡によって確かめている。したがって、膜厚が減少して結晶の厚さより薄くなると、結晶成長するための物質供給が不足し、成長面への分子鎖拡散距離が増大するため、拡散律速型のモルホロジーが現われ、そのモルホロジーの特性長は、再び拡散長で決定されると結論した。薄膜の極限では Diffusion Limited Aggregate (DLA) になると予測した。したがって、超薄膜における結晶成長の特徴は、膜厚が溶融体における高分子鎖の回転半径より薄い場合に現われるのではなく、結晶化温度で決定される結晶の厚さより薄い場合に現われることを示した。

申請者はアイソタクチックポリスチレンについて行なわれた上記の研究は高分子超薄膜の結晶成長に一般化できるとして、従来、結晶化温度、圧力、濃度を制御して行なわれてきた結晶成長の研究において、膜厚が新たな制御パラメータとして挙げられることを示唆した。

論文審査の結果の要旨

1957年に英国ブリストル大学の Keller が $1\mu\text{m}$ にも達する長い高分子鎖が折り畳まれて、10nm 程度の薄い板状の結晶となることを発見して以来、高分子の結晶成長の研究は始まり、高分子の結晶成長機構について多くの特徴が明らかにされてきた。申請論文は、液相での高分子の広がり数十 nm にも達することに着目し、発達の著しい薄膜作製技術と表面観察法を取り入れて、この広がりより薄い超薄膜領域で高分子の結晶成長の新たな特徴を発見し、明らかにしたものである。このことは高分子の結晶成長機構の研究に対する大きな意義を有する。

本研究では、典型的な結晶性高分子であり、立体規則性をもつアイソタクチックポリスチレン (iPS) を取り上げている。iPS は、ガラス転移温度が 90°C であり、結晶成長途中に室温で容易にガラス状態に凍結できるので、申請者が行なったように原子間力顕微鏡・電子顕微鏡によって、結晶の表面構造・結晶構造・モルホロジーの詳細な観察が可能である。また、申請者は微分干渉光学顕微鏡によって、結晶成長の「その場観察」も行なっている。このように高分子の結晶成長の重要な3つの情報、①モルホロジー、②成長速度、③結晶の厚さ について、広い結晶化温度と膜厚領域で、詳細な観察・精密な測定をした意義は大きい。

超薄膜領域で結晶化温度が低下すると、バルクでは全く見られなかった枝分かれをした結晶が、著しく低下した成長速度で、形成されることを初めて発見した。この分岐構造を特徴づける長さとして分岐した枝結晶間の距離を測定し、結晶化温度の低下とともに増大することを見いだした。また、結晶の厚さは結晶化温度で決まるバルクの場合と同じ厚さであることを見だし、成長速度の低下は分子鎖の拡散速度の低下であり、結晶の厚さは拡散と関わりなく界面キネティクスで決定されると結論したことはきわめて重要である。結晶周囲の溶融体が薄くなり、溶融体の膜厚の勾配が形成されることに着目して、濃度勾配の無い溶融体において、膜厚の勾配が拡散場を形成することを指摘したことは独創的な解釈である。この解釈に基づき、分岐した枝結晶間距離の温度依存性を拡散長により説明することに成功している。一方、一定の結晶化温度の下で、膜厚を結晶の厚さ (約10nm) より薄くすると、成長速度の低下は膜厚依存性が弱くなり、同時に結晶のモルホロジーは Dense Brached Morpolgy からフラクタルに転移することを見だし、薄膜の極限においては Diffusion Limited Aggregate になることを予測した。これは最近注目されている「制限された空間」における結晶化の問題に対して、新たな知見をもたらしたものとして大きな意義がある。

以上述べた重要な研究成果を含んだ申請論文は学位論文として価値があることを確認した。また、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心に、これに関連のある研究分野について申請者に口頭試問した結果、合格と認めた。