

京都大学	博士（工学）	氏名	曾田 憲弘
論文題目	Elucidation of Self-Assembling Mechanism and Dynamics in Block Copolymer Nanodomain Structures Induced by Phase Transitions （相転移に伴う高分子ブロック共重合体ナノ構造の自己秩序化機構と運動の解明）		
（論文内容の要旨） 本論文は、高分子ブロック共重合体に急激な温度変化を加えることにより誘起された相転移における、分子集合構造の自己秩序化機構ならびにその動力学についての研究成果をまとめたものであって、5章からなっている。 第1章は序論であり、高分子ブロック共重合体の様々な秩序構造ならびに相転移、そしてそれらの研究を進める上で有効な実験手法である小角X線散乱(SAXS)ならびに透過型電子顕微鏡(TEM)法について説明している。また、秩序構造を制御する上で相転移による構造変化の動的過程解明の重要性を説き、それが本研究の動機となっていることを述べている。更に、温度上昇に伴い、六方充填シリンダー状マイクロドメイン構造(hex-cylinder)から体心立方格子を組んだ球状マイクロドメイン構造(bcc-sphere)への秩序—秩序転移(OOT)、そして長距離秩序を持たない球状マイクロ相分離構造(disorder-sphere)への相転移(Lattice Disorder/Ordering Transition)を示すポリスチレン—ポリイソブレン—ポリスチレントリブロック共重合体をモデル試料として用いて系統的な研究を実施したこと及び本論文の構成について述べている。 第2章では、bcc-sphere から hex-cylinder への OOT 過程の構造変化を時間 t、温度 T の関数として解明している。その結果、本過程は核生成・成長過程で記述され誘導期間(時間 t_i)及び転移期間(速度 r_T)で特徴付けられること、前期間での構造は bcc-sphere に固有の「t, T に依存しない普遍構造関数」で与えられること、後期間では bcc-sphere の<111>軸、{110}面が各々 hex-cylinder のシリンダー軸及び{10}面へとエピタキシャル転移を起こすこと、両構造の面間隔の差が、t_i 及び r_T、即ち相転移速度及びその T 依存性を普遍的に制御することを見出している。更に、転移期間での TEM による実空間観察により、bcc-sphere マトリックス中に成長する hex-cylinder のグレインはのシリンダー軸方向に伸びた回転楕円体の形状を有すること、即ち成長異方性が存在することを明示している。 第3章では、相転移の速い hex-cylinder から bcc-sphere への OOT 過程を、放射光を用いた時分割 SAXS 測定により捉えることに成功している。ここでは、高度に配向した hex-cylinder を初期状態として用いること、SAXS 測定のみならず TEM 観察を相補的に用いること等の創意工夫により、OOT 過程の秩序構造の変化を詳細に捉えている。まず誘導期間において、熱揺動によりシリンダーが軸方向に周期的にふくらみとくびれを繰り返し、直径が周期的に変化した所謂“undulated hex-cylinder(UHC)”がスピノーダル分解の機構で発現すること、そのふくらみの中心が bcc 対称性を有し、更にその{211}面に対して鏡面对称の関係にある2種類の UHC グレイン（これらを UHC-A および UHC-A' とする）が共存することを見出している。シリンダー直径の揺らぎの振幅が臨界値に達するとシリンダーが球に分断し、UHC-A および UHC-A' のマトリックス中にそれぞれ{211}面に対して鏡面对称の関係にある bcc-sphere-A および bcc-sphere-A' のグレインが等確率で核形成されてから成長することを明らかにし、bcc-sphere のグレインはその<111>方向への成長が速いことが異方的な核の形状から推測している。そして、最終的に形成される bcc-sphere のポリグレイン構造はエネルギー的に一番安定な			

京都大学	博士（工学）	氏名	曾田 憲弘
{211}面を境界とする双晶となることを示している。 第4章では、disorder-sphere から hex-cylinder への秩序構造形成過程を時分割 SAXS 測定と TEM そして偏光顕微鏡観察を併用することにより明らかにしている。試料を OOT 温度近傍の hex-cylinder 相に浅く急冷した場合、系はある一定の誘導期間、disorder-sphere 状態をとった後、この温度では準安定な構造である bcc-sphere に核生成・成長機構により転移し、bcc-sphere が試料空間を完全に占めた後、hex-cylinder へ転移するという2段階相転移過程を辿ることを見出している。他方、試料を hex-cylinder 相に深く急冷した場合には、通常の disorder-sphere から hex-cylinder への1段階相転移が起こることを確認している。 第5章では、第4章で見出した disorder-sphere から hex-cylinder への2段階相転移過程を含めた hex-cylinder ならびに bcc-sphere の秩序構造形成過程を、主に時分割 SAXS 測定により包括的に調べることで、このブロック共重合体秩序構造形成過程の全体像を明示している。このブロック共重合体の disorder-sphere からの秩序構造形成過程は、(1) disorder-sphere から hex-cylinder への1段階相転移過程、(2) disorder-sphere から bcc-sphere を経て hex-cylinder への2段階相転移過程、(3) disorder-sphere から bcc-sphere への1段階相転移過程の3つに分類できる。OOT 温度からの過冷却度 ΔT_{OOT} の関数として t_i を実測することにより、まず hex-cylinder への2段階相転移過程をとる温度範囲を特定することに成功している。さらに、disorder-sphere マトリックス相(A)と hex-cylinder グレイン相(B)の境界における界面自由エネルギー γ_{A-B} と disorder-sphere マトリックス相(A)と bcc-sphere グレイン相(C)の境界における界面自由エネルギー γ_{A-C} を比較した場合、ΔT_{OOT} が小さいと $\gamma_{A-B} > \gamma_{A-C}$ であり、ΔT_{OOT} が大きいと $\gamma_{A-B} < \gamma_{A-C}$ であることが、それぞれ1段階、2段階相転移の原因となることを提唱している。また、hex-cylinder への2段階相転移過程において、2段階目の準安定 bcc-sphere から hex-cylinder への OOT も核形成・成長の機構で進行することを見出し、さらにその相転移速度が第2章で議論した平衡状態の bcc-sphere から hex-cylinder への OOT の相転移速度よりも遅いことから、2段階相転移過程で発現する準安定 bcc-sphere は大きく歪んでいると結論付けている。以上の結果を踏まえ、各秩序構造形成過程について考えられる自由エネルギー変化を提唱している。 最後に、結論として本論文で得られた成果について要約している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体をモデル試料として用い、その急激な温度変化に伴う秩序－秩序転移(OOT)について、その分子集合構造の自己秩序化機構ならびにその動力学を時分割小角X線散乱測定ならびに透過型電子顕微鏡観察により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次のとおりである。

1. 体心立方格子を組んだ球状マイクロドメイン構造(bcc-sphere) から六方充填シリンダー状マイクロドメイン構造(hex-cylinder)への OOT 過程において、過冷却状態にある bcc-sphere と平衡状態にある hex-cylinder の Bragg 面間隔の相違が相転移速度及びその温度依存性を決定付けるとともに、hex-cylinder を有する核の成長速度はシリンダー軸方向に速く垂直方向に遅いことを見出している。この成長速度の異方性は hex-cylinder が bcc-sphere からエピタキシャル成長することに起因することを結論している。
2. hex-cylinder から bcc-sphere への OOT 過程において、誘導期間中に hex-cylinder のシリンダーの直径方向に周期的熱揺動が生じ、bcc 対称性を有する“undulated hex-cylinder”という過渡的構造が発現するが、この過渡的構造には、その{211}面に対して鏡面对称の関係にある2種類の構造が等確率で共存し、その各々から同一の対称性を持った bcc-sphere のグレインが等確率で核形成・成長することを明らかにしている。最終的に形成される bcc-sphere のポリグレイン構造はエネルギー的に一番安定な{211}面を境界とする双晶となること、双晶面の数密度は過冷却度 ΔT に支配されることを予言している。
3. 長距離秩序を持たない球状マイクロ相分離構造(disorder-sphere)から hex-cylinder への秩序構造形成過程において、hex-cylinder 相に浅く急冷した場合、まず準安定相である bcc-sphere が核生成・成長した後 hex-cylinder に転移するという2段階相転移過程を見出し、更にその物理的起源を提唱している。
4. モデル試料のブロック共重合体がとる秩序構造形成過程は3つあり、それにより hex-cylinder への2段階相転移過程をとり得る温度範囲を特定し、その原因について提唱している。また、hex-cylinder への2段階相転移過程における準安定 bcc-sphere から hex-cylinder への OOT も核生成・成長の機構で進行することを見出し、3つの秩序構造形成過程における自由エネルギー変化について提唱している。観測された自己秩序化構造形成の動力的経路は常に自由エネルギー極小の経路を辿るという非平衡統計力学の原理に基づくことも明らかにしている。

本論文は、高分子ブロック共重合体において普遍的ともいえる相転移に伴う分子集合構造形成の自己秩序化機構ならびにその動力学・運動を提唱していることから、学術上、実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25年2月22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。