

氏 名	やまだ かずし 山 田 和 志
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2 9 0 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学 位 論 文 題 目	高分子超薄膜におけるナノ凝集体の創製とそれに伴う表面モルフォロジー変化に関する研究 (主査)
審 査 委 員	教 授 板谷 明 教 授 伊藤 孝 教 授 猿山 靖夫 助教授 櫻井 伸一 助教授 町田 真二郎

論文内容の要旨

本論文は、総括を除き次の 6 章より構成されている。

第 1 章では、本論文の位置づけについて述べている。すなわち、生体及び合成高分子の薄膜、特に超薄膜を対象に熱・光などの外部摂動を加えることによるナノサイズ凝集体の形成とそれに伴う表面モルフォロジー変化について研究することの学術的意義を述べ、更に対象試料（家蚕シルクフィブロインとポリ(N-ビニルカルバゾール(PVCz))について、これまでに報告されている事柄について述べている。

第 2 章では、フィブロイン水溶液をマイカ基板上にキャストすることにより超薄膜を作製し、熱処理またはメタノール処理によるその薄膜の表面モルフォロジー変化を原子間力顕微鏡(AFM)と FT-IR により検討している。マイカ基板上にその超薄膜を作製することに成功し、その膜中でフィブロイン鎖がランダムコイル型の 2 次構造をもち、ネットワーク状になっていることを見出し、その起源について考察している。そのネットワーク状構造の超薄膜は、熱処理またはメタノール処理により板状アイランド構造に変化することを見出し、後者の 2 次構造が、ゲルを含んだ溶液の結果と合わせ考察することにより、逆平行 β シート型結晶であることを示し、その変化について考察をしている。

第 3 章では、レーザー光照射によるフィブロイン超薄膜の 2 次構造の変化について検討している。266 nm レーザー光で励起したときには、超薄膜のネットワーク状モルフォロジーが凝集し、板状アイランド構造を形成することを AFM 観察から明らかにし、薄膜との結果と合わせ考察し、レーザー光を照射することによりランダムコイル型から逆平行 β シート型へフィブロインの 2 次構造を転移させることが可能であることを示している。

第 4 章では、フィブロイン薄膜のナノ秒パルスレーザーアブレーションによる表面モルフォロジー変化について検討している。色素増感レーザーアブレーションにより、光熱的メカニズムにより高さ約 500 μm の隆起と、深さ約 10 μm 以上のエッチングが照射表面上に生成することを見出し、この特異的な形態変化がフィブロインフィルムの物性に起因することを示している。また、フィブロインのレーザーアブレーションメカニズムがレーザー励起波長により異なることを表面形態観察より明らかにしている。

第 5 章では、キャスト法により作製した PVCz の薄膜と超薄膜について、PVCz のガラス転移温

度 T_g 以上での熱処理による表面形態変化を検討している。超薄膜では、アモルファス表面上に 2 種類の微小粒子の存在を見出し、その一方は結晶であることを示唆している。熱処理することにより、その結晶を核に一樣なサイズの結晶が向きを揃え形成されることが明らかにしている。また、PVCz の熱結晶化挙動がタクティシティ依存性と膜厚依存性を示すことを見出し考察している。

第 6 章では、PVCz 超薄膜の表面形態のレーザー光照射効果と基板依存性について検討している。超薄膜の表面形態と熱処理効果が共に基板表面の性質に著しく依存すること、またアブレーション閾値以下のフルエンスでレーザー光照射をした場合でも、表面モルフォロジー変化を誘起できることを明らかにし、考察している。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、生体および合成高分子系試料として各々家蚕シルクフィブロイン（フィブロイン）とポリ（N-ビニルカルバズール）（PVCz）を用い、マイカあるいはシリコン基板上にそれらの薄膜または超薄膜を作製し、熱・レーザー光などの外部摂動を加えることによるナノサイズ凝集体の生成とそれに伴う表面モルフォロジー変化について検討したものである。そこでは次のような新しい知見を得ている。①マイカ基板上にフィブロイン超薄膜を作製出来ること、フィブロイン鎖の 2 次構造の変化により 1.3 nm 厚の逆平行 β -シート型板状結晶が生成すること、②レーザー光照射により超薄膜中フィブロイン鎖の 2 次構造を変化させることが出来ること、フィブロイン薄膜のレーザーアブレーション挙動、③PVCz 超薄膜の表面形態のタクティシティ依存性、その熱処理により方向の揃ったナノメータ厚結晶が生成すること、など。申請者は、これらを主に高分子の性質と、超薄膜という限られた空間内における高分子鎖と基板表面との相互作用の観点から考察している。申請論文は、高分子系超薄膜の光・熱などの外部摂動によるナノレベルでのモルフォロジー制御に関する新規かつ重要な結果を含む学術的に価値ある論文である。得られている基板界面におけるナノサイズ高分子結晶・凝集体の生成についての知見は、今後の高分子系ナノ材料の創製研究に向けて基礎的に重要なものと言える。

本申請論文の内容の一部は、以下の 3 報の学術論文としてまとめられ、公表済みあるいは公表予定である。

- 1) Y. Tsuboi, T. Ikejiri, S. Shiga, K. Yamada, and A. Itaya,
Light can transform the secondary structure of silk protein,
Appl. Phys. A, 73 (5), 637-640 (2001).
- 2) Y. Tsuboi, H. Adachi, K. Yamada, H. Miyasaka, and A. Itaya,
Laser ablation of silk protein (fibroin) films,
Jpn. J. Appl. Phys., 41 (7A) 4772-4779 (2002).
- 3) K. Yamada, Y. Tsuboi, and A. Itaya,
AFM observation of silk fibroin on mica substrates: morphologies reflecting the secondary structures,
Thin Solid Films, in press (2003).