

氏 名	にいはら けんいち
学位(専攻分野)	新 原 健 一
学 位 記 番 号	博 士 (工 学)
学 位 授 与 の 日 付	博 甲 第 4 8 3 号
学 位 授 与 の 要 件	平成 20 年 3 月 25 日
研 究 科 ・ 専 攻	学位規則第 3 条第 3 項該当
学 位 論 文 題 目	工芸科学研究科 機能科学専攻
	Novel Structural Analyses of Microphase-Separated Structures in Block Copolymer Thin Films
	(ブロック共重合体薄膜中で形成されるミクロ相分離構造の構造解析)
	(主査)
審 査 委 員	教授 高橋雅興
	教授 堀田 収
	教授 堤 直人
	准教授 陣内浩司

論文内容の要旨

本研究は、ブロック共重合体薄膜のナノ構造に対して、最新の試料作成方法と観察方法を駆使し、斬新な観点からミクロ相分離構造を詳細に解析したものである。

本論文は 6 章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究の背景、目的、論文の構成について述べている。

第 2 章では、集束イオンビーム装置 (FIB) を用いた透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料作成方法について議論している。重金属によって染色されたブロック共重合体を極低温下で加工することにより、ブロック共重合体を FIB によって微細加工することに成功している。

第 3 章では中性子反射率 (NR) 測定と電子線トモグラフィー (TEMT) を組み合わせた新しい構造解析法を提案している。シリンドー構造を形成する poly(deuterated styrene-block-2-vinylpyridine) (dPS-b-P2VP) ブロック共重合体薄膜の NR 測定によって、特徴的なピークが存在しないブロードなプロファイルを得た。TEMT により得られる三次元 (3D) 画像から計算した膜厚方向の散乱長密度分布を NR プロファイルのモデルフィッティングの為の初期値として用い、NR プロファイルに対してベストフィットプロファイルを得ることに成功した。dPS-b-P2VP 薄膜では、自由表面に dPS 成分の、基盤表面に P2VP 成分の濡れ層を形成していることを示した。さらに濡れ層付近のシリンドー構造の配向性は薄膜内部のシリンドーに比べて良いことを明らかにした。

第 4 章では、周期数の異なったラメラ構造が混在する (テラス構造) dPS-b-P2VP ブロック共重合体薄膜の構造解析を行っている。TEMT により得られた 3D 像を用いることで、周期数が混在した薄膜に対しても NR プロファイルの解析に成功した。周期数が変化するバウンダリーにおいても、自由表面は P2VP 成分よりも表面エネルギーの小さな dPS 成分で濡れ層を形成していることを示した。また、薄膜の内部では P2VP 層と dPS 層が共に欠陥構造を形成していることを明らかにした。

第 5 章では、poly(styrene-block-isoprene)(PS-b-PI) ブロック共重合体薄膜中で形成されるミクロ相分離構造の形成過程を TEMT で観察している。スピンキャストした直後の薄膜中では共連続

様の構造を形成していることを 3D 像より初めて明らかにした。ガラス転移温度以上で加熱処理を行うと共に連続様構造は柱状構造へ変化した。原子間力顕微鏡(AFM)観察より、柱状構造の自由表面は平均的に数 nm へこんでいることを見出した。拘束空間内での高分子ブレンドの相分離過程と本系の過程の類似性より、流体力学的な相互作用による柱構造の安定性について議論した。PS-b-PI 薄膜内で形成される柱状構造は、流体力学的な相互作用とブロック鎖のエントロピー弾性とが釣り合った安定な構造であることを明らかにした。

第6章では、バルク状態でシリンダー構造を形成する PS-b-PI ブロック共重合体薄膜中で形成されるミクロ相分離構造の膜厚依存性について議論している。シリンダー構造を形成するブロック共重合体はある膜厚において球構造へ変化していることを見出した。3D 像から球は FCC または HCP 格子にパッキングしていることを明らかにした。ミクロ相分離構造の加熱変化の観察から、PS-b-PI ブロック共重合体薄膜は、共連続様の構造から歪んだ六角形にパッキングしたシリンダーを経由し、球構造へ転移していることを示した。さらに、シリンダー格子の歪みは膜厚が構造周期の整数倍と一致しないため引き起こされることを明らかにした。自由エネルギーを自己無撞着場理論 (SCFT) に基づいたコンピュータシミュレーションにより計算し、球構造の自由エネルギーが歪んだシリンダー格子よりも低いことを示した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、電子線トモグラフィー (TEM) による三次元構造観察、中性子反射率 (NR) 測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、集束イオンビーム (FIB) による微細加工、さらには、自己無撞着場理論 (SCFT) に基づいたコンピュータシミュレーションなど、高分子の三次元構造に関する最新・最先端の研究方法を駆使して、ブロック共重合体薄膜のナノ構造解析を行ったものである。世界初の重要な結果は次のようにまとめられる。

(1) 亂れたシリンダー構造をもち、特徴的なピークが存在しないブロードな NR プロファイルを示す薄膜構造に対し、明快な解析方法を得た。TEM による三次元 (3D) 画像の数値解析に基づいて NR のベストフィットプロファイルを得ることに成功した。濡れ相付近から薄膜内部にいたる三次元構造を明らかにした。

(2) 周期数の異なるラメラ構造が混在するテラス構造に対し、薄膜の内部では 2 つの層が共に欠陥構造を形成していることを明らかにした。

(3) ガラス転移温度以上で加熱処理すると共連続様構造から柱状構造へ変化するブロック共重合体薄膜について、柱状構造の安定性を流体力学的相互作用とブロック鎖のエントロピー弾性で説明した。

(4) 加熱により共連続様の構造から、歪んだ格子をもつシリンダーを経由し球構造へ転移するブロック共重合体薄膜を見出した。構造周期の整数倍と膜厚が一致しないとき、シリンダー格子の歪による自由エネルギーの増加を緩和する為に球構造への転移が起こることを明らかにした。

本研究で得られたミクロ相分離構造の安定性や相分離構造の形成過程に対する知見は薄膜中のブロック鎖の挙動を完全に理解する為の非常に重要な知見となる。本研究方法は、さらに複雑な構造を形成するブロック共重合体薄膜の構造解析に応用可能であり、今後ブロック共重合体を

工業材料へ応用するときにも非常に有効な手段となるものと思われる。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に5篇が掲載されている。全て申請者が筆頭著者である。他に、本論文には含まれていない共著論文が4篇ある。

- 1) K. Niihara, T. Kaneko, T. Suzuki, Y. Sato, H. Nishioka, Y. Nishikawa, T. Nishi, H. Jinnai,
“Nanoprocessing and Nanofabrication of a Structured Polymer Film by the Focused-Ion Beam Technique”,
Macromolecules, **38**, 3048-3050 (2005).
- 2) K. Niihara, U. Matsuwaki, N. Torikai, H. Atarashi, K. Tanaka, H. Jinnai,
“A Novel Structural Analysis for a Cylinder-Forming Block Copolymer Thin Film Using Neutron
Reflectivity Aided by Transmission Electron Microtomography”, *Macromolecules*, **40**, 6940-6946
(2007).
- 3) K. Niihara, U. Matsuwaki, N. Torikai, K. Satoh, M. Kamigaito, H. Jinnai,
“A Neutron Reflectivity Study on a Terraced Lamellar Morphology in a Block Copolymer Thin Film”,
Polym. J. **39**, 1105-1111 (2007).
- 4) K. Niihara, Y. Nishikawa, T. Nishi, H. Jinnai,
“Evolution of Microphase-Separated Structures upon High Temperature Annealing in Block Copolymer
Thin Films Studied by Transmission Electron Microtomography”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**,
617-622 (2005).
- 5) K. Niihara, H. Jinnai,
“3D Observation of Nano-Structures in Block Copolymer Thin Film by Transmission Electron
Microtomography”, *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **41**, 203-208 (2005).