

氏名	すぎもり ひでかず 杉森 秀一
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 576 号
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 24 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	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	Morphological Studies of Multi-component Block Copolymers through Developments of Dual-Axis Electron Tomography (二軸傾斜三次元電子顕微鏡法によるブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造の構造解析)
審査委員	(主査)教授 高橋雅興 教授 堀田 収 教授 塚原安久 准教授 陣内浩司

論文内容の要旨

本研究は、二軸傾斜三次元電子顕微鏡法 (dual-axis tomography) を用いてブロック共重合体のミクロ相分離構造の三次元観察手法を確立し、それらの構造形成・構造転移メカニズムを解明することを目指したものである。

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、ジブロック共重合体薄膜における異方性の高いシリンダー状ミクロ相分離構造を、dual-axis tomography を用いて三次元観察し、解析した結果について述べている。従来の電子線トモグラフィー法 (single-axis tomography) では再構成不可能な配向方向をもつシリンダードメインも、本手法によりすべて再現できることを示した。さらに、シリンダードメインの体積分率を dual-axis tomography による三次元像から計算し、分子組成のそれと一致することから、本手法が定量性においても single-axis tomography に比べ非常に高い事を明らかにした。

第 3 章では、dual-axis tomography に自己無撞着場 (self-consistent field; SCF) シミュレーションを組み合わせることによって、ジブロック共重合体薄膜と基板の相互作用を見積もり、基板との相互作用がミクロ相分離構造とそれを構成するブロック鎖の広がりに与える影響を明らかにした。

第 4 章では、ジブロック共重合体が示すジャイロイド構造からシリンダー構造への構造転移メカニズムを解明するため、それらの転移界面を三次元的に直接観察している。温度変化によって引き起こされたミクロ相分離構造の order-order transition (OOT) について、その構造転移メカニズムを明らかにした。

第 5 章では、Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) (SBM) トリブロック共重合体の B ドメインが形成する二重らせん構造に、長さが異なるホモポリスチレンをブレンドし、その長さの違いによって異なるモルフォロジーへと転移することを、dual-axis tomography による三次元構造観察から明らかにしている。SBM の S ブロック鎖が wet brush 状態となるホモポリス

チレンをブレンドすると、二重らせん構造を形成していた B ドメインは球構造へと変化し、dry brush 状態となるホモポリスチレンをブレンドすると、二重らせん構造は三重らせん構造へと変化することを発見した。これらのドメイン形成メカニズムには、ブレンドしたホモポリスチレンの S ドメイン内における局在化の違いが関係する事を明らかにした。

第 6 章では、SBM トリブロック共重合体薄膜における二重らせん構造の配向が、試料を溶媒アニールする際に蒸発速度をコントロールすることによって制御できる事を明らかにした。

Summary では、6 章までの概要と主要な結論をまとめている。

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ト) による三次元構造観察の問題点を実験的に解決し、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) 二軸傾斜三次元電子顕微鏡法 (dual-axis tomography) が、異方性の高いミクロ相分離構造の三次元構造観察に非常に有効であることを系統的に示した。さらに、その三次元像から計算した系の体積分率が分子組成に一致することから、dual-axis tomography が従来の方法よりも高い定量性を持つことを明らかにした。

(2) Dual-axis tomography によって得た、ジブロック共重合体薄膜におけるミクロ相分離構造の三次元観察結果と SCF シミュレーションを組み合わせて、ジブロック共重合体と基板の相互作用を見積もり、基板界面と薄膜内部における分子鎖の広がりの違いを明らかにした。

(3) ジブロック共重合体のミクロ相分離構造におけるジャイロイド構造からシリンドー構造への order-order transition (OOT) の転移界面を三次元的に直接観察し、その構造転移メカニズムを明らかにした。

(4) Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-methyl methacrylate) (SBM) トリブロック共重合体が示す二重らせん構造に長さの異なるホモポリスチレンをブレンドすると、らせんピッチや直径を制御できるだけでなく、ブレンドするホモポリスチレンの長さによってモルフォロジーを制御できる事を明らかにした。さらに、薄膜におけるらせん構造の配向を制御し、その配向メカニズムを分子論的な観点から解明した。

本研究は、従来の single-axis tomography の問題点を解決する dual-axis tomography をミクロ相分離構造の三次元観察に適用し、その有効性を示しただけでなく、定量性まで系統的に示した点で評価できる。また、これまで多くの研究者が議論してきた OOT の転移界面を直接観察した事は非常に重要な成果である。本研究で得られた三次元観察法に関する知見は高分子のミクロ相分離構造のみならず、多くの分野におけるナノ構造観察に非常に重要である。また、ミクロ相分離構造の形成過程に関する結果は相分離構造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。さらに、本研究ではミクロ相分離構造のナノスケールにおける精緻な制御に成功しており、ナノテクノロジーへの応用など、将来の発展が期待できる。

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 2 篇が掲載されており、何れも申請者が筆頭著者である。また 1 篇が投稿中であり、他に、本論文には含まれていな

い共著論文が4篇ある。

- 1) Hidekazu Sugimori, Toshio Nishi, and Hiroshi Jinnai,
Dual-Axis Electron Tomography for Three-Dimensional Observations of Polymeric Nanostructures,
Macromolecules, **38**, 10226-10233 (2005).
- 2) Hidekazu Sugimori, Ken-ichi Niihara, Takeshi Kaneko, Wakana Miyoshi and Hiroshi Jinnai,
Direct Three-Dimensional Observations of Order-Order Transition from Gyroid to Cylindrical
Structures in a Block Copolymer, *Prog. Theor. Phys. Supplements*, **175**, 166-173 (2008).
- 3) Hiroshi Morita, Hidekazu Sugimori, Masao Doi and Hiroshi Jinnai,
Single Chain Distribution Analysis near a Substrate Using a Combined Method of
Three-dimensional Imaging and SCF Simulation, submitted to *European Polymer Journal*.