

氏名	おおのぎ ひろし 大野木 博
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第861号
学位授与の日付	平成29年9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	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Establishment of Evaluation Method of Grain Size and Studies on Grain Growth for Cylindrical Microdomains in Block Copolymers (ブロック共重合体が形成するシリンダー状マイクロ相分離構造のグレインサイズの定量評価法の確立とグレイン成長に関する研究)
審査委員	(主査)教授 櫻井伸一 教授 佐々木園 教授 一色俊之

論文内容の要旨

本学位論文では、ブロック共重合体のシリンダー状マイクロ相分離構造のグレインサイズの定量評価法の確立と、それを実際の系に適用して、垂直配向シリンダー試料の表面近傍と試料内部におけるグレイン成長メカニズムを論じている。グレインとは、ブロック共重合体が形成する階層構造の最も上位の高次構造である。巨視的スケールで、シリンダー状マイクロ相分離構造が種々の方向に配向している場合であっても、マイクロなスケールではシリンダーは規則的に配列し六方格子を一樣に形成している。このような領域がグレインであり、そのサイズはマイクロ相分離構造の周期よりも10~100倍大きい。このグレインの大きさの定量評価法と、実際の試料中でのグレイン成長のメカニズムについて研究し、以下に示すように、全3章から成る学位論文としてその成果がまとめられている。

まず第1章では、透過型電子顕微鏡(TEM)により、膜面に対して垂直に配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を形成する試料について観察された特異な欠陥構造を理解するために、画像解析を行なった。まず、TEM像をフーリエ変換(FT)し、その2次元FT(パワースペクトル)画像をフィルタリングしたのち、フーリエ逆変換を行った。その結果、前述の欠陥構造は見かけ上のものであり、異なる2つのグレイン(六方格子)を重ね合わせることによって生じるモアレ効果によるものであることが判明した。グレインの境界がTEM観察用に作製した超薄切片の断面に対して斜めに横切っていることが、欠陥のように観察された理由であると結論づけた。この研究の過程で、画像解析によりグレインサイズを定量的に評価する手法を確立することができた。

第2章では、2次元小角X線散乱(SAXS)測定によるグレインサイズの定量評価法を確立するために、Hosemannが提案したパラクリスタル解析法を応用した。Hosemannのパラクリスタル解析では、広角X線回折によって測定された回折ピークの線幅を使用するが、線幅の広がりには測定器によっても生じるので、これを補正する必要がある。この補正のために標準サンプルが必要となるが、点収束型シンクロトロンX線ビームを使用してSAXS測定を行う場合、そのような

補正は不要と考えられていた。しかし、第 1 章で用いたものと同じ試料（垂直配向したシリンダー状マイクロ相分離構造を有する試料）について得られた結果は、TEM で評価したグレインサイズよりもはるかに小さいことがわかり、装置の影響による回折ピーク幅の増大は無視できないという結論に至った。補正のためには標準サンプルが必要となるが、このような SAXS 法の標準試料として最適なものはこれまで報告されていなかった。そこでニワトリの腱から採取した乾燥コラーゲンを標準試料として使用する方法を検討した。その結果、装置の影響による回折ピーク幅の増大の度合いが正確に決定され、グレインサイズを正しく評価することに成功した。グレインサイズとして得られた値は、第 1 章で報告した TEM 観察結果に基づく値と良好に一致した。

第 3 章では、第 2 章で確立した方法に基づいて、熱処理によって時間とともに成長するグレイン（膜面に対して垂直に配向していく過程におけるシリンダー状マイクロ相分離構造のグレイン）のサイズを SAXS 法で評価した。この場合のグレインサイズは、試料内部に存在するグレインのサイズである。これに対して、試料表面近傍のグレインの成長メカニズムは、試料内部でのグレインの成長メカニズムと異なる可能性があるため、原子間力顕微鏡（AFM）観察で表面構造を観察した。その結果、シリンダーの六方格子状の配列が試料表面上においても明瞭に観察された。観察された AFM 位相像について、第 1 章で説明した画像解析法を適用してグレインサイズを決定した。以上の結果から、試料表面および試料内部のグレインサイズはほぼ同じであることがわかった。さらに、両方の場合とも、グレインサイズは時間の 0.45 乗にしたがって増大することがわかった。このようなべき乗則は蒸発-凝縮過程によるドメイン粗大化と類似していることを示唆している（この場合の成長指数は 0.33 になることが知られている）が、このようなランダムな過程にしたがって成長するグレインばかりでなく、流体力学的効果を受けて成長するグレインも若干存在していることが、成長指数が 0.33 より若干大きい（0.45）という実験結果から示唆された。後者の成長メカニズムとして、小さいグレインの回転が推測された。

論文審査の結果の要旨

ブロック共重合体が形成する階層構造の最も上位に位置する高次構造としての、グレインのサイズを定量評価する手法は、透過型電子顕微鏡法に代表される実空間観察法に限られていたが、本学位論文では、小角 X 線散乱法による方法を確立した。これにより、試料中のグレインサイズを高精度で評価することが初めて可能になった。加えて、透過型電子顕微鏡画像を簡便かつ定量的に解析する手法も確立した。さらに、これらの手法を実際の系に応用して、垂直配向シリンダー試料の表面近傍と試料内部におけるグレインを独立に評価し、表面近傍と試料内部における成長メカニズムがほとんど同じであることを結論している。このような本学位論文の成果は、工学的にも学術的にも非常に価値が高いと認められた。したがって、本論文は博士論文として十分な水準を満たしていると判定された。

本論文の基礎となった学術論文 3 編を以下に示す。すべてレフェリー制度の確立した国際的に著名な学術誌に掲載されており、うち 2 編は申請者が筆頭著者である。

1. Hiroshi Ohnogi, Toshiyuki Isshiki, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai; “Intriguing

- transmission electron microscopy Images observed for perpendicularly oriented cylindrical microdomains of block copolymers”, *Nanoscale*, **2014**, *6*,10817-10823.
2. Hiroshi Ohnogi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, “Evaluation of Grain Size by Small-Angle X-Ray Scattering for a Block Copolymer Film in Which Cylindrical Microdomains Are Perpendicularly Oriented”, *Macromolecular Symposia*, **2016**, 366, 35–41.
 3. Shinichi Sakurai, Toshimasa Harada, Hiroshi Ohnogi, Toshiyuki Isshiki, Sono Sasaki, “Characterization of Surface Morphology and Grain Growth Near the Surface of a Block Copolymer Thin Film Having Cylindrical Microdomains Oriented Perpendicular to the Surface”, *Polymer Journal*, **2017**, 印刷中