

氏名	らしゃ あはめど はなふい べいよみ RASHA AHMED HANAFY BAYOMI
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第906号
学位授与の日付	平成30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	Studies on Surface Structure and Grain Coarsening in Sphere-Forming Triblock Copolymer Thin Films (球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体薄膜の表面構造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 准教授 青木隆史 教授 佐々木園

### 論文内容の要旨

本学位論文では、球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体の薄膜の表面構造とグレイン成長について論じている。球状マイクロ相分離構造は等方的な形状ゆえ、それ自体を配向させることはできないが、球が形成する体心立方格子(BCC)の配向は可能であり、意識的に外場を印加する場合のみならず、境界条件の作用によって自発的な配向が誘起される。シリンダーやラメラ構造が表面や基板面に対して平行に配向するように、BCC格子もその特徴的な面((110)面)が表面や基板面に対して平行になるように自発的に配向する。ただし、膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度以下の薄膜でのみこのような配向が実現できることが知られている。このような現状を踏まえ、本学位論文では、膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度以下の薄膜のトリブロック共重合体試料の表面構造を解析し、さらには、BCC格子の配向とグレイン成長について研究し、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、球状マイクロ相分離構造を形成する3種類の試料(組成の異なる2種類のSEBSトリブロック共重合体(ポリスチレン(PS)とポリエチレンブチレン(PEB)からなる)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリアクリル酸(PnBA)からなるMAMトリブロック共重合体)を用いて、溶液状態から溶媒を蒸発させる方法で試料を調製したのち、さらに窒素雰囲気下で所定の時間、所定の温度で熱処理した。これらの表面構造を原子間力顕微鏡(AFM)観察、微小角入射X線小角散乱測定、X線光電子分光測定によって解析した。その結果、試料の表面近傍では、球状ドメインがBCC格子の(110)面上での規則配列を示すことがわかった。とはいえ、試料の最表面は表面自由エネルギーが小さい方の成分(SEBS試料の場合はPEB成分で、MAM試料の場合はPnBA成分)によって完全に覆われていることがわかった。一般に、AFMによって試料の最表面の構造が観察できると理解されているが、その認識は正しくない、という警鐘を鳴らすような重大な結論であると言える。

第2章では、球状ドメインが形成するBCC格子のグレインが熱処理にともない成長するプロセスについて詳細な検討がなされている。表面近傍では前述のようにBCC格子の(110)面上での規則配列が現れるが、一様に配列している領域は無限に続いている訳ではなく、一定の大きさに

限定される。この領域がグレインと呼ばれており、熱処理にともなって成長する過程を AFM 観察と 2 次元小角 X 線散乱(SAXS)測定によって調べられた。その結果、ごく初期の過程ではグレインはほとんど成長しなかった。その後、グレインは時間のべき乗則にしたがって成長し、成長指数(べき指数)は 0.7 であった。この成長指数が意味するところを過去の研究例に照らして考察され、グレインの成長様式は、ランダムな遅いプロセス(成長指数が 1/3)と流体力学的な効果をともなう決定論的な速いプロセス(成長指数が 1.0)の中間的なモードであることが示唆された。その具体例としてグレイン成長のモデルが本学位論文で提案されている。一方、2次元 SAXS 法によって、表面から試料の内部へ向かって、グレインが試料の厚み方向に成長する様子が解析された。その結果、成長指数が 1.72 というかなり大きな値で、グレインが非常に急激に時間のべき乗にしたがって成長することがわかった。このような大きな成長指数はこれまでに報告されておらず、理論的考察もなされていない。したがって、グレイン成長のメカニズムを理解するためには、新しい理論の枠組みが必要であることが提唱された。

第 3 章では、拘束空間中での球状ドメインの配列規則性について論じられている。この目的のために、球状ドメインの直径と同じ程度の厚みを有する薄膜をシリコンウェハ上にスピコートすることによって超薄膜を作製し、これを熱処理することによって、脱濡れを起こさせ、それによって発生するアイランド中で球状ドメインが 2 次元的に配列する現象を利用した。そもそも、脱濡れ現象は基板との親和性が悪いことによって起こった訳ではなく、球状ドメインを形成するために必要な最小厚み(球状ドメインの直径の 2 倍程度の厚みを有するモノレイヤー)よりも、最初のスピコート膜の厚みが薄いために起こる現象であることが述べられている。すなわち、最初のスピコート膜中には、溶媒蒸発が急速過ぎて、マイクロ相分離構造が形成される前に溶媒蒸発が終了し、ガラス化によって分子鎖の運動性がなくなってしまう。これによって、マイクロ相分離構造が形成されない状態のまま構造が固定化される。これを熱処理すると、試料は球状ドメインを形成しようとするドライビングフォースが働き、試料の厚みはその分だけ増加することによって、結果的に脱濡れが引き起こされる。そのアイランド中では、球状ドメインの 2 次元規則配列が AFM で明確に観察された。さらに逆フーリエ変換法に基づく画像処理を行い、配列の規則性を解析した結果、完全に等方的な六方格子(正三角形の格子)配列から、歪んだ六方格子配列に至るまで、様々な六方格子配列が確認された。また、非常に細長い形状をした試料中では、単一のグレインが存在しているのではなく、複数のグレインが存在していることが明らかになった。アイランド中で単一のグレインを形成している場合に限定して、等方的な六方格子配列や歪んだ六方格子配列がどのようなメカニズムで発現するのか考察するために、アイランドサイズの影響が調べられたが、何の因果関係もないことがわかった。一方、画像解析ソフトウェア(ImageJ)が標準で装備している「円形度」なるパラメータを用いて、アイランドの形状を定量化し、その影響を調べたところ、アイランドの形状が真円に近いほど、等方的な六方格子配列を示していることが明らかになった。しかしながら、アイランド形状と球の配列規則性に因果関係があるとは考えられない。むしろ、時間の経過とともに並行したプロセスとして、歪んだ六方格子配列が等方的な六方格子配列に変化するプロセスと、非円形状のアイランドの形状が真円に変化するプロセスが同時に進行しているものと解釈でき、その必然的な結果として、アイランド形状が真円に近いほどその内部で等方的な六方格子の配列が観察できるようになったものと説明されている。また、最初の超薄膜の厚みを少し増大させると、熱処理後にテラス構造(モノレイヤーの上に部

分的にアイランド状態のテラス（モノレイヤーと同程度の厚みを有する）が積み重なってできて（いる）に変化する結果も観察されており、上記の脱濡れによって引き起こされるアイランド形成・その内部における球状ドメインの規則配列解析と同様な解析が行なわれ、結果の類似性が示された。これにより、アイランド形成とテラス形成は包括的に議論できることが示唆され、今後の研究の展開に有意義な示唆を与えた。

## 論文審査の結果の要旨

球状マイクロ相分離構造を形成するトリブロック共重合体の薄膜の表面構造は、これまで原子間力顕微鏡によっておもに研究されているが、原子間力顕微鏡観察結果はしばしば誤解を与える危険性を秘めており、最表面で起こる現象を正確に把握するためには、最表面から 10 ナノメートル以内のごく最表面の領域での構造を厳密に解析する必要がある。本学位論文では、原子間力顕微鏡のみならず、微小角入射 X 線小角散乱測定や X 線光電子分光測定を駆使して、定量的な構造解析を行ない、最表面近傍での構造の詳細を明らかにした。また、膜厚が 10  $\mu\text{m}$  程度以下の薄膜のトリブロック共重合体試料中で、球状マイクロ相分離構造が形成する体心立方格子のグレイン構造を解析することによって、熱処理にともなうグレイン成長の研究を行なった。特に、表面におけるグレイン成長と表面から試料内部に向かって成長する場合を独立に解析し、得られた結果を比較した。その結果、どちらの場合も熱処理時間のべき乗に比例してグレインが成長する法則が発見された。表面上でのグレイン成長は、ポリマーブレンドの相分離にともなうドメイン成長などと類似の枠組みで解釈可能であったが、表面に平行に配向した(110)面が試料の厚み方向に成長する過程は、これまでと類似の解釈の枠組みでは説明できないほど速い（べき指数が大きい）ことがわかった。このような実験結果を説明するためのグレイン成長を考察するためには、新たな理論の枠組みが必要であることを結論した。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 2 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、いずれも申請者が筆頭著者である。また、いずれの論文においても、二重投稿等の研究者倫理に反するような背徳行為のないことを確認した。

1. Rasha Ahmed Hanafy Bayomi, Takashi Aoki, Takuma Shimojima, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Sono Sasaki, Shinichi Sakurai, “Structural Analyses of Sphere- and Cylinder-Forming Triblock Copolymer Thin Films near the Free Surface by Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering”, *Polymer*, **2018**, *147*, 202-212.
2. Rasha Ahmed Hanafy Bayomi, Konomi Honda, Isao Wataoka, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Sono Sasaki, and Shinichi Sakurai, “Grain Coarsening on the Free Surface and in the Thickness Direction of a Sphere-Forming Triblock Copolymer Film”, *Polymer Journal*, **2018**, 印刷中. DOI: 10.1038/s41428-018-0094-y