

論文の内容の要旨

論文題目 Nanoscale periodic patterning in polymer blends via epitaxial crystallization directed by solvent crystallization
(溶媒結晶化により誘導されるエピタキシャル結晶化を利用したポリマーブレンドのナノ周期構造形成)

氏 名 張 鑫

ナノパターン化されたポリマーフィルムは様々な分野において応用が期待されている。これまでのほとんどの研究はブロック共重合体のブロック間での反発によるマイクロ相分離を利用した自発的なナノパターン形成に集中している。ポリマーブレンドを用いた微細パターン形成は、使用可能な高分子の種類がブロック共重合体の場合よりも広い点やサンプル調製が簡便であるなどの理由により、産業応用を考えるとより魅力的である。ポリマーブレンドにおいてはブロック共重合体と違って二つのポリマー間に共有結合が無い場合、その相分離は大きなスケールでランダムに進行してしまう。これまであらかじめあるパターン状に化学修飾した基板の上でポリマーブレンドを相分離させることで、そのポリマーブレンドの相分離構造を制御できることが報告されている。しかしながら、こうして得られるパターン周期はマイクロメートルスケールが限界であり、ポリマーブレンドを用いたナノパターン調製は実現されていない。本論文は結晶性高分子のエピタキシャル結晶化を利用したポリマーブレンドの薄膜におけるナノ周期構造の形成における、ナノパターンの詳細な結晶構造とパターンの形成に影響を与える様々なパラメータについて述べており、全4章から構成されている。

第1章では本研究の背景を述べた。まず高分子を用いたパターンニング技術の背景を述べた。次に、本研究の基盤となる結晶性高分子のエピタキシャル結晶化を利用したポリマーブレンド薄膜におけるナノパターン形成手法を説明し、この手法における未解明点や問題点が明らかにした。

第2章ではナノパターン形成におけるブレンド比、アニーリング時間、アニーリング温度の影響を結晶性ポリマーである poly(L-lactide)(PLLA) と非晶性ポリマーである poly(vinylphenol)(PVPh) のブレンドを用いて詳細に検討した。純粋な PLLA 薄膜の場合、ラメラパターンの周期は揃っていなかった。一方で、ブレンド比 8/2 と 7/3 の PLLA/PVPh においては揃った周期を持つナノパターンが得られた。ブレンド比 5/5 もしくはそれ以上に PVPh の含量が増えるとナノパターンは得られなかった。以上の結果から、適度な相分離構

造を誘起する適切なポリマー比が、周期の揃ったナノパターン形成に不可欠であることがわかった。PVPPh の含量が増えると、パターンの周期は大きくなった。これは非晶性ドメインの体積分率が増えることで、結晶ドメイン間の距離が増えたためと考えられる。PLLA と PVPPh は分子間水素結合するため、相溶性はブレンド比によって大きく変化する。また PVPPh の含量が増えると PLLA の結晶性は低下する。従って、ナノパターンの周期が変化した。また PLLA を結晶性溶媒へキサメチルベンゼン (HMB) 上でエピタキシャル結晶化させるのに必要な一定のアニーリング時間もナノパターン形成に大きく影響した。必要なアニーリング時間はアニーリング温度に依存することがわかった。100 °C と 120 °C における必要なアニーリング時間は 80 °C の場合のそれと比べて短かった。これは PLLA の結晶速度が各アニーリング温度において異なるためである。しかし、120 °C で長くアニーリングすると、非晶部分のランダムな熱運動が高まるため、パターン中の欠陥が増えた。以上の結果によって、ナノパターンの形成に最適なポリマー比とアニーリング条件が解明され、さらにパターンの再現性と周期をコントロールすることができるようになった。

第 3 章では PLLA/polybutene(PB)のブレンドでナノパターン作製に成功した。次に PLLA にとっては貧溶媒であるが PB にとっては良溶媒であるシクロヘキサンによって PB のみを選択的に取り除くことにも成功した。それによって、まず結晶と非晶ドメインが交互に配列していることと、ラメラパターン内部における PLLA の詳細な結晶構造が明らかとなった。メインのラメラの中に二次的な小さなラメラがメインラメラの方向に対して垂直に生成していることを発見した。この事実はパターン形成のメカニズムに関して重要な知見を与えた。高温においては溶媒として働いていた HMB が結晶化する過程で PLLA と PB が素早く配向固化するが、この時に PLLA の小さな結晶核が生成する。これが HMB とのエピタキシーによってさらに配向固化の方向と垂直に成長することで、最終的にメインラメラを形作る。この時の二次ラメラの成長はアニーリング温度とブレンド比に影響されるため、それがメインラメラの太さを決定する要因であることを突き止めた。一方、HMB を昇華によって除いてからアニーリングした場合、PLLA はエピタキシャル結晶化できないため、ラメラの成長方向がランダムになった。以上の結果によって、ナノパターンにおける結晶の階層構造とその形成機構、結晶と非晶ドメインの配列が明らかになった。

第 4 章では、上記のラメラナノパターンは数百平方マイクロメートル程度の範囲に広がっているのみであったが、これを平方センチメートルまで拡大することに成功した。周期数マイクロメートルの線状パターンが刻まれた基板を使って、HMB の結晶方向をよりよく制御した。これによって、一方方向に揃っているナノパターンの面積が数百平方マイクロメートルから平方センチメートルまで拡大することに成功した。

第 5 章では、内容を総括し、ポリマーブレンドを用いたナノ周期構造形成手法である本手法の今後の展開可能性について述べた。

以上のように、本研究によって最適化された条件を用いれば、方向を制御して広いエリアでナノパターンを再現性良く得ることが可能になった。またブロック共重合体ではなく

ポリマーブレンドを用いているため、簡単に片方の成分を選択的に除去することも可能である。またブロック共重合体のように制約の多いリビング重合を用いて合成する必要が無いため、様々な機能性高分子を本手法によって配列させることが可能である。こうして拡張された様々な可能性は、ポリマーブレンドを今後各種ナノデバイスへと応用する際の重要なステップと考えられる。