

## 審査の結果の要旨

氏名 張 鑫

ナノスケールの微細構造物を大規模生産するための方法として、分子の自己組織化に対する期待は大きい。本論文は過去の研究例がほとんどないポリマーブレンドによるナノ周期パターン形成に関する研究を報告しており、全四章から構成されている。

第一章では、本研究の背景と目的を述べている。まず、ブロック共重合体のマイクロ相分離現象と対比しながらポリマーブレンドによる微細パターン形成について概観し、ポリマーブレンドによるナノパターン形成の原理的な困難さと応用面からの期待を明らかにしている。次に、本研究の基盤となる、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ている。特に、この手法では、溶媒の結晶化を起点として、溶解していたポリマー成分の析出固化、ポリマー成分間相分離、溶媒結晶とのエピタキシーを利用した一方のポリマー成分の配向結晶化の三現象をほぼ同時に進行させるという複雑なプロセスによりナノスケールの規則構造を得ていることを述べ、様々なパラメータと形成される構造の関係や構造形成過程などに未解明点が多く残されていることを問題点として提起した。

第二章では、ポリ(L-乳酸)とポリビニルフェノールのブレンドを検討対象として、成分間に水素結合による強い分子間相互作用が働くポリマーブレンドにおけるナノパターン形成について報告している。ポリ乳酸の含有量が高いブレンドにおいて、70~200nm 周期の縞状パターンが形成できることを述べた。また、パターン形成におけるアニール時間、アニール温度の影響を詳細に検討し、パターン形成機構を考察するとともに、最終的なパターンが有する階層構造性を明らかにした。すなわち、ポリマー成分の析出固化直後に、縞状の相分離構造の形成が始まっていること、この段階で一方の相中にはポリ乳酸の微結晶が存在すること、その後のアニールによって、ポリ乳酸の微結晶が縞の幅いっぱいまで板状に成長し、結果的に多数の板状結晶が積み重なって縞状パターンの一方を埋めることを明らかにした。

第三章では、非相溶であるポリ(L-乳酸)とポリブテンのブレンドにおけるナノパターン形成について述べている。パターン化ブレンドからウエットエッチン

グによりポリブテンを取り除くことによりポリ乳酸結晶の詳細構造を観測して、溶媒結晶に対するエピタキシーがポリ乳酸ラメラ結晶の配向性を決定していることなどを明らかにした。さらに、ナノパターン形成挙動を、相溶系であるポリ(L-乳酸)/ポリ酢酸ビニルブレンド、第二章で検討したポリ(L-乳酸)/ポリビニルフェノールブレンド、本章のポリ(L-乳酸)/ポリブテンブレンドの三つの系で比較することにより、ナノ周期構造形成機構に関する考察を深化させるとともに、相溶性や分子間相互作用の影響について系統的に整理した。ナノパターン周期の温度依存性を結晶核形成速度と結晶成長速度の温度依存性により説明した。ポリマー成分間相互作用とパターン形成過程の関係を考察し、ポリマー成分間相互作用が弱いほど幅広いブレンド組成でパターン形成が可能であること、逆にポリマー成分間相互作用が強いほど幅広い周期のパターンが得られることを明らかにした。このような系統的な理解は、ナノパターンの形成に最適なポリマーの組み合わせやブレンド組成、アニーリング条件の選択を容易にするものであり、望みのナノパターンを再現性良く形成させることを可能にするものである。

第四章では、ナノパターンの大面積形成を目指した検討について述べている。十マイクロメートル程度の周期の凹凸基盤を用いた場合、ポリ(L-乳酸)を一成分とする各種ポリマーブレンドで、センチメートルスケールの凹凸領域全域にわたって連続したナノ周期パターンが形成できることを明らかにした。

第五章では、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、本論文は配向結晶化と相分離を同時に制御した非平衡状態での構造凍結という複雑な過程によるナノパターン形成の機構を解明しており、高分子科学の進展に貢献するものである。また、制御された周期を有するナノパターン膜を大面積で再現性良く形成する方法を明らかにしており、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。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。