

学 位 論 文 題 名

Self-organized Regular Patterns of Polymer Aggregates in Mesoscopic Scale

(メゾスコピック領域において自己組織化された
高分子集合体の規則的パターン)

学位論文内容の要旨

微小構造を作製する手段として確立されてきたフォトリソグラフィ法は、これによって生産されたマイクロプロセッサにより、情報産業のみならず社会全体を支えている。しかし、数十年かけて微細化、高集積化がなされてきたフォトリソグラフィ法は現在、さらなる微細化への壁に直面しており、また、さらなる複雑化、三次元化という点などでも多くの技術的問題を抱えている。その一方で生体組織では、脂質分子や蛋白質などが自己組織的に集まって微小構造を形成し、さらにそれらの集合である細胞を基本とした複雑な階層的構造をなすことによって、高度な情報処理機能、運動機能を実現している。自己組織化を利用した微小構造の人工的な構築は、水面上に形成される単分子膜やそれを固体基板に移し取ったラングミュア-プロジェクト膜などにみられるように、ナノメートルスケールにおける分子の集積によってなされてきた。また、ブロックコポリマーやイオン性分子とその反対電荷をもつ高分子電解質からなるポリイオンコンプレックスは、ナノメートルスケールにおいてラメラ構造などさまざまな規則的微小構造を自発的に組織化することが知られている。さらに大きなスケールにおける規則的な自己組織化構造は、化学的、物理的な平衡状態から遠く離れた条件下で形成される散逸構造と呼ばれる非平衡構造として知られており、ベレーゾフ・ジャボチンスキー (BZ) 反応系における渦巻パターン、ベナール対流などがその代表例である。

本研究では、分子集合体が本来持っている自己組織化能と散逸構造を利用することによって、ナノメートルスケールからサブマイクロメートルスケールにいたる、階層的な構造を有する高分子構造体の作製をおこなった。

第一章では、微小構造作製の既存の技術ならびにそれらが抱えている問題点を指摘し、それらの問題点を克服するために分子集合体の自己組織化現象が有用であることを述べた。

第二章では、高分子溶液から形成される規則的ハニカムパターン構造形成現象について述べた。蛍光ラベルをしたポリイオンコンプレックスのクロロホルム溶液を、高湿度雰囲気下で固体基板上に滴下すると、マイクロメートルスケールにおいて規則的ハニカムパター

ンを有するキャストフィルムが形成されることを発見した。形成過程を蛍光顕微鏡によって観察したところ、溶液を基板上に滴下した直後、溶液表面に多数の直径数 μm の水滴が配列していることがわかった。水滴配列は、溶媒が蒸発してフィルム形成が完了するまで安定に存在しており、これら水滴が鋳型となって規則的な蜂の巣状のパターンが形成されることがわかった。パターンのスケールは、作製時の雰囲気湿度や溶液の濃度によってコントロール可能であることも明らかにした。また、これらの構造形成がポリイオンコンプレックスやブロックコポリマー、さらにはポリスチレンなどからも得られる一般的な現象であることを見出した。

第三章では、高分子希薄溶液のキャストによって規則的ストライプパターン及び規則的ドットパターンが形成されることを見出した。ポリイオンコンプレックス及びブロックコポリマーの希薄溶液（数百 mg/l ）を、低湿度雰囲気下で固体基板上に滴下すると、マイクロメートルスケールにおいて規則的ストライプパターン及び規則的ドットパターンが形成された。形成過程を蛍光顕微鏡によって観察したところ、キャスト溶液中で散逸構造が形成されることを見出した。キャスト溶液の端の部分で溶媒の蒸発に伴う高分子の濃縮が、溶液界面に沿って均一にはおこらず、多数の微小な高濃度領域が基板との界面に沿って等間隔で並んでいた。溶媒の蒸発に伴い液滴のサイズが減少し、それに伴って溶液の端が移動する際、多数の微小な高分子高濃度領域から基板上に高分子が残され、ストライプパターンもしくはドットパターンが形成されることを発見した。さらにパターンのスケールは、作製時の溶液濃度によってコントロール可能であることを見出した。また、ブロックコポリマーによって形成された個々のドットパターンはナノメートルスケールのラメラ構造からなることを原子間力顕微鏡により明らかにした。

第四章では、以上の規則的パターン形成現象を再現性よく大量に作製する方法について述べた。溶液を基板上に塗布するだけで規則的微細構造を形成させる方法を開発した。

第五章では、これまでの研究結果を総括し、自己組織化パターンの可能性について述べた。

本研究において、ブロックコポリマーやポリイオンコンプレックスのようにナノメートルスケールのラメラ構造を有する高分子を使うことで、分子レベルからマイクロメートルスケールにおいて階層的な規則性を持ったフィルムを自己組織的に作り出すことが可能になった。また、ここで用いた手法は一般的な物理現象を利用したものであるから、高分子溶液のみならず低分子溶液やコロイド分散液などにも適用できることが明らかになっている。現状では、自己組織化によるパターンの種類は限られているが、基板の表面処理などと組み合わせることで、より多様なパターンが期待される。自己組織化によるパターン形成技術は、省エネルギーでかつ環境への負荷の少ない新たな微細構造形成法として期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 下 村 政 嗣
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 西 浦 廉 政
副 査 助 教 授 居 城 邦 治

学 位 論 文 題 名

Self-organized Regular Patterns of Polymer Aggregates in Mesoscopic Scale

(メゾスコピック領域において自己組織化された
高分子集合体の規則的パターン)

現在、マイクロ加工フォトリソグラフィ法は、さらなる微細化、複雑化、三次元化などでの点で限界と多くの技術的問題を抱えている。一方、生体組織は脂質分子や蛋白質などが自己組織的に集まって微小構造を形成し、さらにそれらの集合である細胞を基本とした複雑な階層的構造をなすことによって、高度な情報処理機能、運動機能を実現し得る組織が自発的に形成されている。

本論文は、分子の自己組織化と散逸構造などの非平衡現象を巧妙に組み合わせることで、ナノメータースケールからサブマイクロメータースケールにおよぶ幅広い領域において、階層的な構造型を有する高分子構造体の作製に世界に先駆けて成功したものである。著者は、高分子希薄溶液のキャスト過程においてベナール対流やフィンガリング不安定性などの散逸構造が形成されることを見出し、さらに溶媒蒸発後に散逸構造に起因する高分子の規則的パターンが形成されることを見出した。また著者は、散逸構造の制御によって高分子パターンの制御が可能なることを明らかにした。まず著者は、高分子溶液を高い湿度下でキャストする際に形成される規則的なハニカムパターンが溶液を基板上に滴下した直後、溶液表面に多数の直径数 μm の水滴が配列し、水滴配列が鋳型となって規則的なパターンが形成される機構を明らかにした。パターンの大きさは、湿度や溶液の濃度によって制御可能であることも明らかにした。また、これらの構造形成がポリイオンコンプレックスやブロックコポリマー、さらにはポリスチレンなどでもおこる一般的な現象であることを見出した。また、高分子希薄溶液のキャストによって規則的ストライプパターン及び規則的ドットパターンが形成されることを見出した。形成過程を蛍光顕微鏡によって観察したところ、キャスト溶液中でベナール対流などの散逸構造が形成されることがわかった。さらに規則的なパターンの大きさが、作製時の溶液濃度によって制御可能であることを見出した。ここで用いた手法は一般的な物理現象を利用したものであるから、高分子溶液のみな

らず低分子溶液やコロイド分散液などにも適用できることが明らかになった。

これを要するに、著者は、自己組織化による高分子材料の設計指針を得たものであり、環境に対する負荷の少ない新たなマイクロ加工技術としてナノサイエンスに対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。