

氏名(本籍)	サムソン ヴァレリ アン イニス (フィリピン)			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第6042号			
学位授与年月日	平成24年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Surface Properties, Thin Film Structure and Function of Temperature-Responsive Methylcellulose Nano-Scale Thin Films (感温性メチルセルロースナノスケール薄膜の表面の性質、膜構造および機能)			
主査	筑波大学教授	工学博士	櫻井健次	
副査	筑波大学教授	工学博士	三木一司	
副査	筑波大学教授	工学博士	上殿明良	
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	唐捷	
副査	宇都宮大学准教授	博士(工学)	飯村兼一	

論文の内容の要旨

本論文は、シリコン基板上に作成されたメチルセルロース薄膜の表面の性質、特に温度によって疎水性から親水性に、あるいはその逆に変化する性質と薄膜構造について詳しく研究し、種々の温度条件や飽和水蒸気下での機能を構造の観点から明らかにした。第1章は、序論であり、環境の変化を検出し、それに反応して性質を変化させる機能を有するスマートマテリアルについて概説し、そのような材料のなかからメチルセルロース薄膜を研究対象として取り上げた背景が述べられている。第2章は、メチルセルロースの溶液についての温度変化に伴う変化を調べた実験結果を説明している。本研究の主要な研究対象である薄膜についての検討を行う前提として、既に報告がなされている溶液の場合について、温度を上昇・降下させた時の白濁状態の変化をもとに知識の整理が行われた。第3章は、メチルセルロース薄膜について、水滴の接触角の温度依存性を検討した実験について詳細に述べられている。この研究により約70℃を境界として低温側では親水性、高温側では疎水性を示すことを明らかにされた。すなわち、回転半径と同じオーダーの数10ナノメートル程度の膜厚しかない薄膜においても、溶液と同様、環境温度によって疎水性、親水性のスイッチングを引き起こすことが示された。第4章では、薄膜構造のわずかな変化を精密に調べることのできるX線反射率法の原理と測定方法・機器、データ解析の方法について説明し、きわめて薄い薄膜の膜厚や表面・界面のラフネスのサブナノメートルオーダーの変化を有効に検出する実例を示している。入射角と出射角が等しい通常の反射スポットの強度に加え、その周囲に現れる散漫散乱の角度プロファイルを測定することによって、ラフネスの変化を議論することができたことも述べられている。第5章では、メチルセルロース薄膜の機能が、さまざまな温度での熱処理、加熱・冷却の繰り返し処理、あるいは飽和水蒸気環境に露出させた際に生じる効果によって、どのように変化したかという実験結果を報告するとともに、X線反射率法や原子力顕微鏡による薄膜構造の解析結果により、それがどのようなメカニズムにより解釈されるかを詳しく述べている。メチルセルロース薄膜は基本的に非常に安定であり、疎水性、親水性のスイッチングの機能もよく保

たれるが、ガラス転移温度を超える温度まで加熱した場合には、その機能が失われる。X線反射率法はわずかな膜厚の変化に敏感であるため、メチルセルロース薄膜の全体が収縮して自由体積が変化し、表面に露出している官能基の状態もまた変化する過程を検知し、説明することができた。第6章では、新しいイメージング技術であるX線反射トモグラフィについて述べられている。メチルセルロースの機能や構造のテーマをひとまず離れ、デバイスとして利用する際には、パターニング等が行われることは不可避であることから、均一な薄膜ではなく、分布やパターンを持つ薄膜を対象として、X線反射率法の技術を拡張し、新たなイメージング分析技術が提案されている。医学診断や製造現場での非破壊検査等に应用されているコンピュータ・トモグラフィ（CT）の技術は、X線が物質を透過する状況下で用いられるが、新たに提案されている方法は、X線の反射が生じている条件のもとで、画像再構成を行うことができる。第7章では本研究で得られた結論を総括している。

審査の結果の要旨

メチルセルロース薄膜は、温度により疎水性、親水性のスイッチングが生じる性質を有し、応用上も関心が持たれる有用な材料である。本論文は、さまざまな温度条件で水滴を滴下した際の接触角を測定し、また、膜厚や表面・界面のラフネスの微小な変化に敏感なX線反射率法や表面のモルフォロジーを直接見ることのできる原子間力顕微鏡を活用して、異なる温度、湿潤雰囲気等の環境条件下での機能を薄膜構造の観点から明らかにし、新規な知見を得ている。特に、疎水性、親水性のスイッチングの際には自由体積の変化を伴うことから、その変化の余地がどれほどあるかを定量的に把握することが重要であり、X線反射率法により求められる膜厚の微小変化と関連づけて理解しようとした点が優れている。研究に用いられた機器の多くは、研究室で開発された独自の手製のものであったが、それらの中身を細部までよく理解し、装置技術に習熟し、データ解析にも多くの細かな注意を払っていることが、論文に記載されている内容からも、審査の際の質疑応答からも十分うかがうことができた。更に、当初の研究目的には含まれていなかったX線反射トモグラフィの初めての実験データ取得に成功したことは、セレンディピティとして評価に値する。

平成24年2月10日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。