

氏名	Yuwei Liu
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第9395号
学位授与年月日	令和2年3月25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	

In-operando X-ray analysis of temperature-responsive changes in layered structure of polymer ultrathin films (ポリマー超薄膜の層構造の感温性変化のオペランド X 線解析)

主査	筑波大学教授(連係大学院)	工学博士	桜井健次
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	唐捷
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(工学)	武田良彦
副査	筑波大学教授	工学博士	上殿明良
副査	宇都宮大学教授	博士(工学)	飯村兼一

論文の要旨

本論文は、新しいタイプの機能材料のなかに占める割合が近年増えつつあるポリマー薄膜に関し、温度によって変化する機能と構造の関係をよりよく理解することを主な目的として、オペランド計測が可能な新しい X 線反射率法の技術を駆使した研究を報告し、新しい計測技術の導入により、これまで見逃されていた現象を見出し、また十分に解明されていなかった変化のメカニズムを明らかにできたとしている。第 1 章は、序論であり、ポリマー超薄膜が現在の材料工学において重要な役割を果たしつつあることを概観している。そのなかで興味深い機能を見出し、あるいは理解するためには、新しい計測技術が重要であることを指摘するとともに、本研究の目的と論文の構成を示している。第 2 章では、この研究で採用されたオペランド解析が可能なマルチチャンネル X 線反射率法について述べている。X 線反射率法により薄膜構造を解析する物理的な基礎を述べ、従来の $\theta/2\theta$ 走査法のみならず、試料固定のまま全角度範囲を同時に計測する新しい技術によって短時間に実験データを取得できることや、フーリエ解析法によるデータ解析を採用することにより、構造未知の試料に対しても高い信頼性の検討が行なえることを説明している。第 3 章では、31°C 付近にガラス転移温度を持つポリ酢酸ビニル (PVAc) の薄膜に対して、マルチチャンネル X 線反射率法を適用し、負の熱膨張現象に関して得られた新たな知見について論じている。温度が上昇し、体積膨張が起きているにも関わらず、基板界面の影響が存在する薄膜の場合には、膜厚方向にのみ反対の変化を示すことが知られており、負の熱膨張現象と呼ばれていた。この現象は、極端に薄い超薄膜の場合のみ、またガラス転移温度の低温側(ガラス状態)でのみ生じると考えられていた。本研究では、詳細な実験の結果、薄い膜でも、少々厚い膜でも、またガラス状態のみならず、ゴム状態でも、

負の熱膨張現象は生じることを見出した。さらに、それは PVAc 薄膜が基板に近い側から界面層、遷移層、通常層の3層構造からなり、熱サイクルのなかで3層の比率が変化するモデルにより統一的な解釈が可能であることを示した。第4章では、33°C付近で疎水性・親水性スイッチングを起こす感温性ポリマーとして有名なポリノルマルインプロピルアクリルアミド(P-NIPAM)の薄膜に対して、通常の雰囲気で大気中の水分を吸ったり吐いたりする現象を起こすことや、その熱サイクルに対する依存性が非対称であることや、非常に長い時間での変化等、多くの新しい知見が得られたことを示した。第5章は、化学的に安定で機械的性質に優れ、化学繊維等への応用が広く行われているナイロン6について、MBEを用いた蒸着により薄膜化に成功したことを報告している。ラマン散乱、X線回折、プローブ顕微鏡等のデータにより、ナイロン6の薄膜化ができたことを示すとともに、バルクと異なり水に対してきわめて容易に溶けることや、ガラス転移温度がシフトしている可能性等も論じている。第6章では本研究で得られた結論を総括している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

優れた材料を探索し、その機能や特性をいっそう向上させるために必要な製造、加工、改質等のプロセスに対する手がかりを得るためには、その機能に関わる構造上のメカニズムを理解する必要がある。そのためには、従来から行われてきている構造の解析を、構造変化の解析に置き換えればよい。従来よりも桁違いに短い時間で計測を行い、機能に関わる全変化過程の構造データを収集する方法(オペランド計測)は、幾多の技術的困難を乗り越え、実材料の検討に進みつつある。本論文の研究では、薄膜構造に関してオペランド計測を行うことのできる、現状ではほぼ唯一のマルチチャンネルX線反射率法を駆使し、ポリマー薄膜の温度応答に関わるさまざまな興味深い現象を理解するために適用を試みた。検討された系に関する同種、もしくは類似の検討は、海外では放射光施設の限られたビームタイムの長さの範囲内で行われてきていた。それに対し、研究室で独自に開発された装置を用い、実験室系のX線源でほぼ毎日、また長期間動かせる利点を生かし、妥協のない徹底的なデータ取得が行なわれた。その結果、これまでは報告のなかった現象を新たに見出し、温度応答の全貌をより詳細にとらえることに成功した。オペランド計測を通して得られたデータ群を統一的に解釈するために、薄膜の内部構造に関するモデルを提案した点も優れている。将来、さらに優れた解析手法が登場した際には、新たな検証が行われることになろう。本論文では、主に温度応答に関わるものに集中して検討が行われたが、同じ研究手法によって光や電荷に対する機能に伴う構造変化も研究することができ、将来の更なる発展が期待できる。

〔最終試験結果〕

令和2年 2月17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。

〔結論〕

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。