氏　　名	ふあ　とぅい　ちゃん HUA　THUY　TRANG
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第　４８９　号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　機能科学専攻
学位論文題目	Epitaxy and Phase Transition of Fluoropolymer Crystals in Thin Films on Inorganic Substrates （フッ素系高分子薄膜結晶の無機材料表面におけるエピタキシーと相転移）
審査委員	(主査) 教授　伊藤　孝 教授　遠藤久満 教授　猿山靖夫

論文内容の要旨

強誘電体として知られているフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体結晶は、低温強誘電相と高温常誘電相という多形を有し、それら多形間で可逆的な相転移を示す。本論文は、この極性高分子が無機物質表面上で示すエピタキシー現象を、その構造多形と相転移現象をプローブとして観察、解析したものである。論文の内容は６章から構成されており、以下に各章の概要について記す。

第１章では高分子に関するエピタキシーと結晶相転移研究の歴史を含む本研究の背景と概要を紹介し、第２章では主要な実験方法とその原理について説明している。

第３章では、HOPG 単結晶の（0001）表面上で成長させた、三種の VDF モル分率［59%（C59）,65%（C65）,71%（C71）］の共重合体結晶を透過型電子顕微鏡(TEM)観察した結果、高温相の 6 回対称を示す回折像が現れることに着目した。HOPG 結晶と共重合体結晶の回折像を比較検討した結果、分子鎖が HOPG(0001)面に対して約 47 度傾いており、共重合体結晶の（20$\bar{1}$）面と HOPG の（0001）面が平行である超格子エピタキシーと判った。サンプルが HOPG から分離した場合、C65 と C71 の試料では、分子鎖が試料支持用炭素膜に垂直に立った状態の高温相が観察された。C59 の試料に関しては、高温相の分子鎖が炭素膜に平行であるケースが多かった。VDF モル分率が 77%（C77）の共重合体では、中間相と低温相が HOPG の分離後に分子鎖が炭素膜上に垂直な状態で共存した。C77 結晶における高温相の消滅は、他の試料に比べ、C77 結晶において低温相と高温相間のエネルギー差が大きいことを示唆している。

第４章では、蒸着金属多結晶表面上で共重合体を成長させた場合の観察結果を議論している。スライドガラス上に as-cast した共重合体薄膜からは低温相の Debye-Scherrer 回折リングが現れ、形態的には球晶的構造が観察された。この結晶は昇降温に対して可逆的な構造変化（低温相←→高温相）を示した。一方、蒸着金属多結晶表面上でキャストフィルムを 420K で 1 時間熱処理した後、室温で TEM 観察したところ、すべての試料において六点回折像を示す高温相が観察され、分子鎖が基盤と垂直に立っていることがわかった。最大の格子ミスマッチは共重合体結晶の（001）面と Pt の｛111｝・｛110｝面の場合で、3.3%である。 共重合体分子と金属原子とのクーロン相互作用が、この現象を誘起する重要な役割を果たすことが示唆された。

第５章では、真空蒸着により作製した非晶炭素膜上に希薄溶液からキャストした共重合体薄膜を、TEM とフーリエ変換赤外吸収(FTIR)により、室温から 398K の範囲で観察した。TEM 用試料を転移温度以上に上昇させると、すべての試料において六点像は観察されなくなり、面間隔の大きい回折リングのみが観測された。その後、試料を転移点以下にすると、C59 の試料では高温相の面間隔が保持された。C65 の場合、高温相の面間隔は完全には凍結されず、やや面間隔が減少し、C77 の場合は完全に低温相の面間隔に戻った。 FTIR で解析すると、高温相から低温相に戻した際、C65 の試料では分子鎖コンフォメーションはオールトランスに戻るが、C59 の試料の場合、温度を下げても分子鎖のコンフォメーションは、ゴーシュとトランス連鎖が混在していると考えられる結果が得られた。C65 と C59 の試料においては、面間隔が低温相より大きい状態を保っていることを考えると、下地の蒸着カーボン表面と共重合体分子鎖間の相互作用が、共重合体分子鎖間同士の相互作用不安定性を補って、結晶構造を安定化しているものと考えられる。その安定化原因の可能性の一つとして、エピタキシャル的構造形成機構も考えられる。

第６章では、以上の結果を総括し、下地が単結晶以外の場合でも、高分子と基盤原子の間の相互作用が高分子の結晶構造と配向に大きく影響すること、VDF/TrFE 共重合体の場合には、その組成比も重要な因子であることを、エネルギー的考察とともに説明している。

以上のように、本研究は、単結晶、多結晶、非晶という秩序度の異なる基盤上における極性高分子のエピタキシャル現象を系統的に解析し、その発現機構を検討・解明したものである。

論文審査の結果の要旨

ある結晶表面における二次元的な原子配列の影響を受け、異種原子が下地結晶と相互に一定の方位関係を保って結晶成長する現象、あるいはその状態をエピタキシーという。この現象は無機結晶で広範に研究されてきたが、近年は異種結晶界面における高分子のエピタキシャル成長に関しても研究が展開されてきた。応用面から考えると、この手法は種々の高分子の結晶構造を制御できるのみならず、半導体工学などの先端的な分野においても新規な材料創生に大きな可能性を有するものと考えられる。

強誘電体として知られているフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体結晶は、低温強誘電相と高温常誘電相という多形を有し、それら多形間で可逆的な相転移を示す。本研究の特長は、この極性高分子が無機物質表面上で示すエピタキシー現象を、その構造多形と相転移現象をプローブとして観察、解析したところにある。その手法により、単結晶表面における研究が一般的であるエピタキシー現象を、多結晶表面に拡張し、さらには、非晶表面における相互作用機構にまで言及したもので、本研究の体系は明確に完結している。

本研究で得られた結果は、高分子結晶の多形と相転移現象を利用して、高分子結晶が単結晶表面上で超格子エピタキシーを示すことを明らかにしたことに加え、金属多結晶上でもエピタキシャル機構に基づく核形成と結晶成長が生じることを示している。さらに、非晶下地上でも、下地と高分子の相互作用が高分子結晶の相転移現象に決定的な役割を果たすことを発見した。これらの結果は、エピタキシー現象の本質を理解するための重要な示唆を含んでおり、今後のエピタキシー研究の発展に大きく寄与するものと思われる。また、応用的見地

からも、高分子成形加工における結晶核剤の研究や、新規な高分子薄膜デバイスの開発などに重要な示唆を与えるものと考える。

以上の結果より、本研究は博士論文として、新規性に富む十分な内容と水準を有するものと判定した。

本論文の基礎となった学術論文 2 編と参考論文 2 編を以下に示す。

学術論文

1. Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Susumu Fujiwara, Masato Hashimoto, “Superlattice Epitaxy of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Crystals on Highly Oriented Pyrolytic Graphite”, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, No. 12, pp. 124604-1 ~ 7 (2007).
2. Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Jian-An Hou, Susumu Fujiwara, Masato Hashimoto, “Freezing of High-Temperature Phase in Vinylidene Fluoride/Trifluroethylene Copolymer Crystals on Vacuum-Evaporated Metal Surfaces”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No. 47, pp. L1170 ~ L1172 (2007).

参考論文

1. Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Masato Hashimoto, Susumu Fujiwara, “Epitaxial growth of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer crystals on graphite”, Proceedings of the 16th International Microscopy Congress “Microscopy for the 21st Century”, p.1808 (2006) .
2. Nobuaki Tomari, Thuy-Trang Hua, Takashi Itoh, Rei Iwata, Susumu Fujiwara, Masato Hashimoto, “Phase-Transitional Phenomena of Vinylidene Fluoride/Trifluroethylene Copolymer Crystals in Thin Films on Vacuum-Evaporated Carbon Substrate”, Submitted to Japanese Journal of Applied Physics.