

審査の結果の要旨

氏名 坂本 健

生物は無機物の結晶化を制御して貝殻や骨のような無機／高分子複合体を作り出している。これらは精緻な構造を有し、その構造に由来する材料としての優れた性質や機能を示す。貝殻のようなバイオミネラルが自己組織的に形成するプロセス、つまりバイオミネラリゼーションは、高機能・高性能かつ環境低負荷性の複合材料を作製するうえで良いモデルとなる。本論文は、機能性の無機／有機複合材料が自己組織化プロセスによって作製できることを述べており、六章から構成されている。

第一章では序論として、まず、バイオミネラリゼーションと、溶液系での結晶成長を概説している。ついで、本論文で注目する炭酸カルシウムに関して、バイオミネラリゼーションを模倣して人工的な制御を試みた既往の研究例について紹介したうえで、現状の課題を明らかにし、目的を示している。そして課題解決の新たな手法として着目している、有機高分子の協同的な効果の利用と、反応-拡散系における規則構造の自己組織化について述べている。

第二、三、四章では、有機高分子ゲルマトリクスと水溶性添加物の協同効果による規則構造を持つ炭酸カルシウム結晶の自己組織化について述べている。

第二章では、マトリクス上での立体的な規則構造の自己組織化について報告している。マトリクスにはポリビニルアルコール (PVA) のフィルムを用いている。PVAはゲルを形成し、化学修飾や熱処理によって容易に性質を調節できることから、自己組織的に形成する結晶の規則構造を制御するマトリクスとして有用であると考えている。厚さ40 nmのPVAマトリクスと水溶性添加物のポリアクリル酸を用いて炭酸カルシウムの結晶成長を行い、周期が約10 μm 、高さが約5 μm の凹凸パターン構造を作製したことを報告している。さらに凹凸構造が、自発的に進行する二段階過程を経て形成することを明らかにしている。第一段階では規則的な結晶配向を有する薄膜結晶が自己組織的に形成し、第二段階では針状結晶からなる立体的な凹凸構造が形成することを見出している。顕微鏡観察やX線回折測定、炭酸カルシウムの追加成長実験の結果から、第一段階で形成する薄膜結晶がテンプレートとして働き、第二段階で形成する針状結晶の成長方向を制御

していると結論付けている。そして、テンプレート成長を利用した複数種の結晶からなる規則構造体の作製についても述べている。

第三章では、パターン化薄膜結晶の構造に水溶性添加物が与える影響について述べている。平均分子量の異なるポリアクリル酸を添加物に用いて、炭酸カルシウムの結晶成長を行い、周期や方向の異なる凹凸パターン構造をもつ薄膜結晶を自己組織化プロセスにより作製したことを報告している。ガラス基板上での結晶成長の結果とあわせて、ポリアクリル酸の効果の違いについて論じ、パターン化薄膜の形成の変化について考察している。

第四章では、自己組織的に形成する炭酸カルシウム薄膜の規則構造とマトリクスの性質との関係について述べている。厚さ250 nmのPVAフィルムを、様々な条件で加熱処理することにより多様なマトリクスを作製し、これを用いて薄膜結晶のパターン構造、多形を作り分けたことを報告している。加熱処理が、膨潤挙動などのマトリクスの性質や構造に与える影響を調べ、炭酸カルシウム薄膜の内部構造の観察や溶液条件の影響とあわせて、マトリクスの架橋度が結晶成長に重要であると結論付けている。そして、パターン構造や多形が変化する機構について考察している。

第五章では、階層的な構造をもつ複合薄膜の作製について述べている。第四章までの研究で得られた知見を基にデザインしたマトリクスを用いて、炭酸カルシウム薄膜結晶の自己組織化を制御したことを報告している。このマトリクスは、光架橋性のPVA誘導体のフィルムを光パターンニングすることにより作製している。マトリクスの非露光部では、規則構造を有し、回折格子として働く結晶が自己組織化するのに対し、露光部では光学機能のない平滑な薄膜が形成することを述べている。複雑な形状や微細な構造についても、光パターンニングが行えることを明らかにしている。このような制御された微細な凹凸構造は、様々な機能性マテリアルへの発展が期待される。

第六章は本論文の結論であり、第五章までの研究成果を総括するとともに、将来の展望をまとめている。

以上のように、本研究では、高分子ゲルマトリクスと水溶性添加物を用いた炭酸塩の結晶化を行い、規則構造を持つ無機／有機複合体を、自己組織化を利用して作製している。これは規則構造を作製するための新たなプロセスである。本研究の成果は、多様な無機結晶を温和な条件で制御できることを示し、機能性材料の分野に新しい知見を与えるものと期待される。

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。