

| | |
|----------|---|
| 氏 名 | 井 上 倫 太 郎 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 工 博 第 2947 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 20 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | Dynamics in Polymer Thin Films by Inelastic Neutron Scattering (非弾性中性子散乱による高分子薄膜のダイナミクス) |

論文調査委員 (主査) 教授 金谷利治 教授 吉崎武尚 教授 渡辺 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子薄膜のダイナミクスを非弾性中性子散乱、中性子反射率及びエリプソメトリーにより研究した結果をまとめたものであり、全8章から成る。研究結果に関する部分は、第3章から第8章までであり、以下に各章の内容をまとめる。

第1章は序論であり、本研究の背景となるこれまでのガラス転移現象に関する研究及び高分子薄膜のガラス転移に関する研究を概観し、さらに本論文のアウトラインが述べられている。

第2章では、非弾性及び準弾性中性子散乱法の一般原理と本論文で用いられた分光器の測定原理・性能及びサンプル作成方法について述べている。

第3章では、アルミを蒸着した基板上のポリスチレン薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性をエリプソメトリーにより調べている。アルミ上においてはポリスチレン薄膜のガラス転移温度は膜厚低下に伴い減少し、シリコン基板上のポリスチレン薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性と非常によく一致した。この結果より、アルミとポリスチレンの相互作用が小さく、ガラス転移温度の膜厚依存に影響を及ぼさないことが示された。

第4章では、ガラス状態のポリスチレン薄膜のピコ秒領域におけるダイナミクスを非弾性中性子散乱により測定し、膜厚の低下に伴い平均二乗変位が減少し、分子運動性が低下することを見いだした。その原因を解明するため、非弾性散乱及び準弾性散乱の膜厚依存性を詳細に調べた結果、膜厚低下に伴い非弾性散乱強度は低下するが、励起エネルギーは膜厚に依存しないことが明らかとなった。同時に、速い過程と呼ばれる局所緩和過程による準弾性散乱強度は膜厚低下に伴い減少したが、緩和時間には膜厚依存性が観測されなかった。つまり、低温で観測される低エネルギー励起と高温で観測される速い過程が物理的に同じ起源を有することが強く示唆された。これらの実験結果を解釈するために、膜厚低下による高分子鎖の空間拘束の効果と薄膜基板界面に存在する運動性の低い界面層の効果の二つの可能性を仮定して検討した結果、運動性の低い界面層がこれらの実験結果を矛盾無く説明できることを示した。

第5章では、第4章で観測された膜厚低下に伴う運動性低下の主要因を明らかにするため膜厚を400Åに固定し、ポリスチレン薄膜の平均二乗変位の分子量依存性を調べた。その結果、実験誤差範囲内で平均二乗変位の分子量依存性が観測されず、運動性の低い界面層が膜厚低下に伴う平均二乗変位減少の主要因であることが明らかになった。さらに、この界面層は基板界面における分子鎖の配向によって形成されることを示した。

第6章では、ポリスチレン薄膜の運動異方性及び不均一性を高い波数領域まで測定できる非弾性中性子散乱分光器を用いて評価した。運動異方性に関しては、1000Åの薄膜では観測されなかったがより薄い200Åでは観測され、薄膜の表面に対して垂直方向の運動性の方が平行方向の運動性より高いことが示された。200Åの薄膜で運動異方性が観測された原因として膜厚低下に伴う運動性の低い界面層の寄与が大きくなるためだと示唆された。また、ポリスチレン薄膜の動的不均一性を非ガウスパラメーター (A_0) により評価した。膜厚低下に伴い A_0 が増大し、動的により不均一になることが分かった。通常

のバルク層に加えて界面層を仮定した二層モデルで A_0 の膜厚依存を解析すると、二層モデルで非常にうまく膜厚依存を表現できることが確認された。その解析結果から界面層の厚みが 130\AA で平均二乗変位はバルクの値の $1/3$ 程度であることが定量的に実証された。

第7章では、高エネルギー分解能を有する非弾性中性子散乱分光器を用いてダイナミクスの観点からポリスチレン薄膜のガラス転移を議論した。平均二乗変位の温度依存性からガラス転移温度を見積もったところ、第3章でエリプソメトリーにより調べたサンプルと同じであるにも関わらず、膜厚低下に伴いガラス転移温度は上昇した。測定手法の相違によるガラス転移温度の膜厚依存性の逆転現象を説明するために三つの可能性を議論した。一つはガラス転移が関与する緩和過程の緩和時間分布の膜厚低下による広がり、二つ目は非弾性中性子散乱とエリプソメトリーのプローブする運動空間スケールの相違、三つ目は中性子分光器のエネルギー分解能の問題である。議論の結果、このガラス転移温度の膜厚依存性の逆転現象は、高分子薄膜におけるガラス転移関連する緩和時間の時間的及び空間的分布の広がりによることを世界で初めて示唆した。

第8章では、ポリスチレン薄膜内部におけるガラス転移温度の分布を明らかにするため重水素化ポリスチレンと軽水素化ポリスチレンを交互に三層積層した薄膜を用いて中性子反射率法により検討を行った。各々の層の膜厚の温度依存性からガラス転移温度を見積もったところ、表面層のガラス転移温度はバルクのガラス転移温度と比較して 15K ほど低く、基板近傍の層のガラス転移温度はバルク層と比較して 5K 高いことが明らかになった。各層におけるガラス転移温度の相違は界面粗さの温度依存性からも確認することが出来た。以上の結果より、薄膜内部においてガラス転移温度の分布が存在することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子薄膜の特異的ガラス物性及びガラス転移現象に注目し、そのメカニズムの解明に向けて高分子薄膜のダイナミクスを非弾性中性子散乱、中性子反射率、エリプソメトリーを用いて行った研究の成果を取りまとめたもので、得られた成果の概要は以下の通りである。

ピコ秒領域における高分子薄膜のダイナミクスを非弾性中性子散乱により調べ、膜厚低下に伴い平均二乗変位が低下することを見いだした。この原因を明らかにするため非弾性及び準弾性散乱の膜厚依存性、および平均二乗変位の分子量効果を詳細に調べ、運動性の低い層が界面近傍に存在することがその主要因であることを示した。更に高分子薄膜の平均二乗変位の波数依存から非ガウスパラメーターを求め、高分子薄膜の動的不均一性を定量的に評価することに成功した。この評価により、界面層の厚みが 130\AA 程度であり、その平均二乗変位はバルクの値の $1/3$ 程度であることを示した。

エリプソメトリーを用いて膜厚の温度依存性の測定から、高分子薄膜のガラス転移温度は膜厚低下に伴い減少することを明らかにした。一方、サブナノ秒領域の非弾性中性子散乱による平均二乗変位の温度依存測定から、ガラス転移温度が膜厚減少に伴い増大するという全く逆の現象を見いだした。この両測定における高分子薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性の逆転現象は、高分子薄膜におけるガラス転移関連する緩和時間の時間的及び空間的分布の広がりによることを世界で初めて示した。

更に薄膜内部におけるガラス転移温度の分布を積層膜を用いて中性子反射率測定により調べた。その結果、表面層と基板近傍の層のガラス転移温度が 20K 程度異なることを直接示し、定量的に高分子薄膜のガラス転移温度の分布を評価することに成功した。

以上、要するに本論文は、高分子薄膜におけるガラス転移温度の分布を実験的に明らかにすると同時に、不均一性が高分子薄膜の特異挙動を理解する上で非常に重要な概念であることを示した。本研究によって得られた成果は、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月25日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。