

氏名	Sharma Tulika
学位の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	甲理第206号（文部科学省への報告番号甲第751号）
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2021年9月16日
学位論文題目	Physical aging of ultra-thin polymer films: Effects of temperature, thickness and substrate interaction measured by X-Ray reflectivity （X線反射率を用いた高分子超薄膜の物理エージングの研究 －温度・膜厚・基板依存性－）
論文審査委員	（主査）教授 加藤 知 （副査）教授 谷口 亨 水木 純一郎（関西学院大学名誉教授） 教授 高橋 功

論文内容の要旨

構造ガラス転移として知られる過冷却液体のガラス化は比熱や体積膨張率などの熱力学的物理量の異常を見る限り通常の連続相転移に類似した現象であるが、その前後で発散すべきオーダーパラメータの存在はもとより、いかなる種類の対称性の変化も発見されておらず、ガラス転移温度自体も冷却速度に依存する等、多くの理由より相転移とは考え難い。オーダーパラメータの代わりにガラス転移を特徴づけるものはゆらぎにより生じた擾乱の平衡状態への緩和であることから、ガラス転移は特異な緩和現象であるとの考え方が広く認められている。ガラス化する物質群は金属、半導体、酸化物、分子性固体、高分子とほとんど全ての固体材料をカバーする。これらの物質群の中で何故ガラス化が起こるのか、言い換えれば何故異なる物質群の間ではほぼ共通した緩和現象が生じることでガラス化するのかという問題に対してこれまで幾つものモデルが提出・吟味されてきたものの、合意に至っていないというのが現状である。人類は有史以来ガラスを造り利用してきたにも関わらず、物性物理学の立場からは窓ガラスが何故存在するのかを説明できていない状況にある。物理現象の多くは次元が異なると本質的に異なる振る舞いを示す。連続相転移における臨界指数の特徴的な次元依存性は好個の事例である。この一般的な指針に従ってガラス転移の本質を明らかにしようと、ガラス転移の次元依存性の研究が進められてきた。論文提出者が所属する研究室ではガラス形成高分子を薄膜化した際にガラス転移現象が如何に変化していくのかをX線散乱・回折手法を用いて研究し、ガラス転移温度の膜厚・熱履歴依存性、メモリー効果、ガラス状態における熱膨張係数の異常等のバルク試料のガラス転移とは異なる薄膜固有の性質・現象を明らかにしてきたが、肝心のガラス転移前後の緩和現象に対しては、多くの課題が残されていた。

論文提出者はこのような背景のもと、典型的なガラス形成高分子であるアクリル樹脂（PMMA）とポリスチレン（PS）の薄膜を固体基板（自然酸化膜により被覆されたSi（100）基板）上に形成して、それぞれの長時間緩和現象を主にX線表面散乱と原子間力顕微鏡を用いて精密に調査し、そこに豊かな物性が潜んでいることを明らかにした。本論文は5章から成る。第1章は序論であり、研究の背景としてガラス形成高分子薄膜のガラス転移挙動がバルク試料のそれとは大きく異なること、それに対していかなるモデルや理

論が提案されてきたかをまとめたうえで、本研究の動機や研究の目的についてまとめている。第2章では、PSとPMMAのそれぞれに対して高分子の慣性半径前後の厚さを有する超薄膜の形成法と、製膜した試料の前処理（熱履歴の処理法）について論文提出者の創意工夫を交えた記述がなされている。この章の後半はX線表面散乱、特にX線反射率の測定原理と装置、データの解析法の説明に充てられている。第3章ではPMMA超薄膜の膜厚の長時間変化（膜厚緩和）の膜厚依存性と、親水性基板と疎水性基板を用いた際の膜厚緩和の相違（基板依存性）についての実験結果とそれを説明できるモデルの構築とそれによる緩和の膜厚・基板依存性の定性的な説明を与えている。膜厚が慣性半径の厚さになる前後の膜厚で膜厚緩和の様相が異なるという発見を基に、メカニズムの異なる複数の緩和過程が進行し、熱平衡状態へと進行していくという視点が提示されている。第4章の主題は6 nm厚さのPS超薄膜の膜厚緩和の温度依存性である。3つの温度領域で特徴的な異なる膜厚緩和を示すことが明らかにされたことから、第2章で議論されたPMMA薄膜中の複数の緩和過程についての考察をさらに進めた結果、ガラス転移温度の膜厚依存性の再調査を行い、複数の仮想ガラス転移温度が存在する可能性とそれによりPSの膜厚緩和の温度依存性を自然に説明できること等が記されている。第5章は本研究の結論を述べているが、特にPMMAとPSの超薄膜の緩和現象を統一的に説明できるモデルの提案と、それにより予想される他の高分子薄膜で観察される緩和現象の予測と共に今後の展望を述べている。

論文審査結果の要旨

本論文は非平衡状態にあるガラスがいかに平衡状態へと移行していくのかという大きな主題のもとで、丸二日間で膜の厚さが最大でも0.2 nm程度、小さい場合は0.03 nmの程度のごく微量の増加/減少でしかない、高分子ガラスを薄膜化した際に現れる微小な緩和過程を長時間にわたる精密な実験を注意深く粘り強く繰り返すことにより定量的に明らかにし、従来の複数のモデルを基に新たなモデルを提案することで超薄膜内部の緩和について統一的な説明を与えたものである。本論文の新規性と重要な寄与をまとめると以下のようになる。

(1) PMMA 薄膜の膜厚緩和に対して

①分子の慣性半径の値以下の膜厚の試料では、時間と共に膜厚が増大する“正の膜厚緩和”が現れること、②慣性半径以上の膜厚の試料では、時間と共に膜厚が減少する“負の膜厚緩和”が現れること、③慣性半径程度の膜厚の試料では正の緩和と負の緩和が確率的に交互に現れること、④表面の親水性を高めた基板では正の緩和の程度が減少すること等を見出した。このように、慣性半径程度の厚さのPMMA薄膜では、膜厚と基板との相互作用に依存して鋭敏に緩和過程が変化することを発見し、PMMA膜内部で異なる符号と異なる緩和時間を有する、少なくとも2種類の緩和過程が競合していることを明らかにした。

(2) 慣性半径のほぼ0.2倍の膜厚を有するPS超薄膜の膜厚緩和に対して

①室温では正の膜厚緩和が現れること、②室温以上（60℃以上）からガラス転移温度までの温度領域では負の膜厚緩和が出現すること、③本来長時間緩和を示さないはずのバルクPSのガラス転移温度以上の温度領域でdewettingにより正の緩和が現れること等を見出した。このように、慣性半径以下の膜厚のPS超薄膜内では論文提出者がガラス状態のPMMA薄膜で見出した正負の競合する緩和過程のそれぞれが、ガラス転移温度以下の領域で選択的に顕れることを明らかにした。

(3) 上に記したPMMAの膜厚緩和の膜厚-基板依存性とPSの膜厚緩和の温度依存性を統一的に説明できるモデルの構築に成功した。基板無しのfree-standing filmのガラス転移温度の異常性を説明するためにde Gennesにより提案されたSliding motionモデルを基に、基板層の存在を考慮した拡張を行うと共に、sliding modeにvacancy creation/annihilationの概念を取り入れることで正の膜厚緩和が説明できること、

正の膜厚緩和が負の緩和に切り替わる臨界膜厚が存在すること、正の緩和と負の緩和の緩和時間に相違があること等を示すことに成功した。PSの膜厚緩和の温度変化とPMMAの緩和の基板との相互作用依存性より、表面層、ガラス層、基板層の3層構造として捉えることが不可欠であることを示したうえで、PS膜全体の緩和速度が80℃で最大値をもつことが、先行する free-standing film のシミュレーションの結果とも定性的に一致することを示した。これら一連の実験結果を説明できるモデルの構築と考察の過程で論文提出者は高分子ガラス薄膜固有の有効ガラス転移温度が2つ存在しなければならないことを確信し、PSに対して膜厚の範囲と温度領域を広げて測定を行うことで、慣性半径以下の膜厚の試料ではガラス転移温度幅が20℃以上広がり、その結果、実質的にガラス転移温度が2つ存在するとみなせること、これらに加えてバルク試料のガラス転移温度の計3つの特性温度を用いることで、PSの膜厚緩和の複雑な温度変化を矛盾なく説明できることを明らかにした。

論文提出者はこのように従来複数のモデルを組み合わせて大胆な拡張を行い、従前検討されてこなかった系とそこで起こる現象に適応させることで、従来モデルに新たな意味を見出すと共に、本研究を通して発見されたガラス状態の熱平衡状態への緩和が高分子ガラス薄膜に固有の、ある程度一般性を有する現象であることを明らかにした。論文提出者の能力の高さと未知の現象の理解に対する強い希求の精神を感じさせる学位論文である。

本論文の研究成果の一部は論文提出者を筆頭著者として査読付国際専門誌である *Macromolecules* 誌に掲載されている。論文提出者はこれらの研究成果について国際会議で3件の発表を行っているが、うち2件は口頭発表に採択され、残り1件のポスター発表では Best Flash/Poster presentation award を受賞している。審査委員会は提出された論文の内容を十分に吟味し、審査会と博士学位審査論文発表会において論文提出者との質疑応答を行った結果、著者が自立して研究活動を行うのに必要な研究能力およびその基礎となる学識を持っていると判断した。英語の能力についても十分であると判断した。

以上により、審査委員会は本論文提出者、シャーマ トゥリカ氏が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと認める。