



Title	Characterization of Free-Volumes in Polysilanes Using Positron Annihilation Spectroscopy
Author(s)	田代, 睦
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42137
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	たしろ 田代 睦
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 3 9 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学 位 論 文 名	Characterization of Free-Volumes in Polysilanes Using Positron Annihilation Spectroscopy (陽電子消滅分光法によるポリシランの自由体積評価に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 田川 精一
	(副査) 教 授 甲斐 泰 教 授 新原 皓一 教 授 大島 巧 教 授 野島 正朋 教 授 小松 満男 教 授 足立 吟也 教 授 城田 靖彦 教 授 平尾 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、陽電子を用いた高分子の自由体積評価による高分子鎖構造等の基礎的理解および高分子材料の高機能化における問題解決を目指し、ケイ素骨格高分子（ポリシラン）の自由体積の温度変化と構造との相関、新しい薄膜研究手段である低速陽電子ビームの開発、低速陽電子ビームを用いたポリシラン薄膜の自由体積評価についてまとめたものである。本論文は、緒言、第1章から第3章および結論から構成されている。

緒言では、本研究の背景や意義、目的について述べている。

第1章では、放射性同位元素を用いた陽電子消滅寿命測定法による、種々のポリシランのバルク材料について自由体積評価を述べている。数種のポリシランについて自由体積分率の温度依存性を測定し、相転移点付近で自由体積が膨張すること、また、それらの変化が既知の高分子骨格構造の変化に対して合理的なものであることを示している。これらの自由体積変化がコンホメーションの変化によるケイ素主鎖間の σ 共役バンド構造の変化に帰属されるサーモクロミズムと類似した傾向を示すことから、陽電子消滅法による自由体積の定量化は、自由体積の大きさそのものだけではなく、主鎖のコンホメーションあるいは σ 共役とも密接な相関があることを見出している。

第2章では、高分子薄膜への応用を目指した低速陽電子ビームの開発研究について述べている。電子線形加速器から得られたパルス状の高強度低速陽電子ビームについて、エネルギー拡がりを更に抑え、消滅ガンマ線の計数率を向上させるために陽電子蓄積・連続ビーム化する装置の開発・導入を行っている。これにより、計数率を従来よりも2桁以上向上させることに成功している。さらに、薄膜における陽電子寿命を測定するため、短パルス化装置の開発を行い、陽電子のパンチを形成することに成功している。

第3章では、低速陽電子ビームによるポリシラン薄膜の自由体積評価について述べている。陽電子消滅ドップラー拡がり測定および陽電子消滅寿命測定により、薄膜の膜厚および測定温度の違いによる自由体積分布の深さ方向に対する情報を得ている。これより、熱誘起固相相転移による薄膜内部の自由体積の膨張を観測している。また、高分子薄膜の自由体積分布の膜厚依存性についての知見が得られている。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、陽電子消滅法の技術開発と、陽電子を用いた高分子の物理化学的性質と自由体積との相関を得ることによる高分子科学上の基礎的理解および高分子材料の高機能化を目指したものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 室温における様々なポリシランの陽電子消滅測定から、自由体積半径が0.29~0.35nm 程度と見積もられている。この大きさは、X線構造解析から示唆される骨格構造から分子配列へのモデリングを行うことにより、高分子主鎖間の微小空間サイズとして適当であることを見出している。
- (2) ポリシランの熱誘起相転移により自由体積が大きく変化することを観測している。特に、ポリジヘキシルシランの固相固相相転移における自由体積の急激な膨張と高温側での自由体積の安定を見出し、高分子鎖構造及びその運動性との関連性を明らかにしている。
- (3) 陽電子による原子サイズの自由体積分布がポリシランの紫外吸収波長の熱的变化すなわちサーモクロミズムと同様の傾向を示すことを見出し、陽電子による自由体積測定が主鎖のコンホメーションや σ 共役と相関があることを示唆している。
- (4) 高分子薄膜への応用を目指した低速陽電子ビームの開発研究を行い、独特な装置の開発に成功している。陽電子蓄積部の導入により440eV のエネルギー拡がりを持つビームを4 eV 程度に抑え、陽電子消滅 γ 線の計数率を2桁以上向上させ、さらに短パルス化装置の開発により平均30eV でおよそ1.4nsec のバンチを形成することに成功している。
- (5) 低速陽電子ビームによるポリジヘキシルシラン薄膜の消滅 γ 線ドップラー拡がり測定および陽電子寿命測定から、熱誘起固相相転移による薄膜内部の自由体積の膨張を非破壊的に評価することに成功している。また、ポリシラン薄膜について、原子間力顕微鏡では明確化できない薄膜表面および内部の自由体積分布の膜厚依存性を明らかにしている。

以上のように、本論文では陽電子消滅法をポリシランに適用し、新しい見地から高分子物性を研究し、微小な自由体積と高分子の諸性質との相関を得ている。特に、低速陽電子ビームおよびそのDC ビーム化や短パルス化という独創的な新しい技術を改良・開発し、それを高分子薄膜に適用してその表面及び内部構造について調べ、これまでにない独特な知見が得られている。これらの成果は、高分子科学上の基礎的理解を深めるだけでなく、高分子薄膜の高機能化への応用展開が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。