

## 蒸着分子性ガラスの熱的特性と密度の相関

(学習院大・理) ○早川翼、中尾輝、仲山英之、石井菊次郎

Correlation between thermal properties and density of  
vapor-deposited molecular glasses.

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

○Tsubasa Hayakawa, Akira Nakao, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

## 1. 序論

蒸着分子性ガラスの熱的特性や密度は蒸着温度  $T_d$  に依存する[1]。  $T_d$  がガラス転移温度  $T_g$  よりも十分低い場合は低密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は減少する。ただし、アルキルベンゼン類では、  $T_d$  が  $T_g$  に近い場合は高密度のガラスが生じ、構造緩和時にそれらの体積は増加する。インドメタシンなど他の物質の蒸着分子性ガラスに関する研究では、熱的特性と密度は異なる試料で別々に測定されていた[2,3]。私たちは、DTA とモル体積を同時測定できる装置を製作し、これまでにアルキルベンゼン類とブチロニトリルを試料とした測定を行った。今回はそれらをまとめて報告する。

## 2. 実験

高真空装置内(約  $10^{-7}$  Pa)に取り付けた DTA ユニットの模式図を図 1 に示す。DTA ユニットの銅ブロックから出来ており、基板には 0.1 mm 厚のコンスタンタン板を用いている。これに 2 本のクロメル線を溶接し、クロメル-コンスタンタン熱電対として使用し、DTA センサーとした。基板温度は、DTA ユニットの差し込んだクロメル-アルメル熱電対を用いて測定した。試料は基板の半分を覆ったマスクによって、基板の片側にしか蒸着しない。蒸着後、DTA ユニット全体を一定速度 (0.94 K/min) で昇温し、試料を蒸着した面と蒸着していない面の温度差を熱起電力として測定した。また同時に、マスク面に蒸着した試料にレーザー光を入射させ、反射光の光干渉による強度変化から

試料の膜厚を推定した。また、この反射光強度の変化により昇温時の試料の状態変化をモニターした。

試料には、アルキルベンゼン類のトルエン (TL)、エチルベンゼン (EB)、プロピルベンゼン (PB)、イソプロピルベンゼン (IPB) の 4 種類とブチロニトリル (BN) を用い、  $T_d$  と膜厚を変えての測定を行った。

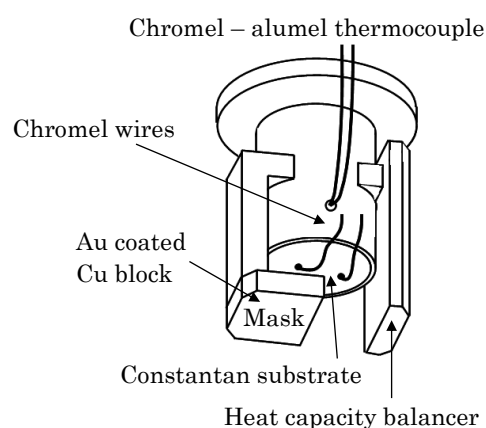


図 1. DTA ユニット模式図

## 3. 結果・考察

図 2 に、高密度蒸着 EB 試料 ( $T_d = 105$  K、膜厚 17  $\mu\text{m}$ ) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。反射光強度の変化から、蒸着試料はガラス状態から過冷却液体 (SCL) となり、その後結晶化したことがわかった[1]。ガラス転移直前(約 125 K)の反射光強度の急激な増加は、急激な体積膨張を示している。この体積膨張に伴って、鋭い吸熱ピークが観測された。この吸熱は、他のアルキルベンゼン類でも同様に観測された。また、SCL 状態で一時的に反射光強度の減少が見ら

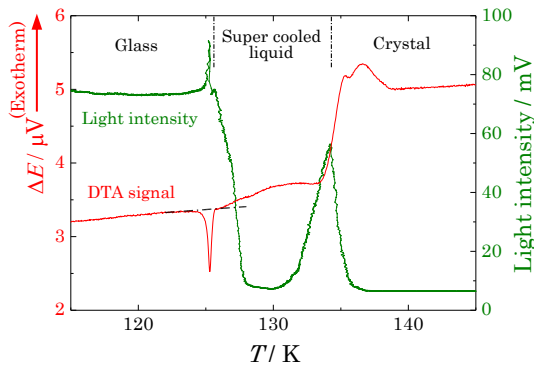


図 2. 高密度 EB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度（フォトダイオードの出力）の変化

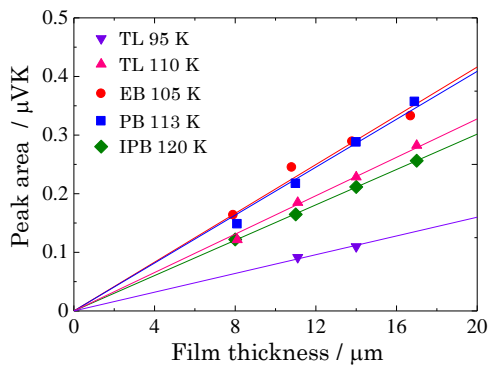


図 3. 高密度ガラスの構造緩和時の吸熱ピーク面積の膜厚依存性

れた。これは液体構造の不均一による光散乱のためであると考えている。

図 3 に高密度蒸着アルキルベンゼンガラスの構造緩和時の吸熱ピーク面積と膜厚の関係を示した。膜厚とピーク面積は比例しており、この吸熱（EB の場合、 $0.64 \text{ kJ/mol}$ ）はバルクの現象であることが分かった。

一方、低密度蒸着アルキルベンゼン試料のガラス転移直前における構造緩和において、DTA シグナルの異常な変化が観測された。これを詳しく解明するために装置の改良を行った。改良点の 1 つは、DTA ユニットの左右の熱容量を均一にすることを目的として、マスクの反対側の側面に熱容量バランサーを取り付けた。もう 1 つの改良点は、レーザー光が DTA シグナルに何らかの影響を与えていると考え、レーザー強度を約  $1/1000$  に弱め、反射光強度観測を交流法としたことである。

図 4 に、試料を蒸着していない状態での昇温時の DTA シグナルの改良前後の比較を示す。

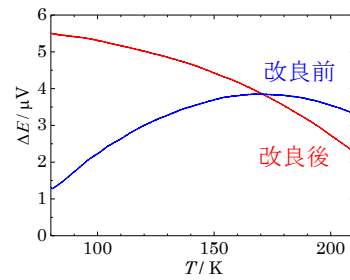


図 4. 昇温時の DTA シグナルの変化

装置を改良したことで、低温領域の DTA シグナルに重なって観測される異常な電圧成分を取り除くことに成功した。

図 5 に、低密度蒸着 EB 試料 ( $T_a = 80 \text{ K}$ 、膜厚  $14 \mu\text{m}$ ) の昇温過程における熱起電力と反射光強度のガラス転移前後の変化を示す。80 K 蒸着試料も、ガラス状態から SCL となり、その後結晶化した。80 K 蒸着試料でも、SCL 状態で一時的に反射光強度の減少が見られた。この時、熱起電力には発熱ピークが観測された。これは液体 - 液体緩和による発熱であると考えられる[1,4]。また、ガラス転移直前における構造緩和において、DTA シグナルの異常な変化は観測されなかった。しかし、 $T_g$  付近と SCL 状態の前半で、吸熱を示唆する DTA シグナルのくぼみのような変化が観測された。そのため、低密度ガラスと SCL の熱的变化についてはさらなる検証が必要である。

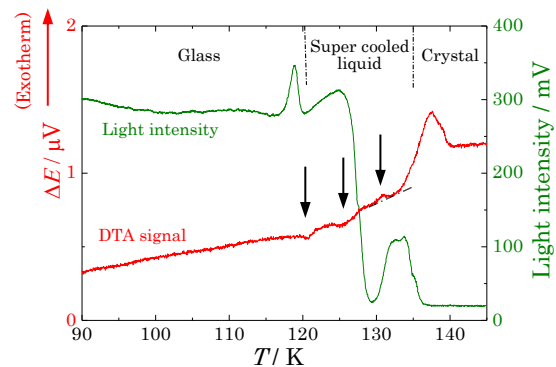


図 5. 低密度 EB 蒸着試料の熱起電力と反射光強度（フォトダイオードの出力）の変化

- [1] K. Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (2009) 1240.
- [2] M. D. Ediger et al., *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 154702.
- [3] M. D. Ediger et al., *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 15415.
- [4] K. Ishii et al., *Chem. Lett.* **39** (2010) 958.