

# PMMA 積層薄膜のガラス転移ダイナミクス

立命館大学理工学部 林達彦

[緒言] 非晶質の固体物質を加熱すると、低温ではガラス状態と呼ばれるような流動性のない状態から、高温のある温度範囲で急速に剛性と粘性が低下し流動性が増した状態に変化する。この事をガラス転移と呼び、このガラス転移が起こる要因は、高分子鎖のセグメント運動である  $\alpha$  過程が凍結することでガラス状態になると考えられている。最近、高分子薄膜、積層薄膜のガラス転移温度がバルク状態と比較して低下するという実験報告があるが、その原因は未だに解明されていない。その原因を解明するため以下の実験を行った。

[実験] PMMA 単層薄膜を重ねることによって PMMA 積層薄膜を作製した。同じ膜厚の積層薄膜とガラス転移上でアニールした試料を示差走査熱量測定 (DSC 測定) によってガラス転移温度を求めた。また、PMMA 積層薄膜に対し誘電緩和測定を行い、膜厚・積層枚数が異なる試料に対して、PMMA 積層薄膜のダイナミクスの変化を測定するとともに、アニールを繰り返すことによるダイナミクスの変化を測定した。

## [結果・考察]

図 1 は、PMMA 積層薄膜

とバルク状態に対して行った DSC 測定の結果である。これより、PMMA 積層薄膜では、バルク状態よりガラス転移温度が低下し、さらに単層薄膜の膜厚が薄く、積層枚数が多くなるにつれてガラス転移温度が低下するという結果が得られた。このことから、積層薄膜の界面がガラス転移温度低下に影響を及ぼしていると考えられる。また、180 で 12 時間アニールした後の PMMA 積層薄膜とバルク状態の DSC 測定の結果より、積層薄膜のガラス転移温度はアニールする事により、バルク状態でのガラス転移温度に近づくという事が分かった。この事は、ガラス転移温度でアニールする事で、界面で高分子鎖の拡散が起き界面が消滅し、積層薄膜からバルク状態に変化したと考えられる。また、誘電緩和測定の結果より、単層薄膜の膜厚が薄く、積層枚数が多い場合、 $\alpha$  過程に対する複素誘電率の虚部のピーク温度  $[T_\alpha]$  はバルクと比較して低温側にシフトするのが見られる一方で、 $\beta$  過程のピーク温度  $[T_\beta]$  は変化しないことが分かった。また、積層薄膜をアニールすると、 $\beta$  過程のピーク温度  $[T_\beta]$  は変化せず、図 2 のように、 $\alpha$  過程のピーク温度  $[T_\alpha]$  は高温側へシフトし、バルクでの値に近づくことがわかった。このことから、界面作用によって  $\beta$  過程を担う側鎖の運動は影響を受けていないが、 $\alpha$  過程を担う高分子鎖のセグメント運動が影響を受け、動きやすくなっている事が考えられ、それによって  $T_\alpha$  が低下している。さらにアニールする事で界面が消滅し、 $T_\alpha$  がバルクの値へと戻ることが考えられる。

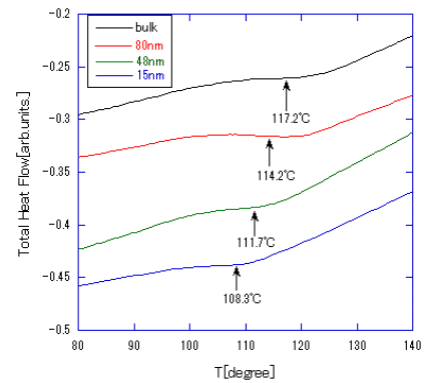


図 1: Temperature dependence of the total heat flow for stacked PMMA thin films

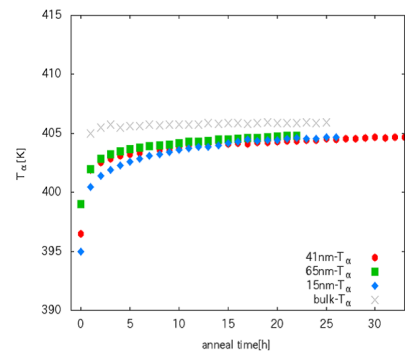


図 2: Anneal time dependence of  $T_\alpha$  for stacked PMMA thin films