

非晶性ポリアミド薄膜の誘電緩和挙動

立命館大院理工 ○ 谷口菜摘・深尾浩次

<はじめに>

一般的に、非晶性物質を液体状態から冷却すると、分子の運動性のみが凍結され、ランダムな分子構造を持つガラス状態へと転移する。高分子の場合は部分鎖のセグメント運動である α 過程が凍結されると考えられており、多くの研究がなされてきた。一方で、高分子薄膜においては、薄膜の低下に伴ってガラス転移温度 (T_g) が変化することが知られている。基板との相互作用や薄膜の表面効果、高分子鎖の confinement 効果など、様々な原因が考えられているが、その原因は未だ解明されていない。そこで、ガラス転移のダイナミクスを調べるために、より極性の強いアミド結合を持つナイロンを用いて種々の膜厚に対して誘電緩和測定を行い、分子の運動性を調べた。その結果について以下で議論したい。

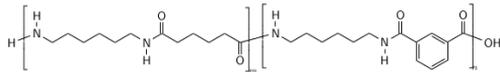


Fig. 1: A structural formula of PA6,6/6I

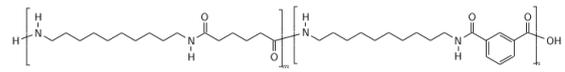


Fig. 2: A structural formula of PA10,6/10I

<実験>

非晶性ランダム共重合体である polyamide6,6/6I40/60 % ($M_w = 1.4 \times 10^4$)(Fig.1) と polyamide10,6/10I 40/60 % ($M_w = 1.7 \times 10^4$)(Fig.2) を試料とし、1,4-ブタンジオールとクロロホルムを溶媒とした溶液を作成し、Al の下部電極を蒸着させたガラス基板上にスピコート法を用いて高分子薄膜を作製した。160 °C で 12 h アニール後、真空蒸着法を用いて Al の上部電極を取り付け、コンデンサを作製した。作製したコンデンサを昇降温させ、誘電緩和測定 (Agilent, LCR meter E4980A, Novocontrol, Alpha-AKB analyser) を行った。

<結果・考察>

誘電緩和測定の結果より、どちらの試料でも 4 つの緩和過程 (電極分極, α, β, γ) を持つことが明らかとなった。ガラスダイナミクスを調べるために、今回はガラス転移に直接関連していると考えられる α 過程と、緩和強度の大きい電極分極過程に注目した。ここで、電極分極 (Electrode Polarization(EP)) 過程とは、charge carrier の移動に関する分極である。その EP 過程と α 過程に関する誘電損失ピークは温度が低下すると共に低周波側へシフトすることがわかった。この周波数分散ピークを Havriliak-Negami 式を用いて EP 過程と α 過程に分離した。それぞれのピーク周波数を Arrhenius plot に表すと、Fig.3 のように、どちらも Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 式に従っていることがわかった。経験的に α 過程は VFT 則に従うということが知られている。今回は EP 過程も VFT 則に従うという事から、EP 過程にも α 過程の寄与が含まれていると仮定し、そこからこの系の T_g や理想的なガラス転移温度である Vogel 温度 (T_0)、fragility index などを評価した。膜厚の低下に伴って T_g, T_0 ともにわずかに低下することがわかった。これはポリスチレンなどの比較的極性の弱い高分子などで知られている傾向と一致したが、緩和時間の温度依存性の強さを表す fragility index は膜厚の低下と共に上昇し、ポリスチレンとは逆の依存性を示した。

次に、EP 過程のピーク周波数の膜厚依存性を評価すると、緩和時間 $\tau (= \frac{1}{2\pi f})$ は膜厚に比例することがわかったが、100nm 程度の膜厚以下になると、その傾きに変化が生じた。また、charge carrier の拡散係数の温度依存性を見てみると、約 100 nm 以上の膜厚では膜厚依存性が見られず、同じ関数で fit 出来るのに対して、約 100 nm 以下では温度依存性の膜厚依存性が見られた。これらのことから、100 nm 程度以下では何らかの運動性の変化が見られるため、バルクとは異なった振る舞いをするのではないかと考えられる。

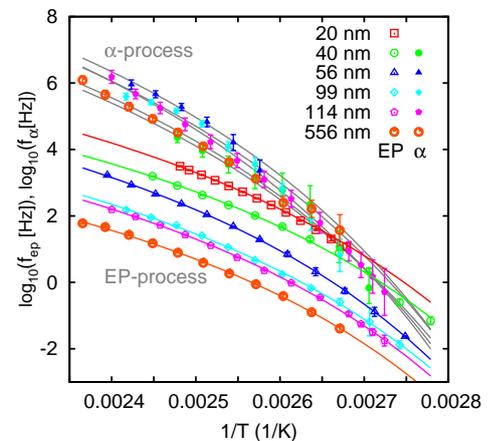


Fig. 3: The dispersion map of relaxation rate of EP- process with various thicknesses from 20 nm to 556 nm of PA6,6/6I.