

PS/P2CS/PS 積層薄膜のガラス転移とダイナミクス

立命館大院理工 ○ 鈴木康平・深尾浩次

< 緒言 >

高分子などの非晶質物質を高温から冷却していくと、徐々に流動性を失っていき、液体状態のランダムな構造を保ったままガラス状態になる。高分子の場合、ガラス転移の直接的な原因として考えられているのは α 過程と呼ばれる高分子鎖のセグメント運動の凍結である。ガラス転移のメカニズムを解明するために様々な研究が行われており、高分子を薄膜状態や積層状態にすることで、ガラス転移温度 T_g が低下するという結果も報告されている。(Fig.1) この原因として薄膜の表面効果や積層薄膜間の界面効果、基板との相互作用、高分子鎖の confinement 効果などが考えられているが、未だにその詳細は解明されていない。今回はそのうちの 1 つである界面効果に注目するために、PS/P2CS/PS の 3 層積層薄膜を作製し、中央の P2CS の膜厚を変化させた時のダイナミクス変化を誘電緩和測定で調べた。その結果について以下で議論する。

< 実験 >

試料として PS($M_w = 7.10 \times 10^6$, $M_w/M_n = 1.25$) と、P2CS($M_w = 3.62 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.12$) を用いて、それぞれトルエン溶液とした。スライドガラスに下部電極として 40nm の Al を真空蒸着させ、その上にスピコート法で PS 薄膜を作製し、真空中 80 で 12h アニールした。別のスライドガラス上に作製し、大気中 50 で 1h アニールした P2CS 薄膜を水面展開法で下部電極上に作製した PS 薄膜の上に積層させた。同じようにして PS 薄膜も積層させ、上部電極 Al を真空蒸着させることで 3 層の PS/P2CS/PS 積層薄膜コンデンサを作製した。膜厚は溶液の濃度、スピコートの回転数を変更させることで調節した。積層試料の上下の PS 薄膜の作製条件は同じにして、膜厚が等しくなるようにした。上記の方法で作製したコンデンサを用いて、誘電緩和測定を行った。(上下の PS 薄膜の膜厚 15 ~ 25nm) 下部電極上にスピコート法で薄膜を作製し、80 で 12h アニールした単層の P2CS も誘電測定を行った。誘電測定には、Agilent 社製 LCR メーター 4284A と E4980A を用いた。(温度範囲 0 ~ 150、周波数範囲 20Hz ~ 1MHz、昇降温速度 1K/min) また、バルク状態の各試料の T_g を測定するため差走査熱量測定 (DSC、昇降温速度 10K/min) も行った。

< 結果・考察 >

はじめに、誘電緩和実験で測定した電気容量実部の変化から、ガラス転移温度 T_g を導出した。

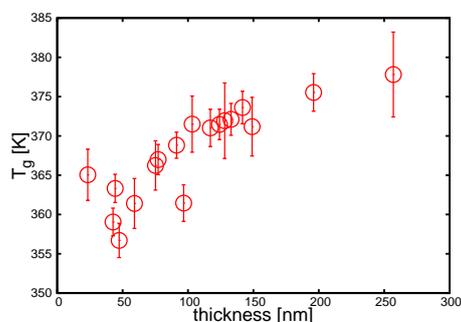


Fig.2 The dependence of T_g of PS/P2CS/PS stacked thin films on thickness of P2CS layer.

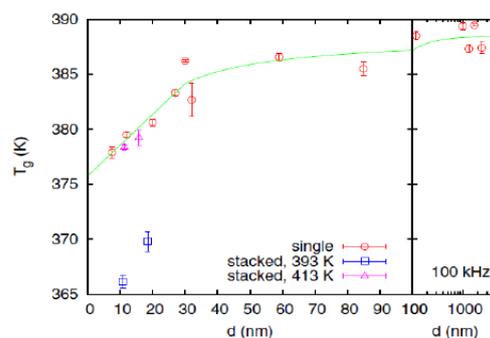


Fig.1 Thickness dependence of T_g for single thin films of P2CS and P2CS stacked thin films annealed at 393K and 413K, respectively. [1]

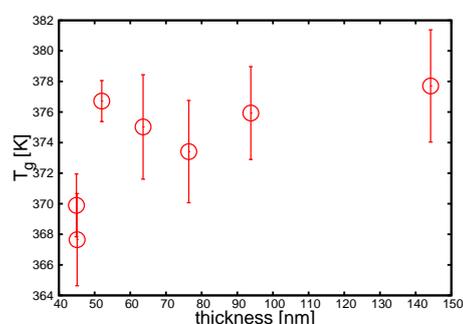


Fig.3 The dependence of T_g of single P2CS thin film on thickness.

PS/P2CS/PS 積層試料の中央の P2CS の膜厚を小さくしていくと積層試料の T_g が低下していく様子が確認できた。(Fig.2) この膜厚変化に伴う T_g の低下は、P2CS 単層薄膜の誘電緩和実験で報告されている T_g の低下と一致している。[1] P2CS 単層薄膜の T_g の変化と積層薄膜の結果を比較してみると、積層薄膜のほうが T_g の減少幅が大きく、P2CS 膜厚が同じ時の T_g はより小さいことがわかる。

次に、誘電損失の温度分散を見てみると、どれも大きく 1 つのピークを持ち、中央の P2CS の膜厚が小さくなるとピーク温度 T_α がわずかに低下していくのが確認できた。 T_α が低温側にシフトしたということは、 α 過程が速い運動性を持つようになったということで、 α 過程が活発であると言える。ガラス転移とは実験的に、 α 過程が凍結してしまうことなので、 α 過程が活発であれば T_g も低下する。この結果は、電気容量実部から得られた T_g の低下と一致する。次に、誘電損失の周波数分散を見てみる。どの試料も低周波側にピークを持ち、中央の膜厚が小さいものほどピーク周波数 f_{max} は大きく、ピークが広がりを持つようになった。

誘電損失の周波数分散を、各層に Havriliak-Negami 方程式 (式 1) を適用した、積層モデルの式で fitting した。

$$\epsilon^* = \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

fitting から求めた各温度のピーク周波数 f_{max} と、電気容量実部から求めた $T_g(\tau = (2\pi f_{max})^{-1} = 10^3 \text{sec})$ を Arrhenius plot に表すと、式 (2) で表される Vogel-Fulcher-Tammann(VFT) 式によく従うが確認できた。(Fig.4)

$$f(T) = f_0 \exp\left(-\frac{U}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

さらに、Arrhenius plot から $T_g(\tau = 10^3 \text{sec})$ での傾きを、fragility index m として導出すると、中央の P2CS の膜厚が小さくなると、fragility index m も低下していく傾向が見られた。(式 3)[2]

$$m = \left[\frac{d(\log_{10}\tau)}{d(1/T)} \right]_{T=T_g} \quad (3)$$

以上の結果から、PS/P2CS/PS 積層薄膜において中央の P2CS の膜厚を小さくすると、 α 過程が活発になり、ガラス転移温度 T_g が低下することが確認できた。これには積層間の界面が強く影響を与えていると考えられる。また、中央の P2CS の膜厚が小さくなると、より strong なガラスに変化していくことがわかった。(Fig.5)

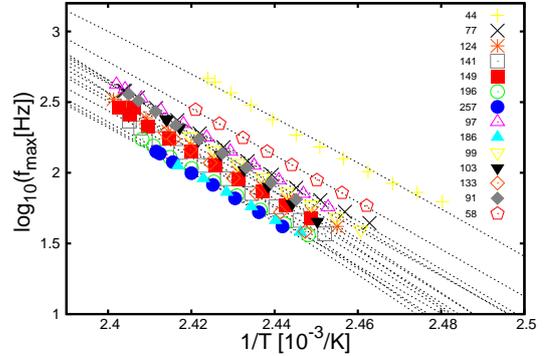


Fig.4 Dispersion map for the α -process of PS/P2CS/PS stacked thin films.

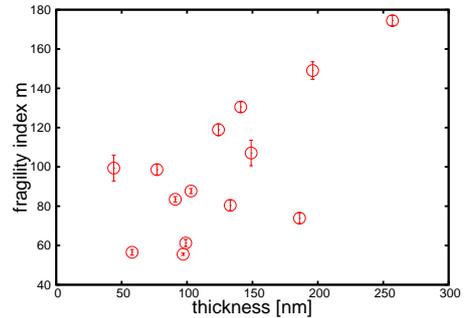


Fig.5 The dependence of fragility index m on thickness of P2CS for PS/P2CS/PS stacked thin films.

[1] K. Fukao, Y. Oda, K. Nakamura, and D. Tahara, Eur. Phys. J. Topics **189**, 165-171 (2010)

[2] K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, and D. Tahara, Phys. Rev. E **84**, 041808(2011)