

PMMA 積層薄膜におけるダイナミクスのアニール効果

立命館大院理工 ○ 大江恵未¹・鈴木康平¹・深尾浩次¹・貞包浩一朗²・山田悟史³

< 緒言 >

高分子を始めとする非晶性物質の液体を高温から冷却すると、 α 過程と呼ばれる高分子鎖のセグメント運動の凍結により、液体状態のランダムな構造を保ったまま流動性を失ったガラス状態になることが知られている。ガラス転移の詳しいメカニズムは未だわかっておらず、様々な研究が行われている。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 が変化することが報告されており、この原因として、薄膜の表面効果や積層の界面効果などが考えられている。今回はそのうちの界面効果に着目し、積層薄膜の T_g 以上でのアニール過程における、界面効果によるダイナミクスの変化を調べるため、PMMA 積層薄膜の誘電緩和測定と中性子反射率測定を行った。

< 実験 >

・誘電緩和測定: 試料として、PMMA($M_w = 5.4 \times 10^5$) を用いる。PMMA 薄膜はそのトルエン溶液よりスピンコート法を用いて作成した。スライドガラスに下部電極として金属を蒸着させ、その上に水面展開法を用いて PMMA 薄膜を 20 層積層し、再び上部電極として金属を蒸着し、コンデンサーを作成した。誘電測定は Agilent 社の LCR メーター 4284A を用いて温度範囲 $0 \sim 145$ 、周波数範囲 20Hz \sim 1MHz の条件で行った。

・中性子反射率測定: 試料として、すべての水素が重水素化された d-PMMA($M_w = 7,630$, $M_w = 263,000$) と重水素化されていない h-PMMA($M_w = 323,000$) の 3 種を用いた。ガラス基板の上に d-PMMA、h-PMMA の順で薄膜を積層し、d-PMMA と h-PMMA の 2 層積層膜を作製した。このとき、d-PMMA 層は 2 種の d-PMMA のブレンドを用い、その比率を変えたものを複数作成した。中性子反射率測定は、J-Parc BL-16 (SOFIA) において行った。136 での等温アニール下で、反射率測定を行った。反射率の波数ベクトル q 依存性より、各層の膜厚や表面、界面の粗さ (roughness) の時間発展について調べた。

< 結果・考察 >

・誘電緩和測定

誘電緩和測定で得られた誘電損失の温度分散プロファイルでは、高温側と低温側に 2 つのピークが観測された。これらのピークは、高温側は α 過程、低温側は β 過程によるものであることが知られており、それぞれのピーク位置はアニール時間の経過とともに変化する。ここで、温度分散測定で得られる α 過程のピーク温度と周波数の関係を Fig.1 に示した。Fig.1 の縦軸は α 過程の緩和率と見なすことができ、緩和率を同じ温度で比較すると、アニールとともに、 α 過程の緩和率が下がっていることから、アニールによって α 過程の分子運動性が低下することがわかった。

・中性子反射率測定

中性子反射率測定により得られた積層薄膜の界面の粗さはアニールとともに上昇することが確認できた。こ

のことは、アニールによる積層薄膜界面での分子鎖の相互拡散が α 過程のダイナミクスの変化の原因の一つであることを意味する。これまでの測定で、アニール時間の経過とともに、d-PMMA 層の膜厚は増加し、h-PMMA 層の膜厚は減少することが観測されていた [1]。今回の測定では、逆の結果、すなわち、d-PMMA の膜厚が減少し、h-PMMA の膜厚が増加する結果も、d-PMMA のブレンド比によっては観測された。DSC で評価した T_g の値との比較より、h-PMMA の T_g と d-PMMA(ブレンド) の T_g の比に対応して、d-PMMA と h-PMMA のアニール時間依存性が変化することが確認できた。詳細については、当日議論したい。

[参考文献] [1] T.Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K.Fukao, N.L.Yamada, J.Chem.Phys. 146, 203305 (2017).

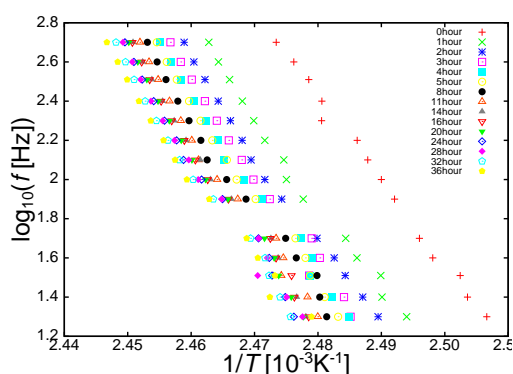


Fig.1 The Arrhenius plot of peak temperature of α -process, T_α , of stacked PMMA films

Annealing effect on the dynamics in stacked PMMA thin films

Megumi OOE¹, Kohei SUZUKI¹, Koji FUKAO¹, Koichiro SADAKANE², Norifumi L. YAMADA³

(¹Grad. Sch. of Sci. and Eng., Ritsumeikan Univ., Kusatsu, 525-8577, Japan, ²Fac. of Life & Medical Sci., Doshisha Univ., ³NSD, IMF, High Energy Acceleration Research Org., Tokai, Naka 319-1106, Japan)

²Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp