

高分子単層および積層薄膜におけるヘテロなダイナミクス

立命館大理工 深尾浩次・高木寛和・中村健二・田原大輔

[緒言] 高分子薄膜では膜厚の低下とともにガラス転移温度がバルクの値から変化することが多くの場合に観測されている。また、それに伴ってガラス転移を担うダイナミクスもバルクからのずれが観測される。これら薄膜で観測される現象の起源の一つとして、表面・界面でのダイナミクスがバルクのダイナミクスとは異なっていることが考えられている。このように、高分子薄膜内には表面・界面からの距離に応じて変化するダイナミクス、すなわち、不均一なダイナミクスが存在し、それが薄膜全体のダイナミクスおよびガラス転移を決定しているといえる。このことを逆に考えると、表面・界面でのダイナミクスを制御することが可能であれば、高分子薄膜のガラス転移温度およびそのダイナミクスの制御が可能となる。このような視点に立って、私たちは、最近、高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを示差走査熱量測定および誘電緩和測定により調べている。その結果について、以下で議論したい。

[実験] 測定に用いた高分子は PS, P2CS, PMMA であり、それぞれ $M_w=3.3\times 10^5$, $M_w/M_n=2.2$; $M_w=2.8\times 10^5$; $M_w=4.9\times 10^5$, $M_w/M_n=4.1$ である。これらの高分子から、様々な膜厚の単一高分子薄膜および積層高分子薄膜を作製した。薄膜は種々の濃度のトルエン溶液よりスピコート法を用いて作製し、積層試料の場合は水面上に展開した後、掬い上げて必要な毎数分スタックさせた。誘電緩和測定では積層数 10 層、DSC 測定では単層膜厚に応じて、73-400 層スタックさせた試料を用いた。DSC 測定は TA 社製の Q200、誘電緩和測定にはアジレント社製の LCR メータ 4284A を用いた。

[結果・考察]

DSC 測定には、1 枚の膜厚が 13nm から 70nm の高分子積層薄膜を準備した。なお、DSC 測定では、1mg 程度の試料が必要であるため、13nm の積層薄膜では 400 層積層させた試料を用いている。図 1(a) は as-stacked の試料に対する測定結果であり、10 K/min の昇温過程での全熱流束の温度依存性を示している。この図より、1 枚の膜厚が 13nm の積層薄膜のガラス転移温度は 350 K であるが、膜厚の上昇とともに、ガラス転移温度が上昇し、バルクの値に近づくことがわかる。つまり、as-stacked の積層高分子薄膜では、単一高分子薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性と類似の依存性が存在するといえる。それに対して、図 1(b) には 523 K で 10 時間アニールした後の結果が示されており、ガラス転移に伴う熱的異常が生じる温度域は膜

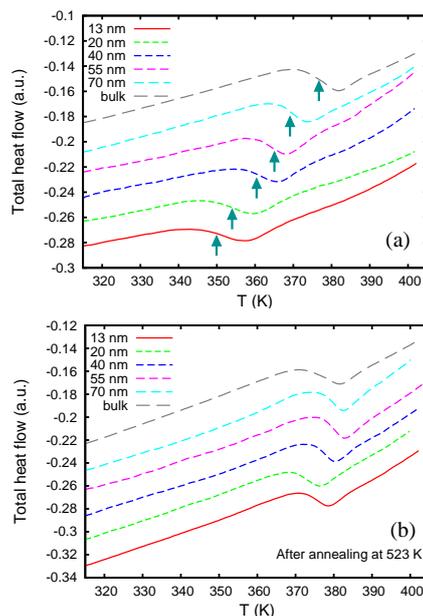


FIG. 1: Temperature dependence of the total heat flow for stacked PS thin films with various single layer thicknesses, from 13 nm to that of the bulk value, during the heating process at a rate of 10 K/min. (a) As-stacked thin PS films, and (b) after annealing at 523 K for 12 h. Each curve is shifted slightly along the vertical axis for ease of comparison.

Heterogeneous dynamics of single and stacked thin polymer films

Koji Fukao, Hirokazu Takaki, Kenji Nakamura, Daisuke Tahara (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan)

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

Key Word: heterogeneous dynamics / thin polymer films / stacked thin polymer films / glass transition / aging dynamics

Abstract: The glass transition and aging dynamics of single and stacked thin films of polystyrene (PS) and poly(2-chlorostyrene) (P2CS) were investigated using differential scanning calorimetry and dielectric relaxation spectroscopy. The glass transition temperature T_g of as-stacked thin films of PS has a strong depression from that of the bulk samples. However, after annealing at high temperatures above T_g , the stacked thin films exhibit glass transition at a temperature almost equal to the T_g of the bulk system. The dynamics of the α -process of stacked P2CS thin films show a time evolution from single thin film-like dynamics to bulk-like dynamics during the isothermal annealing process. The relaxation rate of the α -process becomes smaller with increase in the annealing time. The time scale for the evolution of the α -dynamics during the annealing process is very long compared with that for the reptation dynamics. At the same time, the temperature dependence of the relaxation time for the α -process changes from Arrhenius-like to Vogel-Fulcher-Tammann dependence with increase of the annealing time.

厚に関わらず、バルクと同様であることがわかる。すなわち、アニールにより、バルクのガラス転移挙動へ移行したといえる。この実験結果は何を意味するのだろうか。高分子積層薄膜では、高分子薄膜の上に、さらに、何枚もの薄膜がのっている。それぞれの薄膜はもともとは一枚ずつ作成しているのだから、ある層に属している高分子鎖ははじめの状態ではその層内のみ存在しており、隣接した層には侵入してはいない。つまり、各層間には密度の低下した明確な界面が存在するはずである。ガラス転移温度以上でのアニールにより、この界面でのコントラストが徐々に低下し、最終的に完全に消えて、高分子積層薄膜の全膜厚に対応したバルクな膜になると考えられる。以上より、高分子積層薄膜では、界面の相互作用をコントロールすることにより、ガラス転移温度の低下量がコントロールできる可能性を示唆している。

次に、高分子積層薄膜をガラス転移温度以上でアニールした際の α 過程のダイナミクスの変化を詳しく調べるために、425 K での等温アニール過程での様々なアニール時間に対する α 過程の緩和率の Arrhenius プロットを図 2 に示す。また、ガラス転移温度 T_g で α 過程の緩和率が $1/2\pi\tau_g$ であるとして、点 $(1/T_g, \log_{10}(1/2\pi\tau_g))$ を同じグラフにプロットしている。ただし、 $\tau_g = 10^3$ 秒としている。等温アニール過程の途中で、10 時間ごとに、273 K と 425 K 間の降温・昇温過程を 2 回挟んでおり、この間に広い温度範囲での誘電緩和とスペクトルの周波数分散測定を行っている。この 2 回の測定では、ほぼ同一の測定結果が得られることを確認しており、等温アニール過程での効果に比べて、途中に挟んだ降温・昇温過程のアニール効果は無視できる。したがって、等温アニール過程での実際の積算時間がそのままアニール時間と見なせる。

図 2 より、P2CS 単層薄膜の α 過程の緩和率の温度依存性は VFT 則 $f_\alpha = f_{\alpha,0} \exp(-U/(T-T_0))$ に従っており、また、一定の温度では、膜厚が小さいほど、緩和率は大きいことがわかる。それに対して、as-stacked の P2CS 積層薄膜では、図のプロットでほぼ直線的であり、Arrhenius 則が十分に近似になっている。しかし、アニール時間とともに、 α 過程の緩和率が減少し、VFT 則に近づいて行くことがわかる。この緩和率の温度依存性のアニール時間による変化を定量的に調べるために、 $m = [d \log_{10} \tau_\alpha(T)/d(T/T_g)]_{T=T_g}$ で定義される fragility 指数を評価したところ、アニール時間の経過とともに、fragility 指数は 50 から 120 へと増加することがわかった。すなわち、P2CS 積層薄膜でのダイナミクスは等温アニール過程において、strong に近い状態から、より fragile な状態へと変化することがわかる。したがって、アニール条件をコントロールすることにより、fragility の異なるガラス状態を得ることが可能であるといえる。

以上の結果から、高分子積層薄膜において、アニールにより、薄膜間界面の相互作用をコントロールすることにより、ガラス転移温度および α 過程のダイナミクスをかなりの範囲に渡って変化させることが可能であることがわかった。

ここまでは、PS および P2CS に対する結果であるが、現在、PMMA 積層薄膜に対して、類似の測定を行っている。PMMA では、誘電緩和のシグナルとして、 α 過程よりは、むしろ β 過程が強く現れることが知られている。このような系で界面相互作用の変化により、ダイナミクスがどのように変化するのは大いに興味をもたれるところである。間に合うようであれば、当日の発表では、その結果についても合わせて議論したいと考えている。

[参考文献]

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

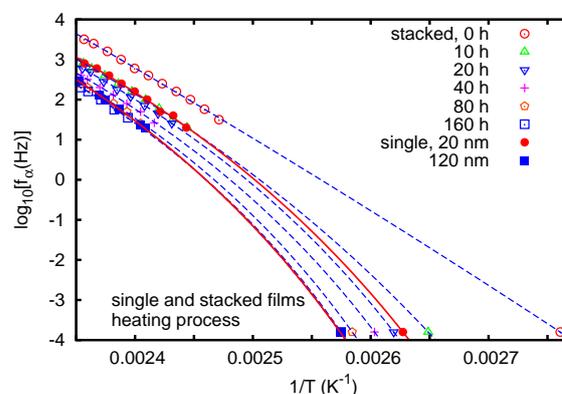


FIG. 2: Dispersion map for the α -process of both single thin films and stacked thin films of P2CS. For stacked thin films of 18 nm thick P2CS layers, the temperature dependence of f_α at various annealing times $t_a=0$ to 160 h are plotted. The results for single thin films with thicknesses of 20 and 120 nm are also plotted.