

Cellulose Acetate 薄膜の誘電緩和

立命館大学院理工 山田広海・深尾浩次

< 諸言 >

CelluloseAcetate とは Cellulose から生成される合成樹脂で、グルコースの側鎖にヒドロキシ基とアセチル基を有する物質である。Cellulose は汎用有機溶媒に溶けないが、CelluloseAcetate はアセトンや水に溶けるという性質を持つ。この原因は側鎖が関係しており Cellulose の場合、側鎖のヒドロキシ基同士が強く結合しているため有機溶媒に溶けないと考えられる。CelluloseAcetate の側鎖の誘電緩和測定の研究は多く行われてきたが、先行研究によると主鎖の運動は伝導性に覆い被さり観測することができない。本研究ではヒドロキシ基の割合が異なることで側鎖の運動性がどう変化するかを試料の膜厚を変えながら調べた。また、主鎖の運動はガラス転移に起因しているので可塑剤を入れることで CelluloseAcetate の主鎖の運動の変化の観測を目的とし実験を行った。

< 実験 >

試料には可塑剤である Diethyl phthalate(DEP) を含み、側鎖のヒドロキシ基の割合の異なる 3 種類の CelluloseAcetate を用いて (DS2.45、2.08、1.83) 溶媒には水とアセトンを使用して溶液を作成した。スライドガラスに厚さ 40nm の Al を蒸着し下部電極を作成し、その上にスピンコート法で薄膜を生成し真空中 80 12 時間アニールした。その後、上に上部電極として Al を 40nm 蒸着し、コンデンサを作成した。溶液の濃度、スピンコートの回転速度を変えることで薄膜の膜厚を調節した。上記の方法で作成したコンデンサを用いて誘電緩和測定を行った。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 $-70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、周波数範囲 20Hz \sim 1MHz、昇降温速度 1K/min)

< 結果 >

今回は、DEP 分率 20%、DS が 2.45 の試料についての結果を示す。誘電緩和測定の結果から誘電率虚部 (ϵ'') を導き出し、誘電率虚部の温度依存性を異なる膜厚で比較した。(図 1) 結果より緩和が二つ確認でき、次式で fitting を行いピークの広がりを見た。(図 2)

$$\epsilon''(T) = \sum_j \frac{\epsilon''_{max,j}}{1 + \left(\frac{T - T_{max,j}}{\Delta T_j}\right)^2}$$

ϵ''_{max} : ピークの誘電率,

T_{max} : ピークの温度,

ΔT : ピークの広がり

j: 緩和過程の番号

高温に見える緩和はピークが見えておらず、250K あたりに見える緩和に注目すると膜厚が薄くなるに連れ、ピークの広がりが大きくなっていることが分かる。(ここではこの緩和を β^* とする) 先行研究では CelluloseAcetate の rich 相の β 緩和と DEP の rich 相の α 緩和が重なって現れていると書かれている。分子運動性が膜厚に依存性を持つのは α の緩和の特徴であり、薄膜の基板との相互作用が原因の一つと考えられる。本実験結果の膜厚が薄くなるに連れ β^* が高温側に広がっているのは、CelluloseAcetate の rich 相の β 緩和と DEP の rich 相の α 緩和が重なっており、DEP の rich 相の α 緩和が膜厚の低下に伴い運動性が低下し高温側にシフトしていると考え、先行研究の結果と一致する。

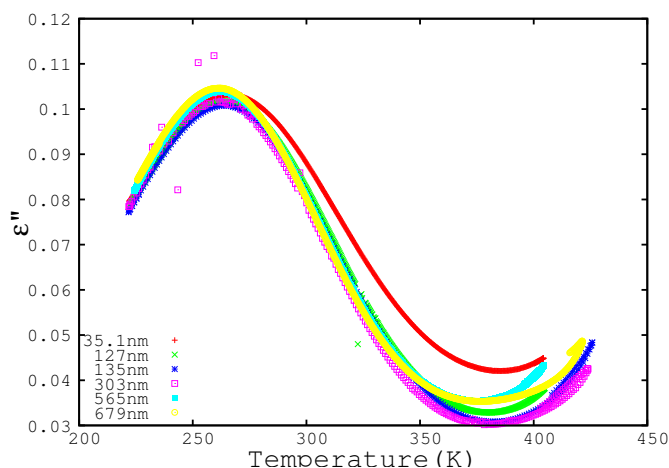


図 1 DS2.45, 20%DEP, 1kHz の温度分散の結果

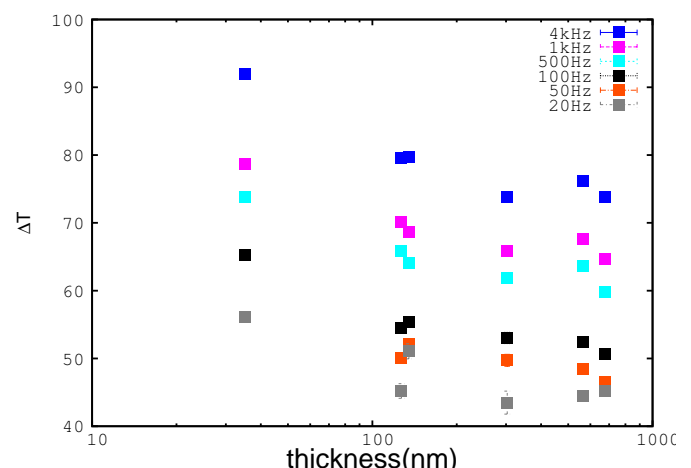


図 2 縦軸：温度分散におけるピークの広がり。横軸：膜厚