

# 高分子薄膜ガラスの異常物性と不均一性

(京都大学化学研究所) 金谷利治

## 【はじめに】

高分子薄膜がバルク状態とは非常に異なる物性を示すことはよく知られている。また、現実的な問題として表面コーティング、接着、表面摩擦など高分子薄膜に関わる重要な問題も多くあることは周知の通りである。このような状況で非晶性高分子薄膜の研究は、最近急激な発展を見せた。大きな発見の一つは Keddie たち[1]が示したポリスチレン (PS) 薄膜の 20-40nm 以下の領域における膜厚減少に伴うガラス転移温度  $T_g$  の低下であろう。さらに、カナダのグループ[2]がフリースタンディング膜でのさらに大きな  $T_g$  低下とある分子量 ( $M \sim 350k$ ) 以上での分子量依存性を示した。 $T_g$  が分子量に依存するということは、分子量が効く程度のグローバルスケールの運動がガラス転移を支配することを意味し、de Gennes のスライディング運動[3]を導いた。九大グループの表面ガラス転移温度に関する精力的な研究[4]はこれら  $T_g$  低下の一因が表面の運動性の高さにあることを明確に示した。我々は、スピコートで作成した PS 薄膜を用い、主に X 線、中性子の反射率測定および非弾性中性子散乱測定で研究を進めた。本発表では、単成分ポリスチレン薄膜のガラス転移とダイナミクスの問題に焦点を絞り、ガラス転移の問題に加え、高分子薄膜の安定性と局所ダイナミクスの問題にも着目し、不均一性をキーワードにして議論を進めたい。また、ガラス物質の未解決問題として有名なボゾンピークの問題についても、非弾性中性子散乱測定の結果を基に議論をしたいと考える。

## 【結果と考察】

1993 年に 20-40nm 以下の PS 薄膜ではガラス状態で熱膨張係数が負になることが報告された。我々はこれはガラス状態におけるアニールによる構造緩和のためであると考えた。実際、ガラス転移温度よりも十分に高い温度 (約  $50^\circ\text{C}$  上) で 2 時間程度アニールすると負の膨張係数は消失した[5]。すなわち、スピコートで作成した薄膜はかなりの不安定構造にあることが分かる。さらに、その膜をガラス転移温度より  $50^\circ\text{C}$  上の温度で長時間アニールすると、不思議な

ことに非常に長時間 (数十時間) をかけて膜厚が減少した (図 1)。その現象は、より薄い膜の方が顕著であった。すなわち、薄膜にはガラス転移温度以上において非常に遅い緩和現象が存在し、それが薄膜の不安定性の原因の一つとなっている。さらに、興味深いことは  $T_g$  より  $50^\circ\text{C}$  以上高い温度で十分にアニールした薄膜を室温に戻すと通常熱収縮により膜厚は

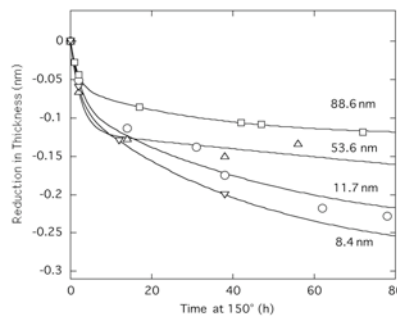


Fig. 1. Reduction in thickness as a function of annealing time at  $150^\circ\text{C}$

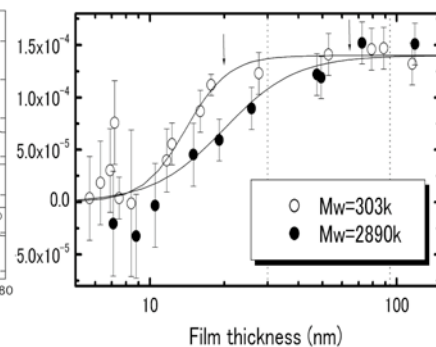


Fig. 2. Thickness dependence of thermal expansivity in glassy state

ことに非常に長時間 (数十時間) をかけて膜厚が減少した (図 1)。その現象は、より薄い膜の方が顕著であった。すなわち、薄膜にはガラス転移温度以上において非常に遅い緩和現象が存在し、それが薄膜の不安定性の原因の一つとなっている。さらに、興味深いことは  $T_g$  より  $50^\circ\text{C}$  以上高い温度で十分にアニールした薄膜を室温に戻すと通常熱収縮により膜厚は

減少するが、さらに数日室温で放置すると、膜厚の増大が見られ、また負の膨張係数を示すようになる[5]。詳細を述べる余裕はないが、これは薄膜がいわゆる非緩和構造の緩和現象だけでなく、基盤上での縦膨張と横膨張の異方的な振る舞いにより支配されているためと考えられる。ここで注意すべきことは、これら遅い緩和現象は、「遅すぎる」ため通常測定時間範囲のガラス転移温度や熱膨張係数には影響を及ぼさないことである。その意味で、通常のアニール後のガラス状態での熱膨張係数の膜厚依存性を図2に示す。負の膨張係数は観察されないが、膜厚が減少すると熱膨張係数が減少した。この原因を明らかにするため、非弾性散乱中性子により運動性を調べ、平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の膜厚依存性を評価した[6, 7]。その結果、40nm以下程度の膜厚から平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ は減少を始め、運動性の低下が示された。さらに、同時に動的な不均一性の増大が起こり[8]、その原因は基盤近傍に存在する硬い配向界面層のためであることが明らかとなった[9]。

上述のように膜厚の減少に伴い異常な物性を示す。この異常物性と低エネルギー励起の関係を調べた。図3にバルク、100nm、40nmの薄膜の振動状態密度 $G(\omega)$ を周波数 $\omega$ の自乗で割ったものを示す。膜厚の減少に従い、状態密度の減少が観測された。しかし、約1.5 meVに観察されるボソンピーク周波数の位置は変化しなかった。この結果は、ボソンピークの励起を司るサイトが存在し、薄膜の膜厚現象に伴いそのサイトの状態はあまり変化しないが、サイトの個数が減少するためと考えられる[7]。これまでのボソンピークの研究よりボソンピークの励起を司るサイトは空隙の多いサイト（疎なサイト）と考えられる。薄膜化により、基板界面近傍の硬い配向界面層の分率が増大し、そのような界面層は密度が高く空隙の多いサイト（疎なサイト）の分率が少ないため、結果としてボソンピークの強度が減少したものと考えられる。言い換えれば、ボソンピークの起源が空隙の多いサイト（疎なサイト）での局所励起であることを指示した結果であると言える。

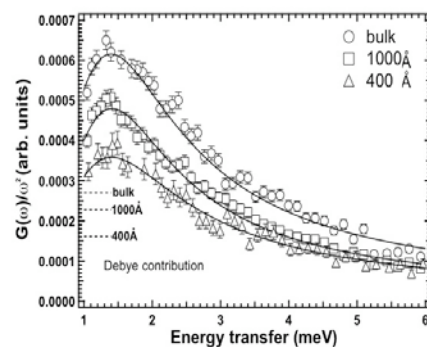


Fig.3. Density of vibrational states  $G(\omega)/\omega^2$  of polystyrene for bulk, 100 nm and 40 nm films.

## 【参考文献】

- [1] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory, *Faraday. Discuss.* **98**, 219 (1994).
- [2] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2002 (1996).
- [3] P. G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E* **2**, 201 (2000).
- [4] T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara, *Polymer*, **39**, 4665 (1998).
- [5] T. Miyazaki, K. Nishida, T. Kanaya, *PRE*, **69**, 022801 (2004)
- [6] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, K. Shibata, *PRL*, **95**, 05610 (2005)
- [7] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, K. Shibata, *PRE*, **74**, 021801 (2006)
- [8] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, J. Taylor, S. Levett, B. Gabrys, *Eur Phys. J. E*, **24**, 55 (2007)
- [9] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, K. Shibata, *PRE*, **77**, 032801 (2008)