

高分子薄膜の不均一性とガラス転移

(明朝体 12 ポイント) (京都大学化学研究所) 金谷利治、井上倫太郎、西田幸次

【はじめに】 (← 明朝体 11 ポイント、ボールド)

最近のナノテクノロジーの進展は凄まじく、これまでは考えることのできなかつたような小さな高性能デバイスが次々に作り出される。これに伴い、表面コーティングや表面修飾のためにより薄い高分子膜への要求も強くなってきている。そのため、ここ 10~15 年程度の間 X 線・中性子反射率、エリプソメトリー、原子間力顕微鏡 (AFM)、誘電分散測定等により高分子薄膜の研究が盛んに行われて、異常な物性が報告されている。例えば、膜厚が数十 nm 以下になると膜厚低下によりガラス転移温度や熱膨張係数が減少することや、非常に大きなアニール効果や遅い緩和過程が存在することなどが分かってきた。ここでは、これら高分子薄膜の異常な物性の原因について X 線・中性子反射率や非弾性中性子散乱を用いて調べた結果について報告する [1]。

【結果と考察】

高分子薄膜における大きな話題の一つは、膜厚減少に伴うガラス転移温度 T_g の低下である。これは、表面層の易動度が高いために引きこざれると考えられている。負の熱膨張係数も高分子薄膜の異常物性の一つである。これについて、高分子薄膜の膜厚についてのアニール効果を調べたところ、アニール不足による構造緩和が大きな役割を担っていることが明らかになったが、十分にアニールしても膨張係数が膜厚と共に減少した。現状で、基板界面に近傍に存在する動きにくい層がその原因であると考えられている。また、動的な観点から平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ を調べると、膜厚低下に従い $\langle u^2 \rangle$ は減少し、基板界面近傍の動きにくい層が予想された。これらの結果は基板上の高分子薄膜は化学的に一成分であっても擬似的な階層構造を形成していることを示唆するものである。

動的な観点から、非ガウスパラメーターを用いて薄膜の不均一性を調べたところ、薄膜の疑似階層構造に起因すると考えられる非ガウスパラメーターの増加が観測され、その解析より基板界面に存在する動きにくい層の厚さが 11nm であると見積もられた。最近、重水素化ポリスチレンと軽水素化ポリスチレンの交互多層薄膜を作成し、中性子反射率法を用いて各層 (~20nm) のそれぞれの T_g が測定された。その結果、膜全体としてはバルクと同じガラス転移温度を示しても、表面層の T_g は低く基板界面層の T_g は高いことが明らかになり、高分子薄膜の疑似多層構造が直接明らかになりつつある。

高分子薄膜の T_g 膜厚依存性についてはさらに奇妙な現象がある。反射率測定等で膜厚の温度変化より T_g を求めると、先に述べたように膜厚低下と共に T_g は減少する。一方、平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性より T_g を評価すると、全く反対に膜厚低下により T_g が上昇した。これを説明するためには、基板の存在による分子の運動の自由度の低下とガラス転移近傍における協同運動領域 (CRR) の増大が薄膜による拘束効果により抑えられることを考えなければならない。ただ薄膜の物性に CRR の拘束効果が効くかどうかはまだ議論の余地がある。

[1] Kanaya T, Inoue R, et al., *J. Phys. Soc. Jan.* 78, 041004 (2009).