

異種固体界面における高分子鎖の凝集状態と運動性

(¹九大院工、²産総研) 藤井義久¹、森田裕史²、田中敬二^{1,*}

【はじめに】

近年のナノテクノロジーの発展に伴い、高分子薄膜は様々な分野で使用されている。最も一般的な高分子薄膜の調製法はスピんキャスト法である。同手法では、回転させた基板上に高分子溶液を数滴落とすだけで、厚さ数ナノメートルから数百ナノメートルの高分子膜を作製可能で、簡便、迅速、安価な膜調製法として、学術分野はもちろん、フォトレジストや有機デバイスの作成まで工業的にも広く採用されている。これら薄膜の熱安定性は基板界面における高分子の構造および分子運動性と密接に関連していることは間違いないが、その実験的評価は極めて困難である。本研究では、和周波発生(SFG)分光測定に基づき、基板界面における高分子の局所コンフォメーションとその温度依存性について検討した。

【結果と考察】

試料として、数平均分子量 54.5k の単分散ポリスチレン(PS)を用いた。石英プリズム上に溶媒キャスト法により膜を作製し、石英基板で挟み込むことで、(PS/石英)界面を形成した。その後、真空下で 24 h、393 K で熱処理を施した。また、石英プリズムおよび石英基板上にスピんキャスト法を用い PS 膜を調製した後、真空下で 393 K で加熱し、膜を融着させた。この場合も、PS は石英界面に挟まれている。その後、真空下で 423 K で熱処理を施した。石英界面における PS の局所コンフォメーションは、SFG 分光測定を用い評価した。測定条件は ssp(SFG 光:s、可視光:s、赤外光:p)とした。

Fig. 1(a)は溶媒キャスト法により調製した PS の SFG スペクトルである。2848、2872、2904、2927 および 2964 cm^{-1} に CH 伸縮振動由来のピークが観測された。一般的にフェニル基由来のピークは 3000~3100 cm^{-1} 付近に観測されるが、ここでの SFG 測定では観測されなかった。したがって、フェニル基は配向していない。

Fig. 1(b)はスピんキャスト法により作製した PS の SFG スペクトルである。スピんキャスト膜では 3024、3036、3057、3069、3084 cm^{-1} にフェニル基由来のピークが観測された。Fig. 1(b)に示したスペクトルは PS 膜表面をラビング処理した場合のスペクトル¹⁾と良く対応している。スピんキャスト法で調製した膜は、溶媒キャスト法の場合と比較して、分子鎖が面内で配向しやすい。この結果は、散逸分子動力学法を用いたスピんキャスト法のシミュレーション結果とも良く対応している。

バルク中における分子鎖は 393 K で 24 h 熱処理を施すことにより緩和する。しかしながら、基板界面における PS のガラス転移温度(T_g)が内部(バルク)の T_g である 393 K より高ければ、界面近傍に存在する分子鎖は緩和できない。このため、界面数原子層では面内配向した分子鎖が緩和できず、配向したフェニル基由来のピークが観測された。スピんキャスト膜に、さらに高温の 423、453 K で熱処理を施しても、フェニル基由来のピークは消失しなかった。この結果は、453 K では界面におけるフェニル基の配向状態が変化していないことを意味している。したがって、最界面における PS の T_g は 453 K より高いと結論でき、分子鎖熱運動性が界面では抑制されることとよく対応した²⁾。

溶媒キャスト法およびスピんキャスト法における固体界面での局所コンフォメーションの詳細は当日報告する。

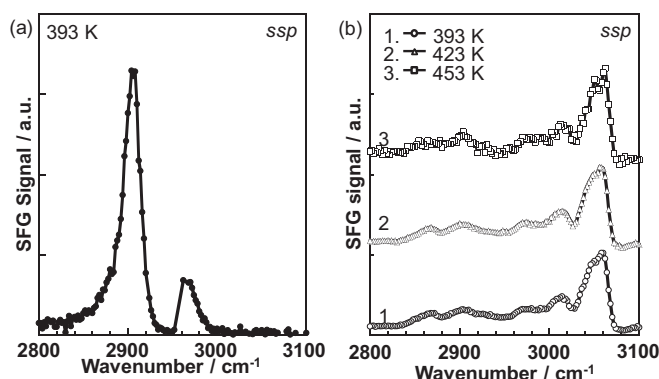


Fig. 2 SFG spectra with ssp polarization combination for PS films prepared by solvent-cast and spin-coating methods.

【参考文献】

- (1) M. Oh-e, S. Hong and Y. R. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 784 (2002).
- (2) K. Tanaka, Y. Tateishi, Y. Okada, T. Nagamura, M. Doi and H. Morita, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4547 (2009).