

# ガラス形成物質における非平衡緩和機構の解明

立命館大学理工学部・教授 深尾 浩次

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究の初期目標は「ソフトマターの非平衡構造とダイナミクスの解明を目指し、高分子ガラスやコロイド系における非平衡緩和過程の機構を明らかにする」ことであった。非平衡緩和過程で見られるエイジング機構を明らかにするとともに、非平衡状態での揺らぎと応答の関係である揺動散逸関係の破れを周波数応答とノイズスペクトルの測定により調べる。このような測定を通して、非平衡状態を記述する様々な理論的なモデルのソフトマターのガラス非平衡状態への適用可能性を明らかにし、ソフトマター非平衡状態の理解を深める。

この目標を達成するための、実際の研究推進は以下のとおりである。高分子ガラスのエイジングダイナミクスを電気容量測定により調べ、超薄膜でのエイジング過程において、誘電率の異常性を見出し、その起源を明らかにした。また、高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを誘電測定により調べ、アニール条件に応じて、超薄膜でのガラス転移挙動からバルク的なガラス転移挙動まで変化することが明らかとなった。

## 2. 研究成果

### 2-1: 高分子超薄膜のエイジング過程における誘電率の異常性<sup>1,2)</sup>

薄膜におけるガラス転移温度の低下には、 $\alpha$ 過程のダイナミクスが薄膜で速くなることに関係すると考えられ、エイジングダイナミクスもまた、膜厚に依存すると期待されている。本研究ではエイジングダイナミクスの詳細を明らかにするため、ポリ2-クロロスチレン (P2CS) 超薄膜のエイジングダイナミクスを誘電緩和測定を用いて観測した。

測定は、(1)ガラス転移温度以上の425Kまで温度を上げてそれまでの熱履歴を消去したのち、1K/minの降温速度でエイジング温度  $T_a$  まで降温し、等温エイジングを行う、(2)425K から273K まで 1K/min で降温させる、2つの手順で行った。

図1に膜厚  $d=22\text{nm}$ ,  $9.0\text{nm}$ ,  $3.7\text{nm}$  のP2CS 薄膜の誘電率虚部  $\epsilon''$  の、参照値  $\epsilon''_{\text{ref}}$  からの変化  $\epsilon'' - \epsilon''_{\text{ref}}$  のエイジング時間  $t_w$  依存性を示す。エイジング温度は、(a)  $T_a=348\text{K}$ 、(b)  $T_a=310\text{K}$  である。  $T_a=348\text{K}$  においては、 $d=3.7\text{nm}$  を除いて、 $\epsilon''$  は単調減少する。しかし  $T_a=310\text{K}$  では、 $d=3.7\text{nm}$ 、 $9.0\text{nm}$  の薄膜で  $\epsilon''$  は単調増加する。PMMA などでのこれまでの報告では  $\epsilon''$  は等温エイジングにおいて単調に減少するこ

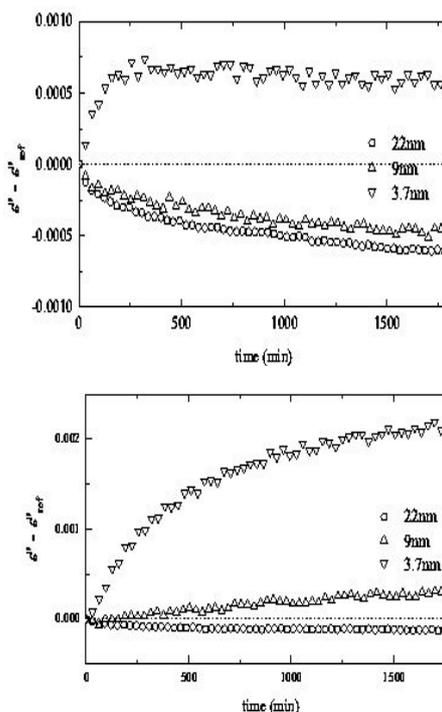


図1. 膜厚 22nm, 9.0nm, 3.7nm の超薄膜における  $\epsilon'' - \epsilon''_{\text{ref}}$  のエイジング時間依存性  $f=200\text{Hz}$ . (上図)  $T_a=348\text{K}$ . (下図)  $T_a=310\text{K}$ .

とが報告されているので、この  $\epsilon''$  の増加は異常な振舞といえる。また、 $T_g=348\text{K}$ ,  $d=3.7\text{nm}$  の薄膜では極大を持つ。これは  $\epsilon''$  の  $t_w$  依存性が膜厚とエイジング温度に依存し、また、競合する2つのタイムスケールがあることを示す。誘電緩和測定によるセグメント運動のダイナミクスを観測によると、 $\alpha$  過程に対応するピーク強度は膜厚が減少すると小さくなる。さらに  $d=3.7\text{nm}$  では  $320\text{K}$  付近に表面、界面に近い liquid-like 層でのセグメント運動の寄与によるもう1つのピーク  $\alpha_1$  過程が見られる。詳細な比較により、超薄膜の等温エイジングにおける  $\epsilon''$  の増加は、 $\alpha_1$  過程と関係していることが明らかとなった。

## 2-2. 積層高分子薄膜でのガラス転移ダイナミクス<sup>3)</sup>

高分子薄膜のガラス転移温度がバルクでの値と比べて、多くの場合に低下することは様々な実験手法により確認されている。しかし、その物理的な起源については高分子鎖の閉じ込め効果、表面界面の効果、基盤との相互作用など種々の要因が考えられ、十分に解明されたとは言いがたい。本研究では、積層高分子薄膜のガラス転移ダイナミクスを測定することにより、高分子層間の相互作用がガラス転移温度のバルクからのずれ（低下）に果たす役割を明らかにし、ガラス転移の膜厚依存性の起源に迫りたい。対象とした系は1. と同様のP2CSであり、この高分子の12nmまたは18nmの超薄膜の10層からなる積層薄膜を水面展開法により作成する。これらの積層薄膜を120°Cまたは140°Cで2時間アニールした試料を作成した。これらの積層薄膜のガラス転移温度を測定し、単層P2CS薄膜でのガラス転移温度の膜厚依存性をプロットしたものが、図2である。積層薄膜に対する膜厚は、積層している超薄膜の1枚あたりの膜厚を用いている。図より明らかなような、積層薄膜のガラス転移温度はバルクのガラス転移温度よりも低くだけでなく、単層での同一の膜厚のものよりも10°C近くも低下していることがわかる。ここで用いた単層高分子薄膜は片面が基板に支持されたものであるため、積層薄膜での高分子層間の相互作用は単層高分子薄膜での界面・表面相互作用の平均よりも弱いため、より大きなガラス転移温度の低下が生じていると考えられる。さらに、アニール温度が上昇すると積層薄膜のガラス転移温度は上昇し、バルクでの値に近づいて行くことが観測された。このことは、積層薄膜で観測されるガラス転移温度の低下は界面相互作用により強くコントロールされていることを示唆している。

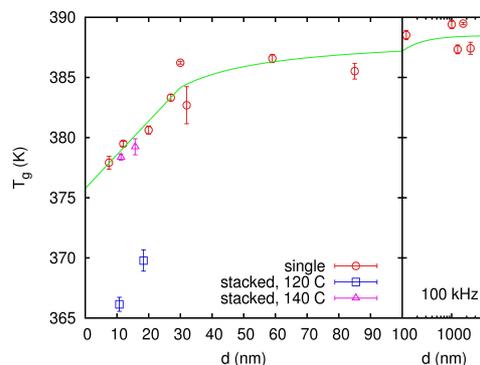


図2: P2CS 単層薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性(○).P2CSの12nmまたは18nmの超薄膜10層から成る積層薄膜のガラス転移温度も同時に示す。□は120°Cで、△は140°Cでそれぞれ2時間アニールした後の結果である。

### <参考文献>

- 1) K. Fukao and D. Tahara, Phys. Rev. E 80, 051802 (2009).
- 2) D. Tahara and K. Fukao, Phys. Rev. E 82, 051801 (2010).
- 3) K. Fukao, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Eur. Phys. J. Special Topics, 189, 165-171 (2010).